

Jacek TYCZKOWSKI¹, Władysław KAMIŃSKI¹

ZASTOSOWANIE MEMBRAN WYTWARZANYCH ZA POMOCĄ PLAZMY

Streszczenie. W pracy omówiono szerokie możliwości, jakie daje technika plazmy niskotemperaturowej (nakładanie oraz modyfikacja plazmowa) w zakresie wytwarzania nowych, bardziej wydajnych i selektywnych membran. Zestawiono również procesy membranowe, w których podjęto próby zastosowania takich membran.

APPLICATIONS OF MEMBRANES FABRICATED BY PLASMA

Summary. In this paper, a review concerning good prospects given by plasma technology (deposition of plasma polymers and plasma modification) for the field of membranes is presented. Various membrane processes, in which plasma prepared membranes can be utilized, are also reviewed.

1. Wstęp

O wydajności i selektywności procesów membranowych decydują między innymi: siła napędowa, materiał, z którego wykonano membranę, jej struktura oraz oddziaływanie fizykochemiczne membrana – faza rozdzielana. Rozwój technik membranowych spowodował, iż na rynku pojawiła się bogata oferta membran wytwarzanych na bazie polimerów, materiałów ceramicznych, proszków metali itp. Różnorodność materiałów pozwala na dobór właściwej membrany, biorąc pod uwagę na przykład żądaną odporność na pH i temperaturę, kompatybilność ze stosowanym rozpuszczalnikiem, obecność odpowiednich grup funkcyjnych. Specyfika procesów membranowych polega na tym, iż do wybranego procesu stosuje się odpowiednio dobraną membranę. Jest to związane z własnościami zarówno powierzchni, jak i

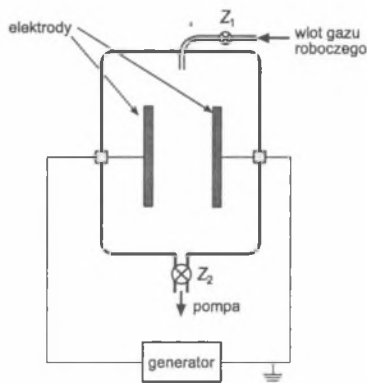
¹ Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczajska 213, 93-005 Łódź, e-mail: jatyczko@wipos.p.lodz.pl

struktury porowatej materiału. Oddziaływanie materiał membrany – rozpuszczalnik – substancje rozpuszczone lub zawieszono rośnie ze zmniejszaniem wielkości porów membrany. Najmniejsze lub pomijalne oddziaływania występują w membranach porowatych, największe z kolei występują w membranach zwartych [1]. Nie tylko jednak struktura i wielkość porów mają znaczenie w procesach membranowych, również powierzchnia membrany i jej kompatybilność z cząsteczkami rozdzielanymi ma istotny wpływ zarówno na selektywność membrany, jak również na zjawiska negatywne towarzyszące procesom membranowym, na przykład fouling.

Szerokie możliwości modyfikacji powierzchni membran, jak też ich struktury dostarcza technika niskotemperaturowej plazmy nierównowagowej.

2. Technika plazmy niskotemperaturowej

Niskotemperaturowa plazma nierównowagowa jest zjonizowanym gazem będącym kwaźnieutralną mieszaniną głównie swobodnych jonów dodatnich, elektronów oraz obojętnych i wzbudzonych cząsteczek. Typowa gęstość tej plazmy wynosi $10^{14} \div 10^{18}$ elektronów/m³, szczególnie istotną jej cechą jest natomiast niejednakowa temperatura elektronów T_e i pozostałych składników T_{gaz} . Na ogół $T_e/T_{gaz} \approx 10 \div 100$, co przy temperaturze elektronów $T_e = 10^4 \div 10^5$ K daje średnio temperaturę równą około 500 K dla jonów i około 300 K dla pozostałych cząsteczek. W takich warunkach możliwe jest więc zapoczątkowanie przez elektrony wielu procesów chemicznych. Powstające w ich wyniku produkty mają jednak temperaturę zbliżoną do pokojowej, co zapewnia ich stabilność.



