

Gryzelda POŹNIAK¹, Ryszard POŹNIAK¹

MEMBRANY Z MODYFIKOWANEGO POLI(TLENKU FENYLENU)

Streszczenie. Przedstawiono możliwości zastosowania aminowanego poli(tlenku fenylenu) jako materiału membranowego. Właściwości membran porowatych sprawdzono w procesie ultrafiltracji albuminy krwi wołowej, a żelowych w dializie dyfuzyjnej mieszanin kwasów i soli.

MEMBRANES FROM MODIFYING POLY(PHENYLENE OXIDE)

Summary. The paper discusses the possible ways of using aminated poly(phenylene oxide) as membrane material. Porous membranes were tested in protein filtration and solid membranes served for separation of acids and salts.

1. Wprowadzenie

Poli(tlenek fenylenu) znany jest jako materiał o doskonałej stabilności termicznej, chemicznej i mechanicznej. Membrany formowane z poli(tlenku fenylenu) nie są jeszcze tak rozpowszechnione jak membrany z polisulfonu, ale w ostatnich latach zainteresowanie tym polimerem wyraźnie się zwiększa [1-2]. Polimer ten wykazuje jednak silnie hydrofobowy charakter. W procesach transportu masy przez membrany bardzo ważnym czynnikiem jest zwilżalność materiału membranowego. W przypadku porowatych membran ultrafiltracyjnych hydrofobowy charakter polimeru jest przyczyną silnego odpychania cząsteczek wody, co spowalnia proces filtracji i wymaga stosowania wyższych ciśnień transmembranowych. Ponadto na polimerach hydrofobowych łatwiej zachodzi niespecyficzna adsorpcja substancji białkowych i koloidalnych. Tym samym zwiększona jest podatność tego typu membran na blokowanie porów i utrudniona jest ich regeneracja [3]. Hydrofilizacja materiału membranowego jest jedną ze skuteczniejszych metod przeciwdziałania tym zjawiskom lub minimaliza-

¹ Politechnika Wrocławska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: pozniak@novell.itn.pwr.wroc.pl

cji ich negatywnych efektów. Hydrofilizację można prowadzić różnymi metodami, przykładowo przez:

- działanie plazmą niskotemperaturową na powierzchnię membran [4, 5],
- wprowadzenie funkcyjnych grup jonowymiennych do materiału membranowego [6, 7].

Zaletą poli(tlenku fenylenu) jest możliwość jego chemicznej modyfikacji, w wyniku której wprowadzając grupy funkcyjne do membran:

- porowatych można hydrofilizować ich powierzchnię i uzależniać transport białka od pH,
- litych można otrzymać żelowe membrany jonowymiennych, z możliwością stosowania w procesach dialitycznych.

Żelowe membrany jonowymiennych z grupami aminowymi stosowane są w procesie dializy dyfuzyjnej do usuwania lub odzyskiwania kwasów ze ścieków powstających w przemyśle metalurgicznym [8]. Dotychczasowe nasze prace [9] dotyczyły zastosowania do tego celu membran interpolimerowych z układu polietylen//poli(styren-co-diwinylbenzen).

Celem prezentowanej pracy było otrzymanie z aminowanego poli(tlenku fenylenu) membran ultrafiltracyjnych i sprawdzenie ich przydatności w procesie filtracji albuminy krwi wołowej oraz żelowych membran jonowymiennych i sprawdzenie ich przydatności w procesie dializy dyfuzyjnej mieszanin kwasów i soli.

2. Część doświadczalna

2.1. Membrany

Poli(tlenek fenylenu) (PPO) poddawano reakcji chlorometylowania eterem metylochloro-metylowym w roztworze chloroformu wobec zmiennych ilości katalizatora, jakim był czterochlorek cyny: 0,05; 0,1 i 0,15 mola/mol PPO. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. W produktach oznaczano zawartość chloru metodą Schönigera, a stopień przyłączonych grup chlorometylowych do PPO potwierdzono metodą $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz). Z pochodnych chlorometylowych PPO formowano:

- porowate membrany asymetryczne metodą inwersji faz (wariant mokry), stosując układ czteroskładnikowy: 10% roztwór PPO w chloroformie z dodatkiem 20% nonanolu (w stosunku do chloroformu) i metanol jako nierozpuszczalnik,
- lite membrany z 10% roztworu PPO w chloroformie.

Reakcję aminowania prowadzono na porowatych i litych membranach uformowanych z pochodnych chlorometylowych stosując 50% (obj.) roztwór 1,2-diaminoetanu w mieszaninie metanolowo-wodnej (1:1 obj.). Aminowanie w temperaturze pokojowej trwało jedną dobę. Stężenie grup aminowych określano opierając się na oznaczeniach zawartości azotu.

