

Friedel-Crafts-ove reakcije na površini membran iz polisulfona

Friedel-Crafts Reactions on the Surfaces of Polysulphone Membranes

Verko N.¹, Č. Stropnik, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru

Membrane iz polisulfona smo na površini kemijsko modificirali z vrsto Friedel-Crafts-ovih reakcij elektrofилne substitucije aromatskih delov molekule polisulfona. Na površino membrane smo vezali polarne in nepolarne skupine, ki tvorijo hidrofilno oziroma hidrofobno oblogo. S kemijsko modifikacijo površine membrane se spremenijo njene lastnosti v procesu separacije, kot so koncentracijska polarizacija in začepljenost por membrane oziroma fouling.

Ključne besede: polisulfon, membrane, kemijska modifikacija, reakcije po Friedel-Crafts-u

The surfaces of polysulphone membranes were chemically modified with a series of Friedel-Crafts electrophilic substitutions of aromatic rings in polysulphone molecules. Polar and nonpolar groups forming hydrophilic and hydrophobic coatings were bonded on the surface of membranes. With the chemical modification of membrane surfaces their properties were changed as concentration polarisation and fouling.

Key words: polysulphone, membranes, chemical modification, Friedel-Crafts reactions

1. Uvod

Pri ultrafiltraciji in mikrofiltraciji se pojavi problem koncentracijske polarizacije in "foulinga": topljenec se nakopiči ob površini membrane, pore se zožijo oziroma začeplijo. Membrane iz polisulfona na površini kemijsko modificiramo¹, ker pričakujemo spremembo adsorpcije topljenca in s tem spremembo koncentracijske polarizacije in foulinga².

Membrane pripravimo iz 15 % raztopine polisulfona v N,N-dimetilacetamidu s postopkom fazne inverzije. Na površini membran¹ izvedemo Friedel-Crafts-ove reakcije z različnimi reagenti in katalizatorji³. Pred in po reakcijah je potrebno membrane kondicionirati⁴ z različnimi topili (voda, metanol, butanol, heksan).

Modificirane membrane karakteriziramo z določitvijo transportnih lastnosti ter s pomočjo IR-spektrov njihove površine.

2. Teoretični del

Asimetrične porozne membrane pripravimo s postopkom fazne inverzije: tanko plast 15 % raztopine polisulfona v N,N-dimetilacetamidu potopimo v koagulacijsko kopel, ki je čista deionizirana voda. Topilo difundira iz plasti raztopine polimera v netopilo, netopilo pa difundira v raztopino polimera. Zaradi novo nastalih termodinamskih neravnotežij pride do

fazne inverzije, ki vodi v nastanek asimetrične porozne membrane.

Katalizatorji za reakcije po Friedel-Crafts-u so Lewis-ove kisline, ki so akceptorji elektronskih parov. Imajo velik dipolni moment in sposobnost tvoriti adicijske spojine s topilom oziroma z reagenti v reakcijski zmesi. V adicijskih spojinah z reagentom močno povečajo polarnost nekaterih vezi. V končni fazi to lahko privede do nastanka karbokationa, ki vstopa kot elektrofil v reakcijo po Friedel-Crafts-u.

Trdni AlCl₃ se vselej nahaja v dimerni obliki. Aktivni katalizator za reakcije pa je monomerni AlCl₃. Njegova vez z molekulo topila v adicijski spojini je šibkejša od vezi med dvema molekulama AlCl₃ v dimeru; zato se AlCl₃ kot katalizator lažje sprošča iz adicijske spojine kot iz dimera.

Reakcije na površini membrane predstavljajo heterogeni sistem; membrana je trdna faza, reakcijska zmes pa je bistra raztopina (reakcija z butirolaktonom) oziroma fina suspenzija (reakcija s klordekanom ter propilenoksidom).

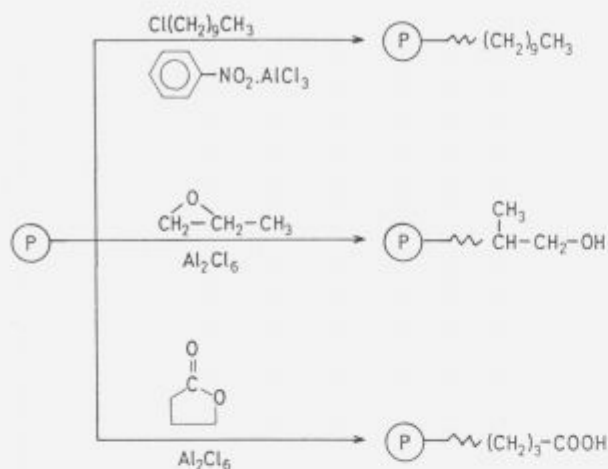
3. Eksperimentalni del

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

Reakcije po Friedel-Crafts-u izvedemo na tisti površini membrane, ki je ob njenem nastanku v stiku z netopilom (zgornja stran membrane); vse reakcije izvajamo v ultrafiltracijski celici.

