

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **225224**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406670**

(22) Data zgłoszenia: **23.12.2013**

(51) Int.Cl.

B01D 37/02 (2006.01)

B01D 39/16 (2006.01)

B01D 71/78 (2006.01)

C08J 7/18 (2006.01)

(54) **Sposób poprawy właściwości filtracyjnych materiałów polimerowych
z wykorzystaniem plazmy**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.07.2015 BUP 14/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.03.2017 WUP 03/17

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
– PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY,
Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JACEK TYCZKOWSKI, Łódź, PL
PRZEMYSŁAW MAKOWSKI, Łódź, PL
ILONA MIAN, Łódź, PL
AGNIESZKA BROCHOCKA, Łódź, PL
KATARZYNA MAJCHRZYCKA,
Dobra Nowiny, PL

PL 225224 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób poprawy właściwości filtracyjnych materiałów polimerowych, z wykorzystaniem plazmy niskociśnieniowej, nierównowagowej.

Z powodu znacznie podniesionego w ostatnich latach stopnia czułości na drobne cząstki o wymiarach z zakresu mikro- i nanometrów, wzrosły oczekiwania dotyczące rozwoju odpowiednich technologii filtracyjnych. Jest to związane z zagrożeniem, jakie stanowią dla układu oddechowego cząstki o wymiarach z zakresu mikro- i nanometrów. W tym celu jako materiały filtracyjne stosuje się układy włókninowe składające się z mikroporowatej warstwy włókien o wymiarach kilkudziesięciu mikrometrów oraz powłoki z nanowłókien – czasopisma *Journal of Membrane Science* **296** (2007) s. 1–8; *Chemical Engineering Science* **61** (2006) s. 6804–6815. Niedogodnością takich materiałów filtracyjnych są zbyt wysokie opory przepływu powietrza.

Użytkownicy materiałów filtracyjnych oczekują także niezawodności ich użytkowania. Inne cele skupiają się na możliwości wytworzenia optymalnego materiału filtracyjnego, a inne na uzyskaniu długiego czasu ochronnego działania, co może mieć wpływ na wydajność energetyczną procesu wytwarzania, uwarunkowania ekonomiczne czy walory ekologiczne. Zapotrzebowanie na innowacyjne materiały filtracyjne spełniające rosnące wymagania związane z pełnieniem funkcji skutecznej bariery dla nowych zagrożeń, w tym również możliwości gromadzenia i zachowania w czasie ładunku elektrycznego, determinuje rozwój technik ich wytwarzania i modyfikacji – czasopismo *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **19 (3)** (2011) s. 82–87 oraz **17 (5)** (2009) s. 92–98.

Bardzo interesującym i rokującym duże nadzieje sposobem uzyskania poprawy właściwości filtracyjnych materiałów polimerowych jest modyfikacja ich struktury fizykochemicznej za pomocą techniki plazmy nierównowagowej. Jest to metoda stwarzająca obecnie największe szanse na uzyskanie modyfikowanych materiałów polimerowych mających zastosowanie jako filtrujące środki ochrony układu oddechowego. Związane jest to z bardzo szerokimi możliwościami plazmowej modyfikacji powierzchni ciał stałych, zarówno przez jej trawienie (zmiana struktury fizycznej), jak też wytwarzanie na niej grup funkcyjnych o założonej budowie chemicznej. Metoda ta jest opisana, między innymi, w książkach „Plasma surface modification and plasma polymerization”, wyd. Technomic, Lancaster 1996 oraz „The plasma chemistry of polymer surfaces”, wyd. Wiley-VCH, Weinheim 2012. Zastosowanie plazmy do obróbki włókien polimerowych w wielu przypadkach pozwala uzyskać pożądane właściwości fizykochemicznych ich powierzchni, na przykład zwiększenie porowatości, możliwość gromadzenia ładunku, jak też powstawanie nowych struktur chemicznych, głównie w wyniku reakcji pomiędzy stanami rodnikowymi oraz tlenem i parą wodną. Obecnie prowadzone są liczne badania nad zastosowaniem tej techniki w różnych gałęziach przemysłowych, również w przemyśle włókienniczym – czasopisma: *Fibre Chemistry* **36** (2004) s. 431–436; *Plasma Processes and Polymers* **3 (3)** (2006) s. 299–307; *Polimer Testing*, 25, 2006, 22–27, *Journal of Industrial Textiles* **36 (4)** (2007) s. 301–309; *Surface & Coatings Technology* **204** (2009) s. 165–171.

