ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.47 Nr kol. 1537

Konrad DUDZIŃSKI[1], Andrzej CHWOJNOWSKI[1], Ewa ŁUKOWSKA[1]

ZASTOSOWANIE POLISULFONÓW I POLIETEROSULFONÓW DO WYTWARZANIA SUCHYCH TESTÓW

Streszczenie. Otrzymano membrany z roztworów polisulfonów i polieterosulfonów używając N,N-dimetyloformamid jako rozpuszczalnika i polivinylopirolidonu jako poroforu. Membrany żelowano w wodzie dejonizowanej. Badania właściwości membran wykonano pod kątem ich późniejszego zastosowania do wytwarzania suchych testów do oznaczania witaminy C w sokach owocowych.

POLYSULFONES AND POLYETHERSULFONES APPLICATION FOR SEMIPERMEABLE MEMBRANES PREPARATION

Summary. Membranes of polysulfone and polyethersulfone were prepared from mixtures containing N,N-dimethylformamide as solvent and polyvinylpirollidone as additive. Water was used as non-solvent. Membranes assessment were made at an angle of its later applications in dry tests for vitamin C determination in fruit juices.

1. Wstęp

Pierwsze membrany półprzepuszczalne zostały wytworzone przez Loeba i Sourirajana we wczesnych latach sześćdziesiątych [1]. Od tego czasu nastąpił bardzo szybki rozwój technik membranowych. Obecnie membrany są stosowane praktycznie w każdej gałęzi przemysłu. Dzięki temu możliwy jest wzrost wydajności i jakości wytwarzanych produktów przy jednoczesnym zmniejszeniu energochłonności i zanieczyszczenia środowiska. Polisulfony i polieterosulfony odznaczają się wysoką odpornością na czynniki chemiczne, jak również wytrzymałością mechaniczną. Z tego względu są bardzo obiecującymi materiałami do wytwarzania membran płaskich i kapilarnych [2].

[1] Instytut Biocybernetyki I Inżynierii Biomedycznej PAN ul. Ks. Trojdena 4, 02-109 Warszawa, e-mail: dionizos@ibib.waw.pl, achwoj@ibib.waw.pl, ewluko@ibib.waw.pl

W zależności od warunków formowania otrzymuje się membrany charakteryzujące się zróżnicowanymi parametrami użytkowymi [3, 4]. Porowatość i przepuszczalność można również kontrolować poprzez dodanie do roztworu polimeru innych substancji lub polimerów [5, 6]. Celem pracy jest próba przystosowania membran polisulfonowych i polieterosulfonowych do zastosowania w technologii suchych testów chemicznych. Obecnie istniejące testy nie umożliwiają prowadzenia oznaczeń w mediach silnie zanieczyszczonych różnego rodzaju zawiesinami i emulsjami o intensywnym zabarwieniu. Tego typu roztworami są soki i przeciery owocowo-warzywne, ścieki przemysłowe zawierające zawiesiny, gnojowice, emulsje olejowe i inne roztwory zawierające różnego typu upostaciowione składniki. Obecnie istnieją testy chemiczne umożliwiające oznaczanie witaminy C, kationów i anionów w roztworach wodnych. Warunkiem koniecznym prawidłowego działania tych testów jest brak własnego zabarwienia roztworu oznaczanego. W pewnych sytuacjach utrudnia to wykonywanie oznaczeń, a w przypadku warunków polowych często jest to niemożliwe. Membrana wytworzona na powierzchni testu zatrzymuje przeszkadzające zawiesiny i emulsje, przepuszczając bezbarwny roztwór do właściwego pola testowego. Odczytu testu dokonuje się na odwrotnej stronie.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Membrany otrzymywano z polisulfonów (PSU) Udel P-1700 produkcji BP Amoco i polieterosulfonów (PES) Ultrason E 6020P produkcji BASF. Jako rozpuszczalnika użyto N,N-dimetyloformamidu cz. (DMF) produkcji POCH. Polivinylopirolidon 40000 (PVP) produkcji Jansen Chimica stosowano jako porofor. Przed użyciem DMF był osuszany za pomocą destylacji z użyciem wysokosprawnej kolumny destylacyjnej. Polimery przed użyciem suszono w 150^{0}C pod ciśnieniem atmosferycznym przez 16 godzin. PVP był suszony w 90^{0}C pod ciśnieniem atmosferycznym przez 8 godzin. Podłożem, na które nanoszono membrany, była bibuła chromatograficzna Schleicher & Schuell nr 3446. W niektórych doświadczeniach przed nałożeniem roztworu polimeru bibułę nasycano wodą dejonizowaną lub etanolem skażonym eterem etylowym i suszono przez 1 min. Niekiedy nasycano ją wodnymi roztworami DMF o różnych stężeniach.

