

Kemijska modifikacija polimernih membran iz polisulfona

Chemical Modification of Polysulfone Membranes

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

Membrane iz polisulfona smo na površini kemijsko modificirali z vrsto Friedel-Craftsovih reakcij elektrofilne 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 mikrofiltracije, kot so njena prepustnost, antiabsorpcijske lastnosti in selektivnost membrane pri ločevanju snovi iz raztopine.

Ključne besede: polisulfon, membrane, kemijska modifikacija, reakcije po Friedel-Craftsu.

The surfaces of polysulfone membranes were chemically modified with a series of Friedel-Crafts electrophilic substitutions of aromatic rings in polysulfone molecules. Polar and nonpolar groups forming hydrophilic or hydrophobic coatings were bonded on the surface of membranes. With the chemical modification of membrane surfaces their properties were changed: permeability, antiabsorption properties and selectivity at separation of substances from solutions.

Key words: polysulfone, membranes, chemical modification, Friedel-Crafts reactions.

1 Uvod

Membrane iz polisulfona uporabljamo za mikrofiltracijo, to je proces ločevanja makromolekul, kjer tlačna razlika 0,1 do 2 bara povzroči pretok permeata skozi polimerno membrano.

Zaradi izboljšanja selektivnih lastnosti membrane in zmanjšanja koncentracijske polarizacije, ki se pojavi med procesom mikrofiltracije, površino membrane kemijsko modificiramo^{1,2} z različnimi reagenti z reakcijo Friedel-Craftsove elektrofilne substitucije aromatskih delov molekule polisulfona. Reakcija z reagenti, ki imajo vezane polarne skupine, da površini membrane hidrofilni značaj, z nepolarnimi reagenti pa hidrofobni značaj. To bistveno vpliva na antiabsorpcijske^{3,4,5} lastnosti membrane, na pretok raztopine skozi membrane in na selektivne lastnosti membrane.

2 Teorija

Med procesom mikrofiltracije pride s časom do koncentracijske polarizacije; pretok permeata se zmanjša, ker se topljenec nakopiči ob stenah por in se le-te zmanjšajo; nastopi močno povečanje koncentracije retentata ob membrani. Zmanjšan radij por povzroči zmanjšanje pretoka po Hagen-Poiseuille zakonu³:

$$J = \frac{n \cdot \pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot d}$$

J pretok skozi membrano
r radij por

n število por na enoto površine
 ΔP tlačna razlika
d dolžina pore
 η viskoznost raztopine

Membrane, pripravljene iz polimerov, ki vsebujejo polarne skupine, in membrane, ki imajo polarne skupine vezane le na površini, imajo sposobnost antiabsorpcije^{3,5,6}; na površini membrane pride do zmanjšane koncentracijske polarizacije.

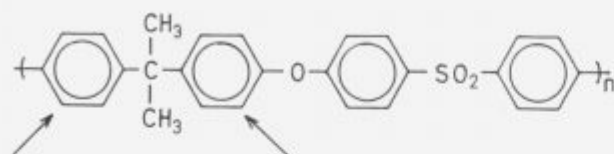
Antiabsorpcija se podaja z razmerjem med pretokom raztopine in med pretokom deionizirane vode skozi membrano in je v sorazmerju z razmerjem četrth potence radijev por.

$$\frac{r_s^4}{r_0^4} = \frac{J \cdot \eta}{J_0 \cdot \eta_0}$$

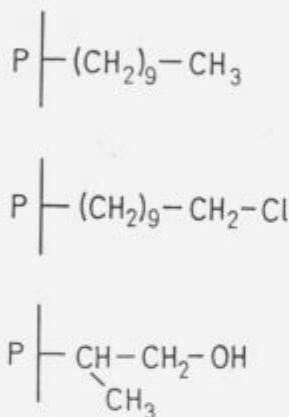
r_s efektivni radij por, ko je topljenec iz raztopine absorbi-
ran v pore
 r_0 radij por pri pretoku deionizirane vode
J pretok raztopine topljenca skozi membrano
 J_0 pretok deionizirane vode skozi membrano
 η viskoznost raztopine topljenca
 η_0 viskoznost deionizirane vode

Reakcija elektrofilne aromatske substitucije najverjetneje poteka na obeh benzenovih jedrih polisulfona ob vezanih metilnih skupinah, ki benzenovi jedri sicer aktivirata na orto položaju, vendar pa poteče reakcija zaradi steričnih ovir metilnih skupin na meta položaju (**shema 1**).

Reakcija ne poteče na benzenovih jedrih ob sulfonski skupini, ker ju le-ta deaktivira. Iz reagenta se s pomočjo katalizatorja aluminijevega triklorida tvori karbokation, ki nastopa kot elektrofil v reakciji elektrofilne aromatske substitucije.