W opisie zgłoszenia patentowego nr WO 2000 069 951 ujawniono sposób otrzymania porowatych materiałów filtracyjnych z alifatycznych i aromatycznych poliamidów, polisulfonu, poliwęglanu, polipropylenu, poliestru w drodze obróbki plazmą w wyładowaniu jarzeniowym typu AF lub RF inicjowanym w atmosferze alkanów (na przykład metanu, etanu) lub węglowodorów nienasyconych (na przykład acetyleny) z dodatkiem lub bez gazów typu powietrze, tlen, argon, azot oraz klasycznych monomerów (na przykład kwasu akrylowego). Obróbka taka utwardza powierzchnię membrany i zmniejsza na niej adsorpcję protein.

Z opisu zgłoszenia patentowego nr WO 2007 083 121 jest znany plazmowy sposób wytwarzania bardzo cienkich warstw z nienasyconych lotnych monomerów typu $R_1R_2C=CR_3R_4$ na powierzchniach, między innymi membran filtracyjnych. W sposobie tym zastosowano plazmę o częstotliwości RF (13,56 MHz) generowaną impulsowo. Warstwy nakładane na membrany filtracyjne zmniejszyły znacznie nasiąkanie filtrowanymi roztworami.

W opisie zgłoszenia patentowego nr US 4 806 246 A ujawniono sposób tworzenia, za pomocą plazmy, cienkich pokryć na mikroporowatych membranach, w wyniku czego uzyskano kontrolowane zmniejszanie wielkości porów oryginalnych membran, o średnicy od 20–600 nm, aż do minimalnej, możliwej do uzyskania średnicy 1 nm. Proces nakładania warstw prowadzono trzema sposobami: w drodze plazmowej depozycji hydrofobowych warstw z użyciem alifatycznych węglowodorów o małych masach cząsteczkowych jako prekursorów polimeryzacji plazmowej, poprzez plazmową depozycję hydrofilowych warstw z użyciem alifatycznych amin oraz poprzez plazmową depozycję warstw

hydrofilowych z użyciem niskocząsteczkowych węglowodorów alifatycznych w mieszaninie z gazami, takimi jak tlen, para wodna, powietrze.

W opisie zgłoszenia patentowego nr WO 2001 091 909 przedstawiono z kolei sposób nadania włókninowym filtrom z poliwęglanu dobrych właściwości elektrostatycznych o stabilnym ładunku elektrostatycznym, dobrych właściwości filtracyjnych oraz dobrej odporności na oleje w drodze obróbki plazmowej z wykorzystaniem plazmy RF, z użyciem związków zawierających fluor, na przykład SiF_4 . Filtry dodatkowo zostały poddane obróbce w wyładowaniu koronowym.

W opisie patentowym nr GB 2 462 159 omówiono sposób modyfikacji membran filtracyjnych, służących do oddzielania cząstek stałych z gazów i cieczy, z wykorzystaniem plazmy nierównowagowej pulsacyjnej i ciągłej, generowanej wyładowaniem jarzeniowym prądu stałego lub o częstotliwościach typu radiowego i mikrofalowego, pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod obniżonym. Modyfikacja polegała na plazmowym nakładaniu na włókna membrany cienkich pokryć z polimerów plazmowych wytwarzanych z monomerów węglowodorowych lub fluorowęglowych. Pokrycia te ograniczały tendencję do zbrylania się osiadających cząstek stałych z SiO_2 lub NaCl , zwiększając w ten sposób wydajność filtracji.

