

SAT-ONLINE-P-2-CT(R)-05

## MODIFICATION OF ULTRAFILTRATION POLYACRYLONITRILE MEMBRANES WITH NANOCCLAY PARTICLES

**Assist. Prof. Milena Miteva, PhD**

Faculty of Technical Sciences,  
Unuversity "Profesor d-r Asen Zlatarov" - Burgas,  
E-mail: rmkpetrovi@abv.bg

**Assoc. Prof. Dimitrina Kiryakova, PhD**

Faculty of Technical Sciences,  
Unuversity "Profesor d-r Asen Zlatarov" - Burgas,  
E-mail: dskiryakova@abv.bg

**Prof. Stoyko Petrov, PhD**

Faculty of Technical Sciences,  
Unuversity "Profesor d-r Asen Zlatarov" - Burgas,  
E-mail: stoiko.petrov1@gmail.com

**Abstract:** Polyacrylonitrile/nanoclay composite membranes were prepared by phase inversion of 17wt.% solutions of polyacrylonitrile (PAN) with various amounts of Nanomer 1.28E in solvents dimethylsulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF). Changes in the characteristics of PAN membrane before and after heat treatment and in dependence of the amount of nanoclay particles were observed by atomic force microscopy (AFM) and studied by the rejection ( $R$ , %) and permeability ( $J$ ,  $l/m^2.h$ ) to albumin and hysteresises relative to water constructed at  $J=f(P)$  at  $P=0.1-0.5$  MPa. The results show that nanoclay particles have a modifying effect and importance for the operational stability and characteristics of the membrane structure most effective at 1.5 wt.% of Nanomer 1.28E. The corresponding membrane reaches a water permeability from 110 to 188  $l/m^2.h$ , the selectivity from 30 to 70 % with a maximum roughness ( $R_{max}$ ) of the surface up to 58.4 nm.

**Keywords:** polyacrylonitrile, nanoparticles, nanocomposite, polymer membranes

### ВЪВЕДЕНИЕ

Предвид високите изисквания към свойствата на мембраните много е трудно да се съвместят механична стабилност, функционалност, висока селективност с висока проницаемост, ниска повърхностна поляризация. Непрекъснато се търсят начини за усъвършенстването им, чрез различни методи за модификация. Постиженията в нонатехнологиите разшириха обхвата на приложението им, включвайки и мембранните технологии. Използването на наночастици при производството на мембрани позволява висока степен на контрол върху мембранната функционалност, а също и способността да се формира желана структура (Basri, H., Ismail, A.F., Aziz, M. 2011). Полимерните нанокompозитни мембрани се получават по различни начини, чрез техниките на фазова инверсия, междуфазова полимеризация, физическо покритие, omрежване, химическо присаждане (Kim, J., Van der Bruggen, B. 2010). Диспергирането на наночастици в полимерна матрица, може да доведе до оптимален многофункционален материал за различни приложения (Bottino, A., Sarannelli, G., Comite, A. 2002).

За полимерни мембрани получени от разтвор чрез фазова инверсия, незначителни промени в състава на разтвора или в условията на получаване, водят до различия в структурата. Тези зависимости определят специфични експлоатационни характеристики и дават различни възможности за модификация.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

При формирането на полимерни мембрани чрез фазова инверсия те се подлагат на допълнителна термична обработка при температури близки до температурата на встъкляване