2.2. Otrzymywanie membran

Roztwory polimerów przygotowywano dwoma metodami. W przypadku roztworów polimerów nie przekraczających stężenia 15%, umieszczano odważoną ilość polimeru, PVP

i DMF w kolbie okrągłodennej, następnie gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 8 godzin. Metoda ta nie nadaje się do przygotowywania roztworów o większych stężeniach. W tym przypadku stosowano mieszanie mechaniczne w temperaturze otoczenia. Operacja ta trwała od 8 do 16 godzin, w zależności od typu polimeru i stężenia roztworu.

Następnie przygotowany roztwór nanoszono na podłoże i ręcznie rozprowadzano po całej powierzchni bibuły. Żelowanie przeprowadzano wodą dejonizowaną o temperaturze otoczenia. Po wyjęciu membran z kąpieli żelującej suszono je przez kilka godzin w 80 – 100^{0}C pod ciśnieniem atmosferycznym.

3. Wyniki

Wykonano wstępne badania przepuszczalności membran wykorzystując soki pomarańczowy i karotka. Kroplę soku nanoszono na powierzchnię membrany,' następnie mierzono czas przesiąkania i obserwowano zabarwienie bibuły, która znajdowała się po przeciwnej stronie membrany. Ze względu na wstępny charakter badań, wzrokowa ocena przepuszczalności membran była jedyną stosowaną metodą. Przykładowe wyniki umieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Stopień usunięcia upostaciowionych barwnych składników z soków owocowych i czas filtracji przez membrany z PSU i PES. Bibuły przed naniesieniem membrany zostały nasycone etanolem i suszone przez 1 min w temperaturze otoczenia

Rodzaj soku	PSU/PVP [%wag/%wag]				PES/PVP [%wag/%wag]
	16,8/3,2	16,5/4,7	16,3/6,2	19,4/3,1	16/0
	Intensywność zabarwienia bibuły / czas filtracji [s]				
karotka	b. słabe / 180	b. słabe /60	bezbarwna/60	wynik niejednoznaczny	b. słabe /140
pomarańczowy	b. słabe / 180	bezbarwna/60	bezbarwna/40	wynik niejednoznaczny	–
czarna porzeczka	intensywne/10	intensywne/10	intensywne/10	wynik niejednoznaczny	intensywne/10

Membrany otrzymanej z roztworu o składzie 19,4%wag. PSU i 3,1%wag. PVP w stosunku do masy całego roztworu nie można było w sposób jednoznaczny ocenić, gdyż za każdym razem otrzymywano inne wyniki. Podobnie zachowywały się membrany otrzymane z roztworów zawierających powyżej 19,4% wag. PSU.

W celu sprawdzenia związania membrany z bibułą wykonywano próby oderwania jej od podłoża. Jeżeli rozdzielenie warstw nie było możliwe, uznawano, że membrana jest bardzo dobrze związana z bibułą. Wybrane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki badania związania membrany z podłożem

Roztwór stosowany do nasycania bibuły	PSU/PVP (%wag / %wag)		PES/PVP (%wag / %wag)
	11,4 / 12,5	16,5 / 4,7	16,0 / 0
	związanie membrany z podłożem		
woda dejonizowana	słabo związana	-	-
etanol skażony eterem etylowym	b. dobrze związana	b. dobrze związana	b. dobrze związana
80% DMF	-	b. dobrze związana	-
-	b. dobrze związana (roztwór przesiąka)	b. dobrze związana (roztwór przesiąka)	b. dobrze związana (roztwór przesiąka)

Membrany otrzymane na bibule nasyconej wodą dejonizowaną można bardzo łatwo oddzielić od podłoża. Bardzo dobre wyniki uzyskuje się nasycając bibułę etanolem, a następnie susząc ją przez 1 min w temperaturze otoczenia. Membrana jest bardzo dobrze związana z podłożem. Takie same wyniki uzyskuje się w przypadku stosowania 80% wodnego roztworu DMF do nasycania podłoża celulozowego. Roztwory polimerów o stężeniach niższych niż 16,5% zbyt szybko wsiąkają w suchą bibułę. Otrzymane w ten sposób membrany nie nadają się do zastosowania w technologii suchych testów chemicznych.