Sposób modyfikacji włókien filtracyjnych z włókien polipropylenowych, ujawniony w opisie patentowym nr PL 208 598, polega na tym, że uformowaną dowolną techniką włókniną filtracyjną najpierw poddaje się wstępnej obróbce plazmą niskotemperaturową stosując jako gaz plazmotwórczy argon, przy ciśnieniu 13,33 Pa, mocy wyładowania 100 W w czasie 5 minut, a następnie obróbce tą plazmą stosując jako gaz plazmotwórczy metan, HMDSO, powietrze, przy ciśnieniu 3,33 Pa, mocy wyładowania 25–200 W, w czasie 1–10 minut. W wyniku zastosowania jako gazu plazmotwórczego metanu oraz HMDSO następuje nałożenie na powierzchnię włókniny cienkiej warstwy polimeru. Metoda ta okazała się skuteczna głównie w przypadku aerozoli z cząstkami stałymi – czasopismo *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **18 (6)** (2010) s. 94–99.

Zwiększanie skuteczności filtracji materiałów polimerowych jako materiałów barierowych wobec aerozoli ciekłych jest trudniejsze do uzyskania i stanowi poważniejszy problem niż filtracja aerozoli stałych. Jedną z najbardziej skutecznych metod modyfikacji włókien polimerowych stosowaną obecnie w tym celu jest wytwarzanie struktur elektretowych poprzez wprowadzanie ładunku elektrycznego na drodze wyładowań koronowych – na przykład opis patentowy nr RU 2 198 718. Wykonana w ten sposób modyfikacja jest jednak nietrwała i włókniny filtracyjne tracą nabytą poprawę właściwości – czasopismo *Textil Research Journal* **79 (4)** (2009) s. 345–350.

Przedstawione wyżej sposoby modyfikacji powierzchni włókien polimerowych, mimo że w niektórych przypadkach dają pozytywne wyniki, są niewystarczające do zapewnienia pożądanej trwałości i wydajności filtracji ciekłych aerozoli. Osiągnięcie odpowiednich właściwości barierowych wobec aerozoli ciekłych ma szczególne znaczenie w przypadku środków ochrony indywidualnej i zbiorowej, gdzie wymagane jest zachowanie właściwości filtracyjnych na odpowiednim poziomie w długim czasie użytkowania.

Sposób poprawy właściwości filtracyjnych materiałów polimerowych, w którym powierzchnię materiału polimerowego najpierw poddaje się wstępnej obróbce fizycznej niskociśnieniową, nierównowagową plazmą gazu niepolimeryzującego, korzystnie argonu lub helu, a następnie modyfikacji chemicznej, według wynalazku polega na tym, że obróbkę wstępną powierzchni materiału polimerowego prowadzi się przy użyciu plazmy generowanej przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości akustycznej, korzystnie 20–100 kHz, radiowej, korzystnie 13,56 MHz lub mikrofalowej, korzystnie 2,45 GHz, przy gęstości mocy wyładowania 50–1000 kW/m^3 , w warunkach stacjonarnych lub przy przepływie gazu plazmotwórczego z szybkością korzystnie 0,1–100 $\text{cm}^3/\text{minutę}$ (sccm), przy ciśnieniu początkowym 1–150 Pa w czasie 15 s – 10 min. Etap ten prowadzi do rozwinięcia powierzchni włókien w wyniku jej trawienia oraz do wytworzenia odpowiedniej gęstości stanów rodnikowych stanowiących prekursorów procesu szczepienia. Po obróbce plazmowej materiał polimerowy poddaje się, bez udziału plazmy, szczepieniu monomerami nienasyconych węglowodorów liniowych o liczbie atomów węgla 5–12, korzystnie 1-oktenu, użytych w postaci pary lub jej mieszaniny z gazem nośnym, korzystnie argonem, helem lub azotem, w warunkach stacjonarnych przy ciśnieniu cząstkowym pary monomeru $1\text{--}10^5$ Pa i ciśnieniu cząstkowym gazu nośnego do 10^5 Pa lub przy przepływie pary monomeru z szybkością 0,1–100 cm^3/min (sccm) i gazu nośnego z szybkością do 100 cm^3/min (sccm), przy całkowitym ciśnieniu początkowym $1\text{--}10^5$ Pa, w temperaturze od pokojowej do 150°C w czasie 1–20 min.