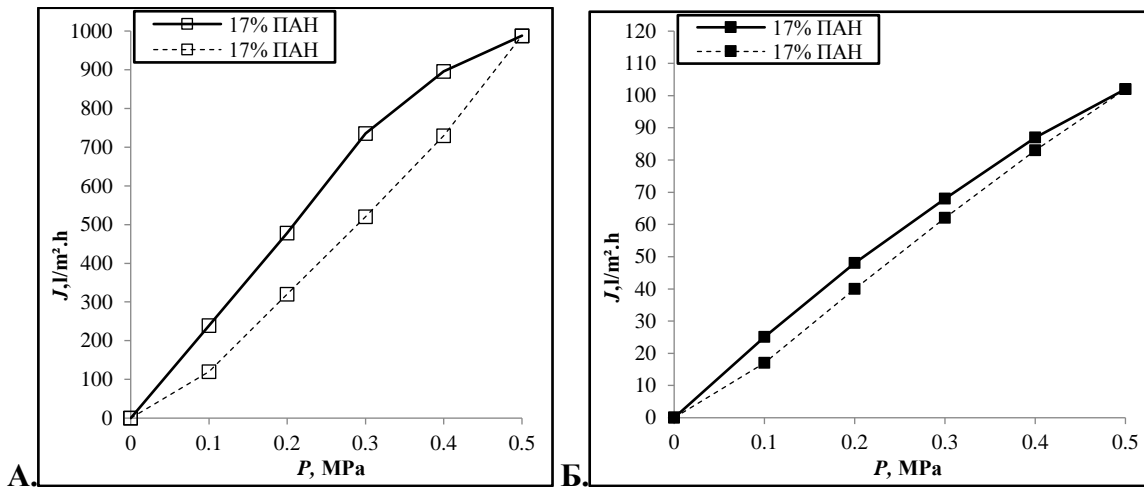
на полимера. Смисълът е да се инициират релаксационни процеси, за да се кондиционира мембраната структура за условията на технологично приложение.

Докладваме резултатите от проучване за значението на Nanomer 1.28E за експлоатационните характеристики на ПАН/1.28E нанокompatитна мембранна структура с възможност за фиксация на полимерната матрица, след фазовата инверсия.

За формирането на ПАН/наноглина модифицирани композитни мембрани чрез сухо-мокр метод на фазова инверсия е използван органично модифициран монтморилонит, който от нормално хидрофилен и след химична модификация придобива органофилност (Miteva, M., Kiryakova, D., Petrov, St. 2019). Това подобрява взаимодействието му с различни полимерни матрици и органични разтворители. За изследванията е използван продуктът Nanomer 1.28E (1.28E) на Sigma-Aldrich, при който монтморилонит е повърхностно модифициран с 25 - 30 мас.% триметил стеарил амоний > 99% и с размер на частиците < 80 nm.