Rys. 1. Schemat plazmowego reaktora elektrodo-
wego

Fig. 1. Diagram of an electrode plasma reactor

Najczęściej stosowaną metodą wytwarzania plazmy nierównowagowej jest wyładowanie jarzeniowe. Na rys.1 przedstawiono przykład przepływowego reaktora elektrodowego stosowanego do tego celu. Do wstępnie opróżnionej komory reaktora (do około 10^{-3} Pa) dostarczany jest w sposób ciągły gaz roboczy przez zawór dozujący Z_1 . Jednocześnie gaz ten jest wypompowywany w celu zachowania stałego ciśnienia (kilka do kilkuset Pa). Strumień objętości oraz ciśnienie regulowane są odpowiednio zaworami Z_1 i Z_2 . Po ustaleniu się warunków w komorze do elektrod przykładane jest napięcie wywołujące wyładowanie jarzeniowe. Może być to napięcie stałe lub przemiennie w szerokim zakresie częstotliwości (od Hz do MHz).

Przy napięciu z zakresu częstotliwości MHz można również wywołać wyładowanie jarzeniowe bez stosowania elektrod wewnętrznych, używając elektrod zewnętrznych lub cewki indukcyjnej. Do generowania plazmy poprzez wyładowanie jarzeniowe wykorzystuje się także promieniowanie mikrofalowe (mamy wówczas do czynienia z wyładowaniem o częstotliwości GHz) [2,3].

Zastosowanie plazmy nierównowagowej w technologii membran koncentruje się na dwóch podstawowych zagadnieniach. Pierwsze związane jest z wytwarzaniem w plazmie cienkich warstw tzw. polimerów plazmowych, które stanowią "aktywny" materiał membrany lub jeden z jej elementów w przypadku układu kompozytowego. Drugie zagadnienie obejmuje plazmową modyfikację membran wykonanych z konwencjonalnych polimerów.

3. Membrany z polimerów plazmowych

Wprowadzenie do reaktora plazmowego jako gazu roboczego pary lub gazu związku organicznego (lub mieszaniny związków) prowadzi do tworzenia się na powierzchniach znajdujących się w obszarze plazmy warstwy polimeru plazmowego. Dobór związku wyjściowego (monomeru), jak również parametrów procesu nakładania, takich jak strumień monomeru, jego ciśnienie, udział gazu nośnego (np. Ar, He), moc i częstotliwość wyładowania, potencjał własny podłoża i jego temperatura itp., umożliwiają wytwarzanie warstw o różnorodnej budowie chemicznej i bardzo szerokim zakresie ich właściwości. Możliwości wytwarzania warstw o dokładnie zadanej grubości (praktycznie od kilku do kilku tysięcy nm) oraz z góry zaprojektowanych określonych właściwościach otwierają szerokie perspektywy przed zastosowaniem tych warstw w technologii membran. Nie bez znaczenia jest również łatwa produkcja takich warstw oraz zaliczanie techniki plazmowej do technologii czystych [2,4].

W tabeli 1 przedstawiono przykłady najczęściej stosowanych monomerów do wytwarzania warstw polimerów plazmowych stanowiących materiał membrany. Podano również rodzaje podłoży, na które nakładano warstwy, oraz procesy membranowe, w których zastosowano tak uzyskane membrany. Jak widać, próby z membranami wykonanymi na bazie warstw

polimerów plazmowych obejmują praktycznie wszystkie najważniejsze działy techniki membranowej.

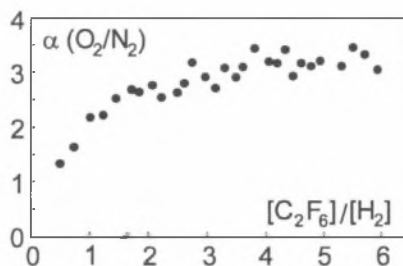
Szczególnie istotną cechą membran wykonanych z polimerów plazmowych jest możliwość otrzymania ich w postaci bardzo cienkich warstw, nieosiągalnych w przypadku polimerów konwencjonalnych. Pozwala to na uzyskanie znacznie większych strumieni permeatu [11]. W niektórych przypadkach polimer plazmowy charakteryzuje się również wyższymi współczynnikami przenikania masy od podobnego polimeru konwencjonalnego. Na przykład współczynniki te dla gazów takich, jak He, N₂ i O₂ w przypadku plazmowo-polimeryzowanego heksametylodisiloksanu (HMDSO) są około rząd wielkości wyższe niż dla klasycznej membrany z polidimetylosiloksanu (PDMS) [8].