W wyniku procesu szczepienia nienasyconych węglowodorów do utworzonych stanów rodnikowych powstają rozgałęzione łańcuchy węglowodorowe, tworzące strukturę, którą nazwać można „mo-

lekularnym moherem". Molekularny moher ma właściwości olejofilowe. Powoduje to dobre powinowactwo cząsteczek oleju (węglowodory ciekłe) do łańcuchów moheru i zatrzymywanie aerozoli olejowych. Materiały polimerowe zmodyfikowane sposobem według wynalazku, z rozwiniętą powierzchnią i szczepioną na niej molekularną warstwą rozgałęzionych łańcuchów węglowodorowych, charakteryzują się dużą skutecznością filtracji wobec olejowych aerozoli ciekłych oraz trwałością uzyskanego efektu po przechowywaniu w czasie 12 miesięcy. Materiały polimerowe zmodyfikowane sposobem według wynalazku mogą być efektywnie wykorzystywane do konstrukcji sprzętu ochrony układu oddechowego wielokrotnego stosowania i stanowią alternatywę dla materiałów polimerowych poddanych aktywacji elektrostatycznej w wyniku wyładowań koronowych.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I

Próbkę włókniny, wykonanej z polipropylenu MOPLEN HP 540 J, o masie powierzchniowej $92,7 \text{ g/m}^2$, o średnicy 80 mm i grubości 5 mm, umieszczono w dwuelektrodowym reaktorze plazmowym z wyładowaniem o częstotliwości radiowej (RF) 13,56 MHz, bezpośrednio na zasilanej elektrodzie. Elektrody miały kształt kołowy o średnicy 100 mm, a odległość między nimi wynosiła 25 mm. Komorę reaktora odpompowano wstępnie do ciśnienia 0,2 Pa. W pierwszym etapie prowadzono obróbkę plazmową w argonie przepływającym z szybkością $3,4 \text{ cm}^3/\text{min}$, przy ciśnieniu w komorze reaktora 7,5 Pa, w czasie 30 s, stosując moc wyładowania równą 80 W (gęstość mocy 100 kW/cm^3). Po zakończeniu tego etapu odpompowano komorę ponownie do ciśnienia 0,2 Pa, po czym przeprowadzono drugi etap modyfikacji. W tym celu do komory wpuszczono parę 1-oktenu z szybkością przepływu równą $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$ przy ciśnieniu równym 2,7 Pa. Proces szczepienia prowadzono przez 3 minuty w temperaturze pokojowej. Następnie, komorę ponownie odpompowano, aby usunąć monomer, po czym ją zapowietrzono.

Zmodyfikowana włóknina wykazywała znacznie lepsze właściwości filtracyjne niż włóknina nie modyfikowana. Stwierdzono, że wskaźnik penetracji mgłą oleju parafinowego wynosi $2,9 \pm 1,0\%$ przy oporach przepływu $276 \pm 31 \text{ Pa}$. Po przechowywaniu przez 12 miesięcy parametry te wynosiły odpowiednio $4,1 \pm 0,1\%$ i $313 \pm 48 \text{ Pa}$. Włóknina przed obróbką wykazywała wskaźnik penetracji $12 \pm 1\%$ i opory przepływu $235 \pm 10 \text{ Pa}$.

Przykład II

Próbkę włókniny, wykonanej z poliwęglanu LEXAN typ 144R, o masie powierzchniowej $92,8 \text{ g/m}^2$, o średnicy 80 mm i grubości 5 mm, umieszczono w reaktorze plazmowym zastosowanym w przykładzie I, bezpośrednio na zasilanej elektrodzie. Komorę reaktora odpompowano wstępnie do ciśnienia 0,2 Pa. W pierwszym etapie prowadzono obróbkę plazmową w argonie przepływającym z szybkością $3,4 \text{ cm}^3/\text{min}$, przy ciśnieniu w komorze reaktora 7,5 Pa, w czasie 2 min, stosując moc wyładowania równą 80 W (gęstość mocy 100 kW/cm^3). Po zakończeniu tego etapu odpompowano komorę ponownie do ciśnienia 0,2 Pa, po czym przeprowadzono drugi etap modyfikacji, w którym do komory wpuszczono parę 1-oktenu z szybkością przepływu równą $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$ przy ciśnieniu równym 2,7 Pa. Proces szczepienia prowadzono przez 10 minut w temperaturze pokojowej. Następnie, komorę ponownie odpompowano, aby usunąć monomer, po czym ją zapowietrzono.