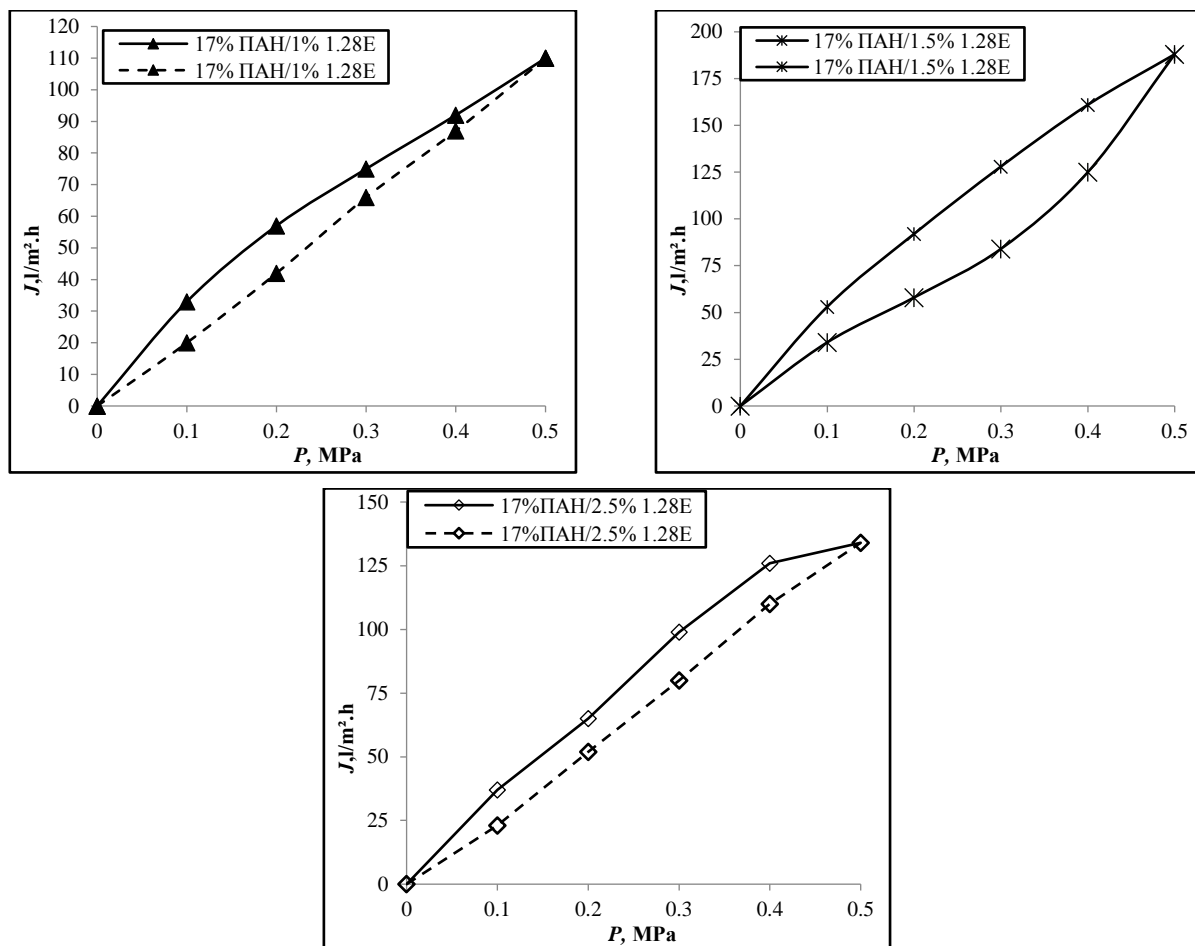
Подготвени и изследвани са 17 мас.% ПАН мембрани и 17 мас.% ПАН/1.28E мембрани. Количества на Nanomer 1.28E във формовъчните разтвори съответно са: 1.0, 1.5, 2.5 мас.%, при съвместно използване на разтворителите диметилформаид и диметилсулфоксид в съотношение 1:1. Образци от 17 мас.% ПАН мембрани са термично необработени и съответно обработени при  $T = 60^{\circ}\text{C}$  (Petrov, St., Miteva, M. 2014).

Информация за структурните изменения на мембраните получаваме от хистерезисните криви построени при изследване на водопроницаемостта им като функция от налягането  $J = f(P)$  от 0.1 до 0.5 МПа при прав и обратен ход. Резултатите са представени на фигури 1 и 2. Различията в условията на получаване са определящите за различията в хистерезисните площи на съответните образци.



Фиг.1 Хистерезисни криви на 17 мас. % ПАН мембрани А - термично необработена, Б – термично обработена

Хистерезисната площ се определя от областта заключена между кривите на прав и обратен ход на налягането при определяне на водопроницаемостта на всяка мембрана. Малката хистерезисна площ е показател за по-висока механична устойчивост на структурата при експлоатация (Kim, I.C., Yun, H.G. & Lee, K.H. 2002). Най-голямо видимо изменение на хистерезисната площ се отчитат за мембраната формирана от разтвор със съдържание на 1.5 мас.% Nanomer 1.28E и обща концентрацията от 18.5 мас.%.



Фиг.2 Хистерезисни криви на 17 мас. % ПАН/1.28Е с нарастващо съдържание на Nanomer 1.28Е

Мембранната структура получена при използването на разтвор с концентрация от 2.5 мас.% Nanomer 1.28Е може да се определи с най-малка хистерезисна площ. Прави впечатление отстоянието на хистерезисните криви на прав и обратен ход, което забележимо се разширява при 0.2 МПа при мембрана от 17 мас.% ПАН/1% 1.28Е, а за мембрани 17 мас.% ПАН/1.5% и 2.5% 1.28Е съответно при 0.3 и 0.4 МПа. От тази тенденция може да предположим за различията в съотношението на формираните пори според диаметъра на отворите им.