Tabela 1

Przykłady membran wytwarzanych z warstw polimerów plazmowych

Monomer	Podłoże	Zastosowanie	Lit.
Kwas akrylowy, alliloamina, akrylonitryl, metakrylan metylu, etylenodiamina, n-propyloamina	mikroporowaty polipropylen i polisulfon	odwrócona osmoza	[5]
Kwas akrylowy, alliloamina	mikroporowaty polipropylen	mikrofiltracja	[6]
Heksametylodisiloksan (HMDSO)	porowaty polipropylen	usuwanie organicznych par i gazów z powietrza	[7]
HMDSO	poliamid 6,6	selektywne rozdzielanie gazów nieorganicznych	[8]
Heksafluoroetylen + wodór	octan celulozy		[9]
monomery fluorowęglowe	porowate Al ₂ O ₃		[10]
HMDSO	porowate szkło		
Kwas akrylowy	porowaty polisulfon	perwaporacja	[11]
Związki fluorowęglowe + SO ₂ lub ClSO ₃ H	alkohol poliwinylowy		[12]
Heksan + wodór, tetrafluoroetan	membrana Naftion®	membrany do ogniw paliwowych	[13]
			[14]

Wysoki stopień usieciowania struktury polimerów plazmowych oraz duża jednorodność wytwarzanych warstw powodują, że proces przenikania przez takie membrany podporządkowuje się na ogół mechanizmowi rozpuszczania – dyfuzji lub mechanizmowi sit molekularnych [10, 15]. Wiąże się to z możliwością uzyskania względnie wysokich wartości współczynników selektywności. Wartości te są często funkcją grubości warstwy oraz warunków jej wytwarzania. Przykładową zależność wpływu składu mieszaniny reakcyjnej, z której wytwarzano polimer plazmowy, na selektywny rozdział tlenu i azotu pokazano na rys.2.



Rys. 2. Współczynnik selektywności dla tlenu i azotu w funkcji składu mieszaniny reakcyjnej [9]

Fig. 2. Oxygen/nitrogen selectivity as a function of the feed gas ratio [9]

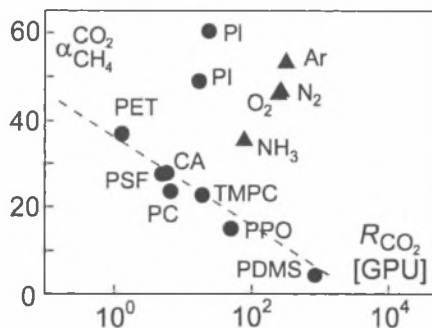
4. Plazmowa modyfikacja membran konwencjonalnych

Wprowadzając do reaktora plazmowego gazy nie ulegające (w ogóle lub w danych warunkach) polimeryzacji plazmowej (np. O₂, N₂, NH₃, CO₂, CHCl₃, CF₄, Ar, He) otrzymujemy w plazmie mieszaninę jonów i często rodników, które mimo braku możliwości tworzenia odrębnej warstwy polimeru plazmowego są jednak zdolne do zainicjowania przemian chemicznych na powierzchni ciał znajdujących się w ich zasięgu. Technika ta daje szczególnie duże możliwości zmian właściwości powierzchni polimerów, a jako stosunkowo prosta i czysta znajduje coraz szersze zastosowania, między innymi również do modyfikacji konwencjonalnych membran polimerowych [16-18].

Wyróżniamy trzy zasadnicze rodzaje plazmowej modyfikacji powierzchni polimerów. Pierwszy obejmuje działanie plazmy gazów reaktywnych, takich jak O₂, N₂, NH₃, CHCl₃, CF₄, które wchodzą w bezpośrednią reakcję z powierzchnią tworząc na niej, z udziałem swoich atomów, rozmaite grupy funkcyjne. Na przykład działanie plazmą azotową prowadzi do powstawania takich ugrupowań, jak aminowe, iminowe, amidowe, nitylowe [18]. Z kolei plazma CO₂ wprowadza wiele rozmaitych grup hydrofilowych, głównie o charakterze kwasowym [17]. Dobór gazu roboczego oraz warunków procesu pozwala na regulowanie w szerokich granicach zarówno rodzaju wytwarzanych grup funkcyjnych, jak też ich gęstości.

Drugi rodzaj plazmowej modyfikacji powierzchni polega na zastosowaniu plazmy gazów niereaktywnych (Ar, He), której rola sprowadza się jedynie do wytworzenia stanów, głównie o charakterze rodnikowym, na danej powierzchni. W wyniku rekombinacji tych stanów wzrasta stopień usieciowania materiału na powierzchni. Podczas kontaktu z atmosferą następuje również chemiczne przyłączenie do niej tlenu [16].

