

Lastnosti modificiranih in nemodificiranih membran iz polisulfona

Performances of Modified and Non-modified Polysulfone Membranes

N. Verko¹, Č. Stropnik, K. Ribič, Tehniška fakulteta, Maribor
G. Jonsson, Institut for kemiteknik, Lyngby, Danmark Tekniske Universitet

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Membrane iz polisulfona so bile pripravljene s postopkom fazne inverzije s potopitvijo plasti raztopine polisulfona v obarjalno kopel. Pri membranski filtraciji s kroženjem retentata po površini membrane so bile določene zadrževalne lastnosti membrane za polietilenglikol (PEG) različnih molekulskih mas in koeficienti prenosa snovi. Uporabljena je bila metoda variacije hitrosti kroženja retentata. Za izračun koeficienta prenosa snovi in dejanskega zadrževanja membrane je bil uporabljen model teorije filma. Površina membran je bila modificirana z reakcijo po Friedel-Craftsu s propilenoksidom in katalizatorjem aluminijevim trikloridom. Na površino vezane hidroksilne skupine so bile dokazane z ATR-FTIR spektroskopijo. Pretoki in zadrževanje molekul PEG so bili izmerjeni na isti membrani pred modifikacijo in po njej. Po modifikaciji so bili pretoki vode skozi membrano večji, membrane pa so v manjši meri prepuščale molekule PEG. Pretoki vode in prepuščanje molekul PEG so bili nespremenjeni za membrane, ki so bile le kondicionirane v topilih na enak način kot modificirane membrane, a brez reakcije.

Ključne besede: polisulfon, membrane, kemijska modifikacija, reakcije po Friedel-Craftsu, membranska filtracija s kroženjem retentata, zadrževalne lastnosti

Polysulfone membranes were obtained by phase inversion by immersion precipitation. Retention characteristics for different PEG's and mass transfer coefficients were determined by velocity variation method in crossflow membrane filtration. Film theory model was used for calculating the mass transfer coefficients and true membrane retention. The membrane surface was modified by Friedel-Crafts reaction with propyleneoxide and catalyst aluminium trichloride. Surface bonded hydroxilic groups were detected by ATR-FTIR spectroscopy. Waterflux and retention of PEG's were measured on the same membrane before and after surface chemical modification. After modification, membranes had higher waterflux and higher retention of PEG. Waterflux and retention of PEG's for the membranes which were conditioned in solvents in the same way as modified membranes but without following surface reaction were unchanged.

Key words: polysulfone, membranes, chemical modification, Friedel-Crafts reactions, cross-flow membrane filtration, rejection properties

1 Uvod

S kemijsko modifikacijo površine polisulfonskih membran se izboljšajo njihove lastnosti pri membranski filtraciji. Membrane iz polisulfona imajo dobre mehanske lastnosti in veliko toplotno in kemijsko odpornost. Zaradi hidrofobnosti polisulfona je površina polisulfonskih membran pri membranski filtraciji dokaj dovzetna za adsorpcijo molekul topljenca^{1,2,3}. Kot

posledica se zmanjša radij por in pretok skozi membrano. Membrane, narejene iz hidrofilnih polimerov, imajo slabše mehanske lastnosti, a se zaradi hidrofilnosti površine membran v manjši meri pojavlja zmanjševanje pretoka s časom. Povečanje hidrofilnosti površine membrane je zelo pomemben faktor pri izboljšanju lastnosti membran.

Friedel-Craftsove reakcije so ustrezne za uvedbo hidrofilnih skupin na površino membran⁴. V reakciji propilenoksida in katalizatorja aluminijevega klorida^{5,6,7} se vežejo na površino polisulfonske membrane hidroksilne skupine preko alkilne verige dveh ogljikovih atomov. Dokaz vezanih skupin izvedemo z FTIR-ATR spektri površine membran⁸.

¹ Nerina VERKO, dipl.inž.kem.tehn.
Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo
2000 Maribor, Smetanova 17

V 'crossflow' membranski filtraciji retentat kontinuirno kroži po zgornji površini membrane. Tako se bolj koncentrirana raztopina tik ob membrani spira z njene površine. Z metodo spreminjanja hitrosti kroženja retentata določimo koeficiente prenosa snovi za molekule polietilenglikola (PEG) različnih molskih mas. Zadrževanje molekul PEG za polisulfonske membrane pred modifikacijo in po njej določimo v procesu 'crossflow' membranske filtracije z merjenjem koncentracije permeata in retentata. Zadrževalne lastnosti membran in koeficiente prenosa snovi izračunamo iz modela teorije filma in Sherwoodove zveze³.