¹ Nerina VERKO, dipl. inž. kem. tehn.
Fakulteta za kemijo in kem. tehn.
Smetanova ul. 17, 62000 Maribor

Na **sliki 1** so shematsko predstavljene izvedene reakcije s klordekanom, propilenoksidom in butirolaktonom.



Slika 1: Prikaz vezanih skupin na površino membran iz polisulfona
Figure 1: Presentation of bonded groups on polysulphone membrane surface

Reakcijski sistemi s trdnim $AlCl_3$ so zelo reaktivni. Trdni $AlCl_3$ zelo burno reagira; lokalne temperature se močno povečajo, kar povzroči potek številnih nekontroliranih reakcij, reakcijska zmes pa postane smolnata in nedefinirane sestave. Zato dodajamo trdni $AlCl_3$ v reakcijsko zmes dobro uprašen, počasi in v malih količinah ob intenzivnem mešanju in hlajenju. Tem zapletom se izognemo z uporabo adicijske spojine $AlCl_3$ z nitrobenzenom.

Pred reakcijo s klordekanom oziroma propilenoksidom v ultrafiltracijski celici pri določenem tlaku kondicioniramo membrano tako, da pretočimo skozije trikrat 250 ml vode, dvakrat 250 ml metanola, dvakrat 250 ml butanola in 250 ml heksana; pred reakcijo z butirolaktonom pa le trikrat z 250 ml vode in 250 ml metanola.

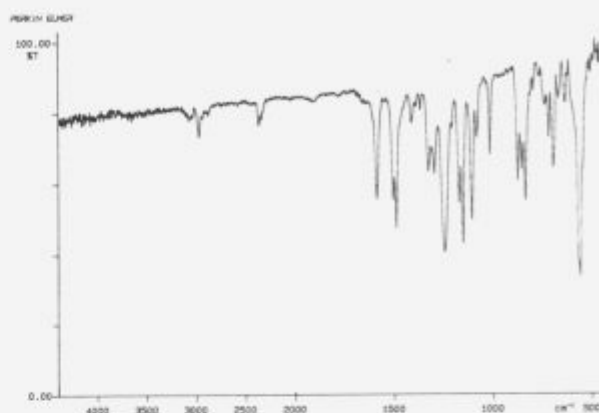
Reakcije potekajo tako, da na površino kondicionirane membrane v ultrafiltracijski celici ob intenzivnem mešanju vlijemo reakcijsko zmes. Reakcijska zmes je sestavljena v prvem primeru iz 100 ml klordekana in 4,53 g adicijske spojine $AlCl_3$ z nitrobenzenom (reakcija poteka dve minuti in pol pri $20^\circ C$), v drugem primeru iz 28,81 g propilenoksida, 157,8 ml heksana in 0,2 g trdnega $AlCl_3$ (reakcija poteka pet minut pri $5^\circ C$) in v tretjem primeru iz 20 ml butirolaktona, 160 ml metanola in 3,5 g trdnega $AlCl_3$ (reakcija poteka dve minuti in pol pri $20^\circ C$). Adicijsko spojino $AlCl_3$ in nitrobenzena pripravimo z dodajanjem 26,6 g $AlCl_3$ v majhnih porcijah v 100 ml nitrobenzena pri $5^\circ C$.

Po reakciji kondicioniramo membrano z istimi topili v obratnem vrstnem redu.

IR spektre površine membran lahko posnamemo na FTIR spektrometru s pomočjo ATR celice. Z zrcali usmerimo IR žarek na kristal, v katerem se pred prehodom v detektor ob popolnem odboju večkrat sreča s površino vzorca.

4. Rezultati in diskusija

Priprava membran je potekala po standardnem postopku. Posneli smo IR spekter površine nemodificirane membrane (**slika 2**), ki povsem ustreza IR spektru polisulfona⁶.



Slika 2: IR spekter površine membrane iz polisulfona
Figure 2: IR spectrum of the polymer surface membrane

Membrane smo kondicionirali z deionizirano vodo, metanolom, butanolom in heksanom pred reakcijo, po reakciji pa z istimi topili v obratnem vrstnem redu. Pri tem smo merili pretoke topli (**tabela 1**).