2.2. Charakterystyka membran

Membrany porowate charakteryzowano przed i po modyfikacji oznaczając: strumień wody w celce ultrafiltracyjnej Amicon 8200 pod ciśnieniem 0,1 MPa, porowatość metodą grawimetryczną i średni wymiar porów z zależności Ferry-Faxena.

Membrany żelowe, tzn. lite po aminowaniu, charakteryzowano oznaczając ich pęcznienie w wodzie i pojemność jonowymienną.

2.3. Właściwości transportowe membran

2.3.1. Membrany porowate

Właściwości transportowe membran porowatych w stosunku do albuminy krwi wołowej (BSA) określano w aparacie Amicon 8200 pod ciśnieniem 0,1 MPa. Sposób postępowania był następujący:

- mierzono strumień buforu weronałowego o pH=3 lub 9 po 1 godz. filtracji – J_b^o ,
- następnie buforowy roztwór BSA o stężeniu 1 g/dm³ – J_p ,
- BSA zastępowano buforem i ponownie mierzono strumień buforu – J_b^f ,
- membranę myto poza aparatem kolejno 0,1 M HCl, wodą, 0,1 M NaOH i wodą (cykl dwukrotny) i ponownie mierzono strumień buforu – J_b^c .

Na tej podstawie obliczano wskaźniki filtracji:

- wskaźnik blokowania membrany

$$FI = (1 - J_b^f/J_b^o) \quad (1)$$

- wskaźnik odzysku strumienia po myciu membrany

$$FR = J_b^c/J_b^o \quad (2)$$

- wskaźnik redukcji strumienia przy filtracji białka:

$$RF = (1 - J_p/J_b^o) \quad (3)$$

- stopień zatrzymania BSA

$$R = (1 - c_p/c_o) \quad (4)$$

gdzie c_p i c_o , odpowiednio, stężenia białka w permeacie i w roztworze wyjściowym (oznaczenie metodą Lowry'ego).

2.3.2. Membrany żelowe

Rozdział kwasów i soli techniką dializy dyfuzyjnej prowadzono w laboratoryjnym dializerze dwukomorowym. Powierzchnia czynna membrany wynosiła 4,9 cm². Komory napełniano jednakową objętością mieszaniny kwasu i soli oraz wodą (po 35 cm³). Stężenie kwasu w dializacie oznaczano alkalimetrycznie, a stężenie soli metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (AAAnalyst 100 firmy Perkin-Elmer). Współczynniki przenikania (P) badanych elektrolitów obliczano z zależności [9]:

$$\ln\{c_0/(c_0 - 2c_t)\} = 2 P S t/V d \quad (5)$$

w której: c_0 i c_t , oznaczają odpowiednio, stężenie początkowe elektrolitu i stężenie elektrolitu przetransportowanego po czasie t ; S powierzchnia czynna membrany, V obj. elektrolitu i wody, d , grubość membrany.

3. Omówienie wyników

3.1. Membrany porowate

Przeprowadzono modyfikację chemiczną PPO w celu poprawienia właściwości transportowych membran porowatych poprzez zmianę hydrofobowego charakteru tego polimeru w wyniku wprowadzenie słabo zasadowych grup aminowych. Obecność tych grup powinna także minimalizować blokowanie membran podczas filtracji substancji białkowych przy odpowiednim pH.

Pierwszym etapem modyfikacji jest chlorometylowanie pierścienia benzenowego w PPO wobec katalizatora Friedel-Craftsa [10]. Czynnikiem regulującym stopień podstawienia był stosunek molowy katalizatora do polimeru. Z pochodnych chlorometylowych formowano asymetryczne membrany porowate. Nie można było bowiem formować membran bezpośrednio z pochodnych aminowych PPO, ponieważ pod działaniem diaminu chlorometylaty (niezależnie od stopnia podstawienia) ulegały sieciowaniu. Charakterystykę chlorometylatów i membran porowatych uformowanych z tych produktów przedstawiono w tabeli 1.

Ograniczenie ilości katalizatora spowodowane zostało faktem, że reakcji chlorometylowania towarzyszy reakcja sieciowania [10], w wyniku czego powstają nierozpuszczalne produkty, nieprzydatne do formowania membran. Do wyznaczenia stopnia podstawienia przyjęto przesunięcie protonów grupy chlorometylowej $\delta=4,95-4,96$ ppm w spektrogramach $^1\text{H-NMR}$ [10].