2 Teorija

Zadržani topljenec se akumulira ob površini membrane, kjer njegova koncentracija postopno narašča. Ko koncentracija molekul topljenca na površini membrane doseže določeno stopnjo, se generira difuzijski tok molekul topljenca nazaj v retentat⁹. Po nekem času se vzpostavi ravnotežno stanje. Konvekcijski tok topljenca na površini membrane je uravnotežen s pretokom topljenca skozi membrano in difuzijskim tokom molekul topljenca s površine membrane nazaj v retentat. Koncentracijski profil se tvori v mejni plasti tik ob membrani. Ravnotežni pogoji so vzpostavljeni⁹, ko je konvektivni transport topljenca k membrani enak vsoti toka permeata in difuzijskega toka topljenca nazaj v retentat (enačba 1).

$$J_v \cdot c + D \cdot \frac{dc}{dx} = J_v \cdot c_p \quad (1)$$

Delež difuzijskega koeficienta D in debeline mejne plasti predstavlja v modelu teorije filma koeficient prenosa snovi. Model teorije filma (enačba 2) se uporablja za določanje koeficienta prenosa snovi pri membranski filtraciji.

$$\frac{(c_m - c_p)}{(c_b - c_p)} = \exp\left(\frac{J_v}{k_i}\right), \quad (2)$$

kjer so c_p , c_b , c_m koncentracije permeata, retentata in ob membrani, J_v je pretok skozi membrano in k_i je koeficient prenosa snovi. Koeficient prenosa snovi je močno odvisen od hidrodinamike sistema, lahko ga spreminjamo in optimiramo. Povezan je s Sherwoodovim številom. Za turbulentni tok velja enačba 3:

$$Sh = \frac{k_i \cdot d_h}{D} = 0,023 Re^{0,8} Sc^{0,33}, \quad (3)$$

kjer so Sh, Re in Sc brezdimenzijska števila in d_h hidravlični parameter. To enačbo uporabljamo za izračun resničnega zadrževanja membrane pred modifikacijo in po njej.

Na membransko filtracijo bistveno vplivajo interakcije med površino membrane in molekulami topljenca. Med dvema površinama delujejo Wan der Waalsove, Coulombove (elektrostatske) in hidrofobne sile. Gonilna sila za adsorpcijo je izražena kot Gibbsova prosta energija in je vsota vseh sil med topljencem, topilom in površino (membrano). Adsorpcijo sproži porast entropije¹ zaradi dehidracije površine sorbenta, dehidracije in/ali strukturne razporeditve molekul topljenca in v manjši meri zmanjšanje električnega polja delcev. Na adsorpcijo vplivajo tudi pH, ionska moč in temperatura.

3 Eksperimentalni del

Membrane pripravimo s potopitvijo 250 mikrometrov debele plasti 15% in 18% raztopine polisulfona v N,N-dimetilacetamidu v deionizirano vodo.

Stabilizacijo membran naredimo v procesu membranske filtracije z deionizirano vodo pri tlaku 4 bar oz. 40 bar za membrane iz 15% oz. 18% raztopine polisulfona. Nato izmerimo pretok vode.

Kondicioniranje membran v topilih izvedemo s potopitvijo v 100 ml topila po naslednjem vrstnem redu: metanol, butanol in heksan za 10 minut pri 20°C. Nato izvedemo reakcijo, po njej pa membrane potopimo v ista topila v obratnem vrstnem redu in jih spravimo v deionizirani vodi. Pred uporabo naslednjega topila membrane vedno osušimo med dvema filter papirjema. Za primerjavo membrane kondicioniramo v topilih tudi brez izvedbe reakcije.

Za izvedbo kemijske reakcije najprej pripravimo adicijsko spojino katalizator - reagent. 0,2g $AlCl_3$ previdno dodamo v majhnih porcijah v treh urah k 30 g propilenoksida pri 3°C. Mešamo z magnetnim mešalom. Reakcijsko zmes pripravimo z dodatkom 220 g ohlajenega heksana (3°C) k adicijski spojini. Ohlajene membrane potopimo za 15 minut v reakcijsko zmes pri 3°C in mešamo z mehanskim mešalom. Reakcijo prekinemo s potopitvijo membran v čisti heksan.

Membrane sušimo 48 ur v vakuumu pri 80°C in posnamemo ATR-FTIR spektre površine modificiranih in nemodificiranih membran.