Случаят е пример за компромис, който се прави при избор на най-ефективна мембрана тъй като именно мембраната със съдържание на 1.5 мас.% Nanomer 1.28Е показва най-добри тестови характеристики по отношение на проницаемост и задържане спрямо вода (фиг.4) и калибратор албумин ( $M_w=76$  kDa) представени в таблица 1.

Таблица 1 Проницаемост и задържане на мембрани спрямо албумин определени при 0.3 МПа

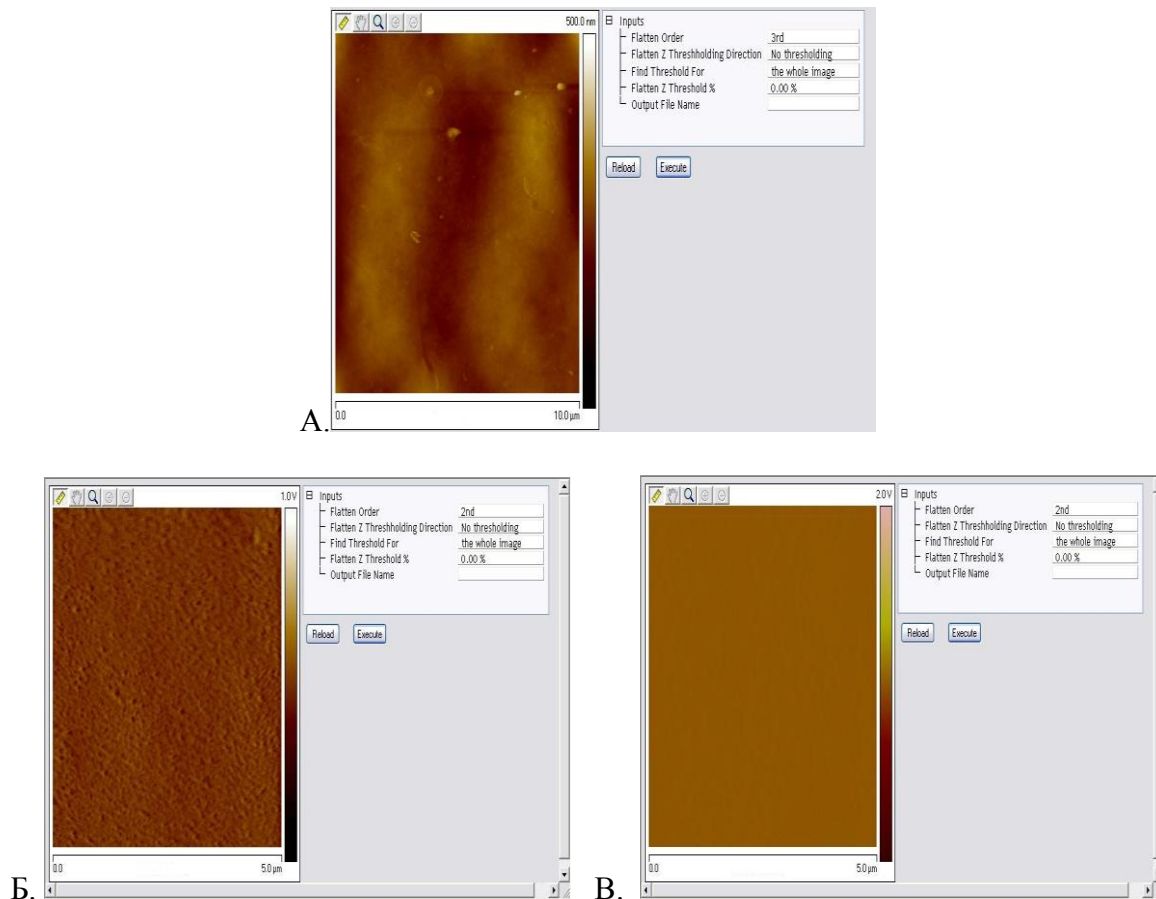
Мембрани	$J_{алб}$ , l/m <sup>2</sup> h	$R_{алб}$ , %
17% ПАН	43	93
17% ПАН - 60°C	41	94
17% ПАН/1% 1.28Е	30	55
17% ПАН/1.5% 1.28Е	40	70
17% ПАН/2.5% 1.28Е	37	30