Tabela 1: Vrednosti pretokov topli skozi membrane pred reakcijo in po reakciji

Table 1: Solvent fluxes for membranes before and after reaction

PRETOKI (m^3/m^2 dan); (bar)							
d. voda	8.4 (7)	5.8 (7)	10.2 (7)	10.6 (7)	11.1 (7)		Pretoki pred reakcijo
metanol	13.4 (7)	21.0 (7)	22.4 (5)	24.9 (7)	36.2 (7)		
butanol	9.4 (7)	6.2 (7)	11.8 (7)	/	/		Reakcija
heksan	92.0 (7)	17.4 (2)	24.2 (2)	/	/		
	/	klordekan	propilenoksid	/	butirolakton		Reakcija
heksan	20.8 (2)	3.7 (2)	51.6 (1.6)	/	/		Pretoki po reakciji
butanol	12.0 (7)	6.4 (7)	30.1 (5)	/	/		
metanol	28.3 (3.5)	15.2 (5)	35.3 (2)	33.0 (7)	62.4 (7)		Reakcija
d. voda	12.2 (5)	17.4 (5)	23.0 (4)	12.07 (7)	18.8 (7)		

Nemodificirana membrana, kondicionirana s topili, kaže povišane pretoke topli pri kondicioniranju s topili v obratnem vrstnem redu. Membrane, na katerih so bile izvedene reakcije, kažejo višje vrednosti pretokov v primerjavi z nemodificirano membrano; po reakciji s propilenoksidom (hidrofilna obloga) imajo pretoki topli skozi membrane višje vrednosti kot po reakciji s klordekanom (hidrofobna obloga). Pri reakciji z butirolaktonom smo kondicionirali membrane le z deionizirano vodo in metanolom; nemodificirana membrana ima le nezatno povišane vrednosti pretokov pri spiranju s topili v obratnem vrstnem redu, membrana, na kateri je bila izvedena reakcija, pa ima nekoliko višje vrednosti pretokov v primerjavi z nemodificirano.

5. Zaključki

V ultrafiltracijski celici smo kondicionirali membrane za reakcijo na površini s spiranjem z vodo, metanolom, butanolom in heksanom, po reakciji pa z istimi topili v obratnem vrstnem redu; pri tem smo določili tudi njihove transportne lastnosti.

Pretoki se pri spiranju membran s topili v obratnem vrstnem redu povečajo v primerjavi s prvotnimi pretoki že pri nemodificirani membrani; pri modificiranih membranah pa je povišanje pretokov še bolj izrazito. Razviden je tudi trend, da se pri vezavi hidrofobne obloge (klordekan) isti pretoki manj povečajo kot pri vezavi hidrofilne obloge (propilenoksid).

Pri reakcijah z butirolaktonom smo membrane kondicionirali le z vodo in metanolom. Pri nemodificirani membrani so pre-

toki pri spiranju s topili v obratnem vrstnem redu le minimalno povišani; nekoliko bolj pa so povišani pretoki skozi membrane, na katerih so bile izvedene reakcije.

Že samo kondicioniranje membran spreminja njihove pretočne lastnosti. Tako samo z merjenjem permeabilnosti nemo-
dificiranih in modificiranih membran ne moremo zanesljivo ugotoviti učinka kemijske modifikacije.

S FTIR-ATR tehniko smo posneli IR spektre površine modificiranih membran. Površine modificiranih membran niso gladke; zato se pojavi problem prileganja membran ob kristal v ATR celici, kar otežuje karakterizacijo kemijsko modificirane površine polisulfonske membrane.

6. Literatura

- ¹ L. Breithbach, E. Hinke, E. Stande: Heterogeneous functionalizing of polysulphone membranes, *Angew. Makromol. Chem.* 184, 1991, 183-196.
- ² A. Higuchi, N. Iwata, M. Tsubaki, T. Nakagava: Surface modified polysulfone hollow fibres, *J. Appl. Polym. Sci.* 36, 1988, 1753.
- ³ D. C. Sherrington: Polymer-supported reactions in organic synthesis, John Wiley, New York, 1980.
- ⁴ G. A. Olah: Friedel-Crafts alkylation chemistry, John Wiley, New York, 1984.
- ⁵ E. Hinke: *Doctor thesis*, Universitat Essen, 1990.
- ⁶ Hymmel/Scholl: Atlas der Polymer und Kunststoffanalyse, New York, 1978.