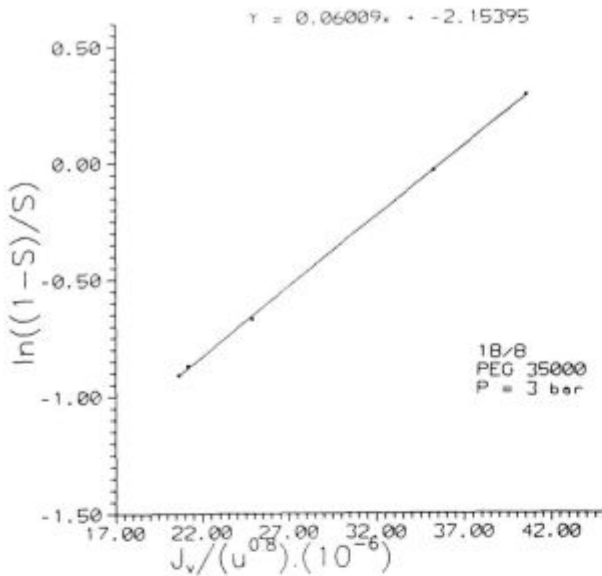
Testiranje nemodificiranih membran, pripravljenih iz 15% oz. 18% raztopine polisulfona, izvedemo v aparaturi za 'crossflow' membransko filtracijo z raztopinami PEG koncentracije 1,5 g/l in različnih molskih mas pri temperaturi 25°C. Hitrosti kroženja retentata spreminjamo od 108,2 cm/s do 304,8 cm/s oz. od 90,4 cm/s do 253,8 cm/s, tlak od 1 do 5 bar oz. od 10 do 40 bar. Membrane, pripravljene iz 15% oz. 18% raztopine polisulfona, pred modifikacijo in po njej testiramo pri izbranih konstantnih pogojih pri hitrosti kroženja 134,4 cm/s oz. 120,5 cm/s in tlaku 2 oz. 20 bar. Koncentracijo permeata in retentata merimo z diferenčnim refraktometrom.

4 Rezultati in diskusija

Zadrževalne lastnosti dane UF membrane so navadno predstavljene kot zadrževanje v odvisnosti od molske mase različnih makromolekul. Molska masa makromolekule, ki je skoraj popolnoma zadržana, se imenuje 'Mw cut-off' vrednost. Proizvajalci membran navadno podajajo Mw cut-off vrednost kot opazovano zadrževanje ($S=1-(c_p/c_b)$), ki pa je zelo odvisno od pogojev merjenja. Kot popravek za te vplive se uporablja resnično zadrževanje ($R=1-(c_p/c_m)$). Koncentracija ob membrani (c_m) je višja kot v retentatu zaradi koncentracijske polarizacije. Ker koncentracije ob membrani ni mogoče direktno meriti, jo izračunamo iz matematičnih modelov. Zadrževalne lastnosti za polisulfonske membrane določimo pri crossflow membranski filtraciji z metodo spreminjanja hitrosti kroženja retentata z 0,15% raztopinami PEG 10000, PEG 20000 in PEG 35000. Koeficiente prenosa snovi in resnično zadrževanje membran izračunamo iz modela teorije filma. V turbulentnem toku ocenimo koeficient prenosa snovi³ iz diagrama $\ln((1-S)/S)$ proti $J_v/u^{0,8}$ (slika 1).

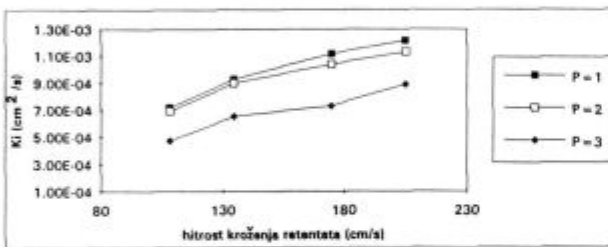
Dobljena premica ima odsek pri $\ln(1-R)/R$. Efekt netočnosti v dobljenem odseku je lahko viden v napaki pri izračunu koncentracije ob membrani. Dobljena 'Mw cut-off' vrednost glede na resnično zadrževanje za membrane iz 15% in 18% polisulfona je 35000. Z naraščanjem tlaka narašča koncentracija ob membrani, kar se vidi v povečanju razlike med opazovanim in resničnim zadrževanjem membrane.