Zmodyfikowana włóknina wykazywała znacznie lepsze właściwości filtracyjne niż włóknina nie modyfikowana. Stwierdzono, że wskaźnik penetracji mgłą oleju parafinowego wynosi $1,4 \pm 0,1\%$ przy oporach przepływu $258 \pm 1 \text{ Pa}$. Po przechowywaniu przez 12 miesięcy parametry te wynosiły odpowiednio $4,3 \pm 0,2\%$ i $249 \pm 7 \text{ Pa}$. Włóknina przed obróbką wykazywała wskaźnik penetracji $9,6 \pm 1\%$ i opory przepływu $206 \pm 12 \text{ Pa}$.

Przykład III

Próbkę włókniny, wykonanej z poliwęglanu LEXAN typ 144R, o masie powierzchniowej $92,8 \text{ g/m}^2$, o średnicy 80 mm i grubości 5 mm, umieszczono w reaktorze plazmowym zastosowanym w przykładzie I, bezpośrednio na zasilanej elektrodzie. Elektroda ta utrzymywana była w stałej temperaturze 60°C . Komorę reaktora odpompowano wstępnie do ciśnienia 0,2 Pa. W pierwszym etapie prowadzono obróbkę plazmową w argonie przepływającym z szybkością $3,4 \text{ cm}^3/\text{min}$, przy ciśnieniu w komorze reaktora 7,5 Pa, w czasie 30 s, stosując moc wyładowania równą 80 W (gęstość mocy 100 kW/cm^3). Po zakończeniu tego etapu odpompowano komorę ponownie do ciśnienia 0,2 Pa, po czym przeprowadzono drugi etap modyfikacji: do komory wpuszczono parę 1-oktenu z szybkością przepływu równą $0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$ przy ciśnieniu równym 2,9 Pa. Proces szczepienia prowadzono przez 2 minuty w temperaturze 60°C . Następnie, komorę ponownie odpompowano, aby usunąć monomer, elektrodę z próbką schłodzono do temperatury pokojowej, po czym komorę zapowietrzono.

Zmodyfikowana włóknina wykazywała znacznie lepsze właściwości filtracyjne niż włóknina nie modyfikowana. Stwierdzono, że wskaźnik penetracji mgłą oleju parafinowego wynosi $1,7 \pm 0,1\%$ przy oporach przepływu 275 ± 3 Pa. Włóknina przed obróbką wykazywała wskaźnik penetracji $9,6 \pm 1\%$ i opory przepływu 206 ± 12 Pa.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób poprawy właściwości filtracyjnych materiałów polimerowych, w którym powierzchnię materiału polimerowego najpierw poddaje się wstępnej obróbce fizycznej niskociśnieniową, nierównowagową plazmą gazu niepolimeryzującego, a następnie modyfikacji chemicznej, **znamienny tym**, że obróbkę wstępną powierzchni materiału polimerowego prowadzi się przy użyciu plazmy, korzystnie argonu lub helu, generowanej przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości akustycznej, korzystnie 20–100 kHz, radiowej, korzystnie 13,56 MHz lub mikrofalowej, korzystnie 2,45 GHz, przy gęstości mocy wyładowania 50–1000 kW/m³, w warunkach stacjonarnych lub przy przepływie gazu plazmotwórczego z szybkością korzystnie 0,1–100 cm³/minutę, przy ciśnieniu początkowym 1–150 Pa w czasie 15 s – 10 min, a po obróbce plazmą materiał polimerowy poddaje się, bez udziału plazmy, szczerpieniu monomerami nienasyconych węglowodorów liniowych o liczbie atomów węgla 5–12, korzystnie 1-oktenu, użytych w postaci pary lub jej mieszaniny z gazem nośnym, korzystnie argonem, helem lub azotem, w warunkach stacjonarnych przy ciśnieniu cząstkowym pary monomeru 1–10⁵ Pa i ciśnieniu cząstkowym gazu nośnego do 10⁵ Pa lub przy przepływie pary monomeru z szybkością 0,1–100 cm³/min i gazu nośnego z szybkością do 100 cm³/min, przy całkowitym ciśnieniu początkowym 1–10⁵ Pa, w temperaturze od pokojowej do 150°C w czasie 1–20 min.