Shema 1: Kemijska formula polisulfona.
Scheme 1: Chemical formula of Polysulfone.



Shema 2: Prikaz vezanih skupin na površino polisulfonske membrane.
Scheme 2: Presentation of bonded groups on polysulfone membrane surface.

3 Eksperimentalni del

Kot osnovne reakcije kemijske modifikacije površine polisulfonske membrane smo izvedli reakcije alkiliranja (**shema 2**):

- z 1-klordekanom in trdnim katalizatorjem AlCl_3
- z 1-klordekanom in heksanom v razmerju 1:1 in raztopino katalizatorskega kompleksa AlCl_3 v nitrobenzenu
- z 1-klordekanom in heksanom v razmerju 1:10 in raztopino katalizatorskega kompleksa AlCl_3 v nitrobenzenu
- z 1,10 -diklordekanom in raztopino katalizatorskega kompleksa AlCl_3 v nitrobenzenu;
- s propilenoksidom in heksanom ter trdnim katalizatorjem AlCl_3

Reakcije so potekale tako, da smo membrano iz polisulfona pritrdili na dno steklene cevi, z vrha pa smo uvedli reakcijsko zmes na gornjo površino membrane. Po določenem času (30 sekund, 60 sekund, 90 sekund) za reakcije z alkilhalogenidi in 10 minut za reakcije s propilenoksidom, smo reakcijsko zmes odlili, površino membrane pa sprali s heksanom in deionizirano vodo.

Merili smo pretoke deionizirane vode skozi kemijsko modificirane membrane in jih primerjali z vrednostmi pretokov za nemodificirane membrane.

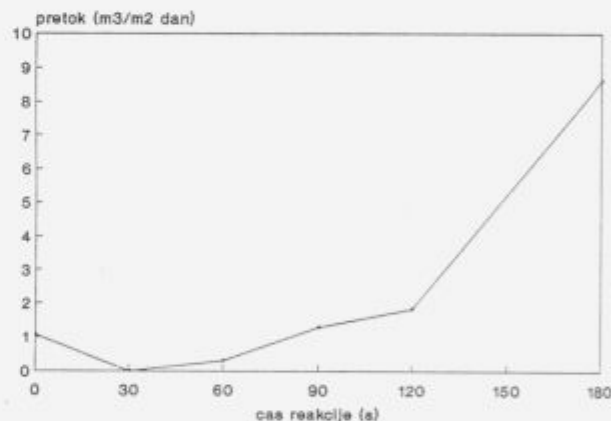
S kvalitativno elementno analizo smo v raztopini po razklopu membrane po Lassagneu določali kloridni ion in sicer za modificirano membrano z 1,10-diklordekanom in za nemodificirano membrano.

4 Rezultati in diskusija

Slika 1 prikazuje vrednosti pretokov deionizirane vode v odvisnosti od časa reakcije alkiliranja površine membrane z 1-klordekanom in trdnim katalizatorjem AlCl_3 . Pri času reakcije nič se nahaja vrednost pretoka za nemodificirano membrano. Pri času reakcije 30 sekund pade vrednost pretoka deionizirane vode skoraj na nič. Predvidevamo, da se na površino membrane vežejo alkilne verige, kar tvori hidrofobn oblogo, ki povzroči padec pretoka deionizirane vode. Možno je tudi raztapljanje alkilirane površine membrane in ponovno obarjanje polimera na njeno površino.

Pri nadaljnjem povečevanju časa reakcije vrednosti pretokov deionizirane vode naraščajo. Pri času reakcije nad 180 sekund se membrana preluknja zaradi raztapljanja alkilirane površine membrane v reakcijski zmesi. Izmenično alkiliranje nemodificirane plasti membrane in raztapljanje alkilirane površine v reakcijski zmesi poteka do preluknjanja membrane.

ODVISNOST PRETOKA OD ČASA REAKCIJE
(1-klordekan in trdni katalizator)



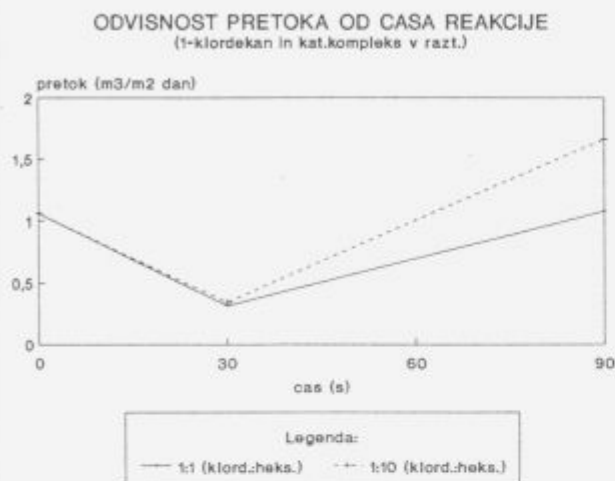
Slika 1: Odvisnost pretoka deionizirane vode od časa reakcije za 1-klordekan in trdni katalizator.