Działanie plazmy pozwala na dokonanie zmian właściwości powierzchni membrany w zamierzonym kierunku. Można na przykład zwiększyć lub zmniejszyć jej hydrofobowość [4b], zmienić na niej stopień agregacji cząsteczek z roztworu [17] czy uzyskać wzrost selektywności [19]. Na rys. 3 zestawiono dla przykładu wartości współczynnika selektywności dla układu CO_2/CH_4 w funkcji przepuszczalności CO_2 dla kilku typowych membran polimerowych oraz dla membrany z polidimetylosiloksanu (PDMS) modyfikowanej w plazmie różnych gazów.



Rys. 3. Porównanie właściwości membran konwencjonalnych (●) oraz membrany PDMS modyfikowanej plazmą różnych gazów (▲) [16]

Fig. 3. Comparison of properties of conventional membranes (●) with those of plasma treated PDMS (▲) [16]

Wytworzone w wyniku działania plazmy na powierzchni polimeru stany rodnikowe wykorzystane mogą być do przeprowadzenia procesu kopolimeryzacji szczepionej [4c]. Inicjowanie kopolimeryzacji szczepionej za pomocą plazmy jest obok dwóch wymienionych wyżej, trzecim rodzajem plazmowej modyfikacji powierzchni polimerów. W przypadku membran metoda ta pozwala na wytwarzanie szeregu układów kompozytowych, stosowanych do rozdzielania gazów [19], perwaporacji [20] czy mikrofiltracji [21].

Dobierając odpowiednio warunki działania plazmy można wytworzyć stany rodnikowe nie tylko na powierzchni membrany, ale również na powierzchniach porów. Utworzenie w nich kopolimeru szczepionego umożliwi uzyskanie membran o przepuszczalności czułej na przykład na temperaturę lub pH [22, 23].

5. Wnioski

Zainteresowanie plazmą niskotemperaturową jako narzędziem do wytwarzania lub modyfikacji membran polimerowych pojawiło się już dawno. Pierwsze prace na ten temat ukazały się na początku lat 70. [2]. W ostatnich latach obserwuje się jednak szczególny wzrost inten-

sywności badań w tym zakresie. Szerokie spektrum związków chemicznych, które można poddać polimeryzacji plazmowej, jak też duża różnorodność związków, których plazmę można zastosować do modyfikacji powierzchni membran konwencjonalnych, daje szerokie możliwości w wytwarzaniu "zaprojektowanych" dla danego procesu membran o z góry zadanych właściwościach. W wielu przypadkach po zastosowaniu techniki plazmowej uzyskano lepsze właściwości, na przykład przepuszczalność czy selektywność, w porównaniu z membranami konwencjonalnymi stosowanymi w danym procesie. Zainteresowanie membranami wytwarzanymi za pomocą plazmy obejmuje praktycznie wszystkie działy techniki membranowej, takie jak selektywne rozdzielanie gazów [7-10, 16, 19, 21], perwaporacja [11, 12, 20], odwrotna osmoza [5], mikro- i ultrafiltracja [6, 17, 18, 22, 23], selektywny transport jonów [13, 14].

Technika plazmowa poza dużymi możliwościami, jakie otwiera przed technologią membran, należy do technik czystych, stosunkowo prostych i tanich, co w istotny sposób uzasadnia dalsze prowadzenie prac w tym zakresie.

Literatura

1. Aoki T.: Macromolecular design of permselective membranes. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, Vol. 24, s. 951-993.
2. Tyczkowski J.: Cienkie warstwy polimerów plazmowych. WNT, Warszawa 1990.
3. Gril A.: Cold plasma in materials fabrication. IEEE Press, Piscataway 1994.
4. Inagaki N.: Plasma surface modification and plasma polymerization. Technomic, Lancaster 1996, s. 186-201; (b), s. 63-99; (c), s. 43-62.
5. Kim H.II., Kim S.S.: Fabrication of reverse osmosis membrane via low temperature plasma polymerization. *J. Membr. Sci.*, 2001, Vol. 190, s. 21-33.
6. Kang M.S., Chung B., Kim S.S.: Surface modification of polypropylene membrane by low-temperature plasma treatment. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, Vol. 81, s. 1555-1566.
7. Sohn W.I., Ryu D-H., Oh S.J., Koo J.K.: A study on the development of composite membranes for the separation of organic vapors. *J. Membr. Sci.*, 2000, Vol. 175, s. 163-170.
8. Li K. Meichsner J.: Gas-separation properties of membranes coated by HMDSO plasma polymer. *Surf. Coat. Technol.*, 1999, Vol. 116-119, s. 841-847.
9. Huber F., Springer J., Muhler M.: Plasma polymer membranes from hexafluoroethane/hydrogen mixtures for separation of oxygen and nitrogen. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, Vol. 63, s. 1517-1726.