Tabela 1
Charakterystyka membran z PPO i chlorometylowanego PPO

Rodzaj membrany	Zawartość chloru %	Stopień podstawienia %	Strumień wody $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
PPO	0	0	138
CPPO/0,05	7,7	33	287
CPPO/0,10	12,6	52	475
CPPO/0,15	17,9	82	734

CPPO/x – oznacza chlorometylat otrzymany wobec x moli SnCl_4

Wraz ze zwiększeniem stopnia podstawienia PPO grupą chlorometylową zmieniają się warunki formowania membran porowatych (między innymi zmiana lepkości roztworów chlorometylatów). W wyniku uzyskano membrany o zróżnicowanych strukturach, co potwierdzają wartości przepływów hydraulicznych.

Właściwości membran po etapie aminowania przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Charakterystyka membran z aminowanego PPO

Rodzaj membrany	Zawartość azotu %	Porowatość całkowita %	Średni wymiar porów nm
PPO	0	84	46
APPO/0,05	1,5	81	34
APPO/0,10	2,3	85	49
APPO/0,15	3,8	89	68

Wprowadzenie grup aminowych na powierzchnię membrany z PPO zmieniło jej charakter hydrofobowy, o czym świadczą właściwości transportowe membran w stosunku do BSA zebrane w tabeli 3.

Tabela 3

Wskaźniki filtracji BSA przy pH=3 i pH=7

Rodzaj membrany	Wskaźnik blokowania %		Wskaźnik odzysku strumienia %		Wskaźnik redukcji strumienia %		Stopień zatrzymania %	
	pH=3	pH=7	pH=3	pH=7	pH=3	pH=7	pH=3	pH=7
APPO/0,05	42	58	79	62	58	67	96	97
APPO/0,10	32	49	87	65	55	62	98	95
APPO/0,15	28	46	89	69	51	59	97	98
PPO	67	69	53	55	79	82	95	96

Membrany o dobrych właściwościach separacyjnych powinny charakteryzować się małymi wartościami wskaźnika blokowania membran (fouling index, FI) i wskaźnika redukcji strumienia przy filtracji białka (RF), a dużymi wartościami wskaźnika odzysku strumienia po myciu membrany (FR). Takie warunki spełniają membrany z aminowanego PPO; wszystkie parametry transportowe modyfikowanych membran są lepsze w porównaniu z membraną z niemodyfikowanego PPO. Wprowadzone do PPO grupy aminowe uzależniają transport białka od pH. Zdecydowanie lepsze rezultaty uzyskano prowadząc filtrację białka przy pH=3. Wynika to ze wspomagającego efektu odpychania elektrostatycznego równoimiennych ładunków BSA i membrany. Przy pH=7 białko ma ładunek ujemny ($pI=4,8$), a membrana jest obojętna, natomiast przy pH=3 zarówno białko, jak i membrana mają ładunek dodatni. Oczywiście, im większe stężenie grup aminowych w PPO, tym większy ładunek na membra-

nie i większy efekt hydrofilizacji jej powierzchni, co znajduje odzwierciedlenie we właściwościach transportowych badanych membran.

O przydatności membran w biotechnologicznych procesach separacji świadczy też stopień zatrzymania substancji białkowych. Modyfikacja PPO nie spowodowała zmian w wartościach stopni zatrzymania BSA; wszystkie przekraczają 95%.

3.2. Membrany żelowe

Do aminowania wytypowano membrany lite formowane z chlorometylatu otrzymanego przy maksymalnym stosowanym udziale katalizatora (0,15 mol SnCl_4 na mol PPO) w reakcji chlorometylowania. Po aminowaniu 1,2-diaminoetanem uzyskano żelową słabo zasadową membranę o pojemności jonowymiennej 3,14 mmol/g suchej membrany i stopniu pęcznienia w wodzie równym 39%.

Istotnym kryterium przy doborze membrany do dializy dyfuzyjnej są wartości współczynników przenikania składników mieszaniny i ich strumieni oraz różnice pomiędzy tymi wartościami dla kwasu i soli. Wartości te dla jednoskładnikowych elektrolitów przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4
Współczynniki przenikania i strumienie badanych elektrolitów

Rodzaj elektrolitu	Stężenie elektrolitu mol/dm ³	Współczynnik przenikania m ² /h	Strumień elektrolitu mol/m ² h
HCl	0,1	28,8	4,4
	0,5	35,7	15,0
	1,0	44,6	16,4
KCl	1,0	5,5	0,6
H ₂ SO ₄	0,1	57,4	525,0
	0,5	46,4	115,0
	1,0	37,8	60,8
K ₂ SO ₄	1,0	1,2	13,9

Im większe stężenia HCl, tym większe wartości strumieni i współczynników przenikania, natomiast w przypadku H₂SO₄ ta zależność jest odwrotna. Wynika to z większej dehydratacji membran przez kwas siarkowy, co potwierdzają też badania Kobuchi'ego [8]. Dla obu badanych soli parametry transportowe są dużo mniejsze niż dla kwasów.