Koeficienti prenosa snovi naraščajo s 'crossflow' hitrostjo (slika 2) zaradi intenzivnejšega spiranja bolj koncentrirane



Slika 1: Krivulja za oceno koeficienta prenosa snovi za membrano 18/8 in PEG 35000 pri tlaku 3 bar

Figure 1: Curve for estimating the mass transfer coefficient for membrane 18/8 and PEG 35000 at pressure 3 bar



Slika 2: Koeficienti prenosa snovi k_i v odvisnosti od 'crossflow' hitrosti za PEG 20000 pri tlakih od 1 do 3 bar za membrano iz 15% polisulfona

Figure 2: The mass transfer coefficients in dependence of crossflow velocity for PEG 20000 at pressure 1 to 3 bar for the membrane from 15% polisulfone

raztopine s površine membrane. Pri višjih tlakih imajo koeficienti prenosa snovi nižje vrednosti glede na zmanjšani difuzijski tok molekul topljenca s površine membrane nazaj v retentat.

Membrane iz 15% in 18% polisulfona kondicioniramo v topilih pred reakcijo in po njej. Za primerjavo membrane tudi samo kondicioniramo v topilih, na isti način, le brez reakcije. Posnamemo FTIR-ATR spektre površin modificiranih, kondicioniranih in nemodificiranih membran, iz katerih je razvidna vezava hidroksilnih skupin na površino membran, na katerih je bila izvedena reakcija.

Stabilizacijo z deionizirano vodo po kondicioniranju in kemijski modifikaciji membran izvedemo s postopnim zviševanjem tlaka od 1 do 5 bar za membrane iz 15% polisulfona in od 10 do 20 bar za membrane iz 18% polisulfona. Po stabilizaciji membran izmerimo pretok deionizirane vode pri istih tlakih. Pretok deionizirane vode ima za kondicionirano membrano iz 18% polisulfona enake vrednosti kot pred kondicioniranjem. Tlak 40 bar je verjetno dovolj visok, da potisne molekule topil iz por in strukture membrane. Iz tega podatka za tlak in vrednosti za površinsko napetost heksan-voda¹⁰, ki je 50,7 mN/m, ocenimo iz Laplaceove enačbe $P = \delta \cos\phi / 2r$ premer por. Med hidrofobno polisulfonsko membrano in hek-

sanom upoštevamo popolno omočljivost ($\cos\phi = 1$). Ocenjen premer por je 12,5 nm in ustreza območju premera por UF membran. Ta rezultat se dobro ujema z 'Mw cut-off' vrednostjo za membrane iz 18% polisulfona. Pretok deionizirane vode za kondicionirano membrano iz 15% polisulfona je nekoliko manjši kot pred kondicioniranjem. Tlak 5 barov verjetno ni dovolj visok za potisk molekul topila iz por in strukture membrane.

Membrane iz 15% in 18% polisulfona imajo po modifikaciji večjo vrednost pretoka deionizirane vode kot pred modifikacijo zaradi povečane hidrofilnosti površine membrane po kemijski reakciji. Tabela 1 prikazuje pretok deionizirane vode pred in po modifikaciji za membrano k18/61.

Tabela 1: Pretok vode pred modifikacij in po njej za membrano k18/61 (g/cm2s)

Table 1: Waterfluxes before and after modification for membrane k18/61 (g/cm2s)

	J(P=10 bar)	J(P=20 bar)	J(P=30bar)	J(P=40bar)
pred modif.	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$
po modif.	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$

Resnično zadrževanje membran za PEG 10000, PEG 20000 in PEG 35000 pred modifikacijo in po njej izračunamo iz Sherwoodove zveze (enačba 4). Po reakciji na površini 15% in 18% membran se resnično zadrževanje molekul PEG poveča, kot je razvidno s slike 3 in tabele 2 za membrano k18/43.

Tabela 2: Vrednosti resničnega zadrževanja za membrano k18/43 pred modifikacijo in po njej

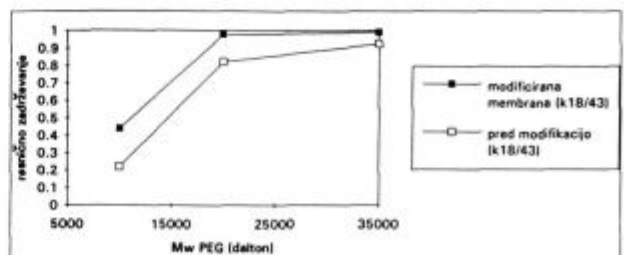
Table 2: True retention values for membrane k18/43 before and after modification

	R_{true} nemodificirane	R_{true} modificirane
PEG 10000	0,220	0,439
PEG 20000	0,820	0,978
PEG 35000	0,925	0,989

Vrednosti resničnega zadrževanja za kondicionirane membrane so nespremenjene pred kondicioniranjem v topilih in po njem.