4. Wnioski

Stwierdzono że membrany wykonane z roztworów polimerów o stężeniu około 16,5% nadają się do usuwania upostaciowionych barwnych składników z soków owocowych. Dodatek PVP jako poroforu do roztworów polisulfonów w granicach 4,7 – 6,4% wag. jest optymalny. W każdym z wymienionych przypadków stwierdzono brak zabarwienia bibuły lub zabarwienie było na tyle słabe, aby nie przeszkadzać w wykonywaniu oznaczeń witaminy C. Metoda stosowana obecnie nie gwarantuje otrzymywania w sposób powtarzalny membran z roztworów zawierających powyżej 19% wag. PSU. Przyczyną jest zbyt duża lepkość stężonych roztworów, co utrudnia równomierne ich rozprowadzenie na powierzchni podłoża.

Na obecnym etapie badań stwierdzono że najlepszym roztworem do nasycania bibuły przed nanoszeniem roztworu polimeru jest etanol skażony eterem etylowym. W porównaniu z wodnym roztworem DMF nie powoduje on rozmiękania bibuły, a zapewnia równie dobrą przyczepność membrany do podłoża.

Literatura

1. Loeb S., Sourirajan S.: Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. Adv. Chem. Ser., 1962, vol. 38, s. 117.
2. Ismail A. F., Dunkin I. R., Gallivan S. L., Shilton S. J.: Production of super selective polysulfone hollow fiber membranes for gas separation. Polymer, 1999, vol. 40, s. 6499 – 6506.
3. Barth C., Goncalves M. C., Pires A. T. N., Roeder J., Wolf B. A.: Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. J. Membr. Sci., 2000, vol. 169, s. 287 – 299.
4. Machado P. S. T., Habert A. C., Borges C. P.: Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membrane. J. Membr. Sci., 1999, vol. 155, s. 171 – 183.
5. Jongok Won, Yong Soo Kang, Hyun Chae Park, Un Young Kim: Light scattering and membrane formation studies on polysulfone solutions in NMP and in mixed solvents of NMP and ethyl acetate. J. Membr. Sci., 1998, vol. 145, s. 45 – 52.
6. Bowen W. R., Doneva T. A., Yin H. B.: Polysulfone – sulfonated poly(ether ether)ketone blend membranes: systematic synthesis and characterisation. J. Membr. Sci., 2000, vol. 181, s. 253 – 263.

Abstract

Membranes of polysulfone (Udel P-1700, BP Amoco) and polyethersulfone (Ultrason E 6020P, BASF) were prepared from mixtures containing N,N-dimethylformamide as solvent and polyvinylpirollidone as additive. Homogenous solution of polymer in DMF with polymer concentrations less than 15% were prepared by boiling in round bottomed flask under reflux during 8 hours. In other cases mechanical stirring up to 16 hours was used. The solutions were cast on the support (absorbent paper Schleicher&Schuell nr 3446). The films were immediatly immersed in the coagulation bath of pure water at room temperature. The membranes were kept in the coagulation bath for 2 hours. Afther that, they were dried at 80-100^{0}C under atmospheric pressure for several hours. The support was saturated with ethanol and dried 1 minute at room temperature or deionized water or DMF aqueous solution in some experiments. The films will mainly make use of dry tests for vitamin C determination in fruit juices. Therefore fruit juices were used for determine membranes selectivity. For this purpose a juicedrop was put on membrane and the other side was observed. The weaker color of absorbent paper the better was membrane. Time of juice percolation was measured too. Results are showed in table 1. Membranes adhesion were tested. If it isn't possible to tear the mem-

brane away from the support than it was recognized, the membrane has good adhesion. Results are showed in table 2. It is preliminary work and visual valuation was only applied. It was found that the polymer concentration about 16,5% is good for juice filtration. The PVP concentrations from 3,2 to 6,4% are optimal. We obtain colourless or near colourless solution in all cases. Ethanol is an optimal solution for the support saturation. However 80% DMF aqueous solution provides very good membran adhesion, it softens the absorbent paper.