10. Doucouré A., Guizard C., Durand J., Berjoan R., Cot. L.: Plasma polymerization of fluorinate monomers on mesoporous silica membranes and application to gas permeation. *J. Membr. Sci.*, 1996, Vol. 117, s. 143-150.
11. Silverstein M.S., Zuri L., Narkis M.: Organosilicon plasma polymers for pervaporation membranes. *Polym. Prepr.*, 1997, Vol. 38, s. 1000-1001.
12. Benzekri K., Essamri A., Toreis N., Souissi A., Maarouf T., Mas A.: Membranes d'alcool polyvinylique traitées par plasma d'acide acrylique. Application à la déshydratation des mélanges eau-éthanol par pervaporation. *Europ. Polym. J.*, 2001, Vol. 37, s. 1607-1611.
13. Finsterwalder F., Hambitzer G.: Proton conductive thin films prepared by plasma polymerization. *J. Membr. Sci.*, 2001, Vol. 185, s. 105-124.
14. Feichtinger J., Galm R., Walker M., Baumgärtner, Schulz A., Räuichle E., Schumacher U.: Plasma polymerized barrier films on membranes for direct methanol fuel cells. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, Vol. 142-144, s. 181-186.
15. Yasuda H.: Plasma polymerization. Academic Press 1985, s. 355-359.
16. Matsuyama H., Teramoto M., Hirai K.: Effect of plasma treatment on CO₂ permeability and selectivity of poly(dimethylsiloxane) membrane. *J. Membr. Sci.*, 1995, Vol. 99, s. 139-147.
17. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.: Modification of polysulfone membranes 1. CO₂ plasma treatment. *Europ. Polym. J.*, 1999, Vol. 35, s. 1419-1428.
18. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.: Modification of polysulfone membranes 3. Effect of nitrogen plasma. *Europ. Polym. J.*, 2000, Vol. 36, s. 1563-1569.
19. Matsuyama H., Teramoto M., Sakakura H., Iwai K.: Facilitated transport of CO₂ through various ion exchange membranes prepared by plasma graft polymerization. *J. Membr. Sci.*, 1996, Vol. 117, s. 251-260.
20. Lee K.R., Yu S.J., Huang S.L., Wang D.M., Lai J.Y.: Pervaporation of water-ethanol mixtures through plasma graft polymerization of polar monomer onto crosslinked polyurethane membrane. *J. Appl. Poly. Sci.*, 1998, Vol. 67, s. 1789-1797.
21. Michel V., Marzin C., Tarrago G., Durand J.: New membranes bearing pyridinic ligands by plasma graft polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, Vol. 70, s. 359-366.
22. Liang L., Shi M., Viswanathan V.V., Peurrung L.M., Young J.S.: Temperature-sensitive polypropylene membranes prepared by plasma polymerization. *J. Membr. Sci.*, 2000, Vol. 177, s. 97-108.
23. Lee Y.M., Shim J.K.: Preparation of pH/temperature responsive polymer membrane by plasma polymerization and its riboflavin permeation. *Polymer*, 1997, Vol. 38, s. 1227-1232.

Abstract

In this paper, a review concerning good prospects given by the low-temperature plasma technology for the field of polymer membranes is presented. Two basic plasma phenomena affecting membrane properties are discussed: plasma polymerization and plasma treatment. In the former, the organic vapors (monomer) are subjected to the electric discharge, and a thin film of a new material (plasma polymer) is formed, whereas in the latter, gases that are introduced into the glow discharge are nonpolymerizable in nature. In this case direct reactions of gas molecules with polymer surface, cross-linking, incorporation of oxygen from air as well as traditional graft polymerization can be observed. A typical plasma reactor is shown in Fig.1.

Table 1 presents the monomers most frequently used for plasma membrane formation. The membrane processes, in which these films can be utilized, are also given. A wide variety of monomers and deposition conditions enable us to fabricate membranes with required properties. For example, the membrane selectivity can be control by the ratio of the feed gas (Fig. 2).

It has been also shown that plasma treatment is a very useful tool to improve membrane properties of conventional polymer systems. Fig. 3 presents a comparison of permeability and selectivity of the PDMS treated by various plasmas with those of typical untreated membranes.

Plasma deposited or modified membranes have been practically used with success for all membrane processes (gas separation, pervaporation, reverse osmosis, micro- and ultrafiltration), and it should be expected that this field will rapidly develop in the foreseeable future.