5 Sklep

Asimetrične porozne membrane iz polisulfona so bile pripravljene s potopitvenim postopkom fazne inverzije iz 15%



Slika 3: Resnično zadrževanje za PEG 10000, PEG 20000 in PEG 35000 pred in po modifikaciji membrane k18/43 pri tlaku 20 bar in 'crossflow' hitrosti 90,4 cm/s

Figure 3: True retention for PEG 10000, PEG 20000 and PEG 35000 before and after modification for membrane k18/43 at pressure 20 bar and crossflow velocity 90,4 cm/s

in 18% raztopine polisulfona v N,N-dimetilacetamidu. Za meritev pretoka deionizirane vode se uporabi tlak 1 do 5 bar oz. 10 do 40 bar za membrane iz 15% oz. 18% raztopine polisulfona. Karakterizirane so bile v crossflow membranski filtraciji z raztopinami PEG različnih molskih mas. Določena 'Mw cut-off' vrednost za obe vrsti membran PEG 35000. Membrane, pripravljene iz 15% raztopine polisulfona, imajo višjo vrednost opazovanega zadrževanja v primerjavi z membranami iz 18% raztopine polisulfona.

Koeficienti prenosa snovi naraščajo s hitrostjo kroženja retentata. Difuzija molekul topljenca s površine membrane nazaj v retentat je namreč višja pri intenzivnejšem spiranju bolj koncentrirane raztopine s površine membrane. Z naraščanjem tlaka koeficienti prenosa snovi upadajo. Gonilna sila v membranski filtraciji je tlačna razlika, ki povzroči transport topljenca k površini membrane in skozi njo. Pri povišanem tlaku je povišan transport topljenca k površini membrane in zmanjšan transport v obratni smeri.

Površina membran je bila modificirana s Friedel-Craftsovo reakcijo propilenoksida in katalizatorja $AlCl_3$. Na površino vezane hidroksilne skupine so bile dokazane s spektroskopsko tehniko ATR-FTIR.

Pretoki deionizirane vode so bili izmerjeni pred modifikacijo in po njej in kondicioniranju v topilih. Po modifikaciji so bile vrednosti pretokov večje glede na povišano hidrofilnost površine. Pretoki membran iz 18% polisulfona, ki so bile samo kondicionirane v topilih, brez izvedene reakcije, so bili nespremenjeni. Uporabljen tlak 40 bar je bil dovolj visok za potisk molekul topil iz por in strukture membrane. Iz tega podatka za tlak in vrednosti za površinsko napetost heksan-voda je bil iz Laplaceove enačbe ocenjen premer por 12,5 nanometrov. Pretoki deionizirane vode za kondicionirane membrane iz 15% polisulfona so nekoliko manjši v primerjavi s pretoki pred kon-

dicioniranjem. Tlak 5 bar verjetno ni dovolj visok za potisk vseh molekul topil iz strukture membrane.

Zadrževanje molekul PEG 10000, PEG 20000 in PEG 35000 je bilo določeno za membrane pred modifikacijo in po njej ter kondicioniranju v topilih. Resnično zadrževanje membran je izračunano iz Sherwoodove zveze. Po modifikaciji so vrednosti resničnega zadrževanja višje zaradi povišane hidrofilnosti površine modificiranih membran. Za kondicionirane membrane so vrednosti resničnega zadrževanja nespremenjene pred kondicioniranjem in po njem.

6 Literatura

- ¹W. Norde: *Fundamentals and Applications of Surface Phenomena Associated with Fouling and Cleaning in Food Processing*, Sweden, 1981
- ²M. Nystrom, J. A. Howell: *Flux Enhancement in Membranes in Bioprocessing: Theory and application*, London, 1993, 243-264
- ³J. L. Nilsson: *A study of ultrafiltration membrane fouling*, Lund University Sweden, 1989
- ⁴L. Breithbach: Heterogeneous functionalizing of polisulfone membranes; *Angew. Makromol. Chem.*, 184, 1991, 183-196
- ⁵R. M. Roberts, A. A. Khalaf: *Friedel-Crafts alkylation chemistry; A century of discovery*, John Wiley Sons, Inc. New York, 1980
- ⁶D. C. Sherrington: *Polymer-supported reactions in organic synthesis*; John Wiley Sons; Inc. New York, 1980
- ⁷A. Higuchi T. Nakagava: Surface modified polysulfone hollow fibers.III.Fibres having a hidrokside group; *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1990, 1973
- ⁸D. A. Skoog, D. M. West: *Principles of instrumental analysis; Second Edition* Sannders College, 1980
- ⁹M. Mulder: *Basic principles of membrane technology*; Kluwer Academic Publishers, Netherlands
- ¹⁰E. Washburn: *International Critical Tables*; Vol. IV, London, 1962, 436