Този вид асиметрична структура, комбинира едновременно висока проницаемост и задържане. Достигнатата водопроницаемост при 0.5 МПа от почти 180 l/m<sup>2</sup>.h, проницаемост и задържане спрямо албумин при 0.3 МПа от 40 l/m<sup>2</sup>.h и 70 %, са добре съотнасящи се

параметри за ултрафилтрационни мембрани. Същевременно чрез присъствието на наночастиците е постигната експлоатационна стабилност за всички структури, тъй като довежда до структура с хистерезиси с близък ход до този на термично обработената 17 мас.% ПАН мембрана.

С увеличаване количеството на наночастиците при мембраните се променя броя и качествата на повърхностните пори, като те са с по-малко ефективна структурна порестост спрямо калибранта. Това е причина за понижаващата се проницаемост и задържане на мембрана с 2.5 мас.% 1.28E.

Структурните промени на повърхността са визуализирани чрез атомно силова микроскопия.



Фиг. 3 АСМ изображения на: А - 17 мас.% ПАН, Б - 17 мас.% ПАН/1.5% 1.28Е, В - 17 мас.% ПАН/2.5% 1.28Е

При изследване повърхността на мембрана 17 мас.% ПАН се регистрира максимална грапавост от  $R_{max} = 22,4 \text{ nm}$ , докато при 17 мас.% ПАН /1.5% 1.28Е се регистрират добре оформени отвори на пори с максимална грапавост  $R_{max} = 58.4 \text{ nm}$ , която съществено се понижава при мембрана ПАН/ 2.5% 1.28Е до  $R_{max} = 37.6 \text{ nm}$ . По-високата грапавост при нанокompозитните мембрани ще понижи концентрационната поляризация на мембранната повърхност при експлоатация.

## ИЗВОДИ

Ефектът от температурната обработка на 17 мас.% ПАН мембрана съвпадат с ефекта от присъствието на Nanomer 1.28E по отношение водопроницаемостта, изразяващ се със сходно, значително понижение на стойностите от  $988 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$  до диапазона  $100 - 188 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$  в зависимост от количеството на Nanomer 1.28E. Модифициращият ефект на Nanomer 1.28E за структурната морфология е пряко свързан с неговата концентрация, като при концентрация над 1.5 мас.% се понижава ефективната повърхностна порестост, с понижение на

задържането от 70% при 1.5 мас.% до 33% при 2.5 мас.%, тествано спрямо албумин. Присъствието на Nanomer 1.28E в мембраните и в зависимост от количеството способства за променя повърхностния релеф с увеличение на грапавостта им, като максимална грапавост се достига при 1.5 мас. % концентрация на наночастиците.

#### REFERENCES

Basri, H., Ismail, A.F., Aziz, M. (2011). Polyethersulfone (PES)–silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity. *Desalination*, 273(1), 72-80.

Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A. (2002). Preparation and characterization of novel porous PVDF-ZrO<sub>2</sub> composite membranes. *Desalination*, 146 (1–3), 35-40.

Kim, I.C., Yun, H.G. & Lee, K.H. (2002). Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process. *Journal of Membrane Science*, 99(1), 75-84.

Kim, J., Van der Bruggen, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, 158(7), 2335-2349.

Miteva, M., Kiryakova, D., Petrov, St. (2019). Preparation and structure of PAN/clay nanocomposite membranes. *Annual Assen Zlatarov University Burgas, Bulgaria*, XLVIII (1), 69-73.

Petrov, St., Miteva, M. (2014) Effect of solvent and thermal treatment on the structure of polyacrylonitrile membranes. *International Journal of Scientific Research*, III (V), 145-147.