Sprawdzono jeszcze jak efektywna jest otrzymana membrana w stosunku do mieszanin kwasów i soli – tabela 5. W przypadku mieszanin, wartości współczynników przenikania tak kwasów jak i soli, są większe niż przy transporcie jednoskładnikowych roztworów. Bliższe układów rzeczywistych są mieszaniny, w których większe jest stężeniem kwasu niż soli.

Tabela 5

Współczynniki przenikania kwasów i soli w mieszaninach

Rodzaj mieszaniny	Stężenie elektrolitów mol/dm ³		Współczynniki przenikania m ² /h	
	kwas	sól	kwas	sól
HCl - KCl	1	1	94,3	12,5
HCl - KCl	1	0,5	82,1	9,3
H ₂ SO ₄ - K ₂ SO ₄	1	1	52,2	9,3
H ₂ SO ₄ - K ₂ SO ₄	1	0,5	78,1	7,4

Porównanie współczynników przenikania wskazuje, że wielokrotnie szybszy jest transport kwasów niż soli przez membranę z aminowanego poli(tlenku fenylenu).

4. Wnioski

Poli(tlenek fenylenu) łatwo ulega reakcji chlorometylowania wobec katalizatorów Friedel-Craftsa. Z produktów chlorometylowania można formować porowate i lite membrany. Membrany porowate po aminowaniu 1,2-diaminoetanem wykazują bardzo dobre właściwości transportowe w stosunku do albuminy krwi wołowej, a żelowe mogą być wykorzystywane do rozdziału mieszanin kwasów i soli w dializie dyfuzyjnej.

Literatura

1. Kruczek B., Matsuura T.: Development and characterization of homogeneous membranes from high molecular weight sulfonated polyphenylene oxide. *J. Membr. Sci.*, 1998, 146, 263-275.
2. Schauer J., Albrecht W., Weigel T.: The preparation of microporous membranes from blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 73, 161-167.
3. Nilsson J.L.: Protein fouling of UF membranes: causes and consequences. *J. Membr. Sci.*, 1990.
4. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.: Modification of polysulfone membranes 1. CO₂ plasma treatment. *Eur. Polym. J.*, 1999, 35, 1419-1428.
5. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.: Modification of polysulfone membranes 3. Effect of nitrogen plasma. *Eur. Polym. J.*, 2000, 36, 1563-1569.

6. Pożniak G., Bryjak M., Trochimczuk W.: Sulfonated polysulfone membranes with antifouling activity. *Angew. Makromol. Chem.*, 1995, 233, 23-31.
7. Kabsch-Korbutowicz M., Pożniak G., Trochimczuk W., Winnicki T.: Separation of humic substances by porous ion-exchange membranes from sulfonated polysulfone. *Sep. Sci. Technol.*, 1994, 29, 2345-2358.
8. Kobuchi Y., Motomura H., Noma Y., Hanada F.: Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis. *J. Membr. Sci.*, 1986, 27, 173-181.
9. Pożniak G., Trochimczuk W.: Interpolymer anion exchange membranes, I. *Angew. Makromol. Chem.*, 1980, 92, 155-168.
10. Warszawsky A., Kahana N., Deshe A., Gottlieb H.E., Arad-Yellin R.: Halomethylated polysulfone: reactive intermediates to neutral and ionic film-forming polymers. *J. Polym. Sci., Part A*, 1999, 28, 2885-2905.

Abstract

Chloromethylated poly(phenylene oxide) (CPPO) was investigated as the basic material for preparation of porous and solid membranes. CPPO was obtained in the process of chloromethylation catalyzed by various amounts of SnCl_4 . The obtained support was aminated with 1,2-diaminoethane. It was shown that presence of amine groups on the surface of porous membrane significantly improved filtration properties of bovine serum albumin solution. That improvement was vital for pH=3 solution. In comparison to unmodified PPO membranes, fouling was reduced of three-folds but solute rejection parameter was kept at the same level. Gel-like ion-exchange membranes, obtained by amination of solid CPPO membranes, were tested for dialytic separation of acids from their mixture with suitable salts: HCl-KCl and $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$. It was shown that permeation of acids as several times higher than their salts.