Figure 1: Deionised water fluxes in dependence on reaction time for 1-chlorodecan and solid catalyst.

Reakcijo alkiliranja površine membrane z 1-klordekanom in raztopino katalizatorskega kompleksa AlCl_3 v nitrobenzenu smo izvedli z razredčitvijo reagenta s heksanom v razmerju 1:1 in 1:10. Izmerili smo pretoke deionizirane vode skozi tako modificirano membrano (**slika 2**). Pri času nič je vrednost pretoka deionizirane vode skozi nemodificirano membrano. Ko poteka reakcija 30 sekund, se alkilne verige predvidoma vežejo na površino membrane, in hidrofobn obloga povzroči padec pretoka. Pri času reakcije 90 sekund je vrednost pretoka deionizirane vode v primeru, ko smo reakcijo alkiliranja izvedli z zmesjo 1-klordekan : heksan (1:10) višja kot v primeru, ko smo reakcijo alkiliranja izvedli z zmesjo 1-klordekan : heksan (1:1).

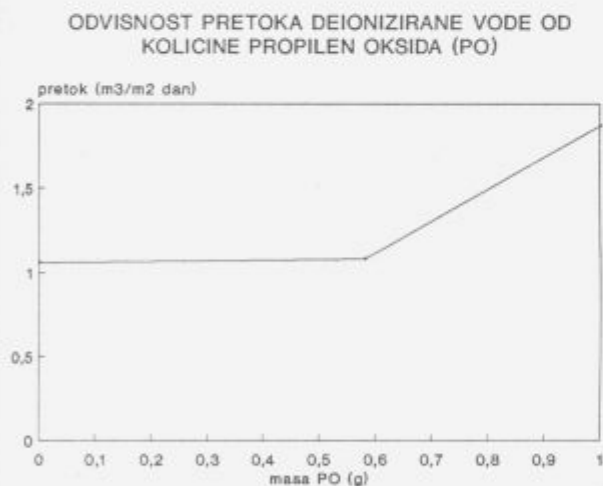
Med vrednostmi pretokov deionizirane vode za reakcijo z 1-klordekanom in trdnim katalizatorjem AlCl_3 in za reakcijo z

1-klordekanom, razredčenim s heksanom in katalizatorskim kompleksom $AlCl_3$ v nitrobenzenu, ni bistvene razlike.



Slika 2: Odvisnosti pretoka deionizirane vode od časa reakcije za 1-klordekan in katalizatorski kompleks v raztopini.

Figure 2: Deionised water fluxes in dependence on reaction time for 1-chlorodecan and catalyst complex in solution.



Slika 3: Odvisnost pretoka deionizirane vode od količine propilen oksida (PO) v reakcijski zmesi.

Figure 3: Deionised water fluxes in dependence on amount of propylene oxide in reaction mixture.

S kvalitativno elementno analizo smo po razklopu membrane po Lassagneu v raztopini določili kloridni ion v primeru z 1,10-diklordekanom modificirane membrane; po razklopu nemodificirane membrane kloridnega iona nismo dokazali.

Slika 3 prikazuje vrednosti pretokov deionizirane vode v odvisnosti od vsebnosti propilenoksida (PO) v reakcijski zmesi. V primeru, ko je reakcijska zmes bogatejša na propilen ok-

sidu, je vrednost pretoka deionizirane vode višja. Predvidevamo, da je to posledica večje gostote hidrofilne obloge.

5 Zaključki

S kemijsko modifikacijo površine membrane lahko reguliramo ključne lastnosti membrane, ki so pomembne pri ločevanju snovi v procesu mikrofiltracije. Vplivamo lahko na njeno prepustnost, zmanjšanje koncentracijske polarizacije retentata ob membrani med procesom mikrofiltracije in izboljšamo lahko njeno selektivnost pri ločevanju snovi iz raztopine.

Z reakcijami z alkilhalogenidi se tvori na površini membrane hidrofozna obloga, kar povzroči zmanjšanje pretokov deionizirane vode skozi tako modificirane membrane. V raztopini po razklopu membrane, modificirane z 1,10-diklordekanom smo določili kloridni ion, kar kaže na to, da najverjetneje potekajo reakcije alkiliranja aromatskih jeder po Friedel-Craftsu v verigah polisulfona.

Z reakcijami propilenoksida na površino polisulfonske membrane se preko krajših alkilnih verig vežejo hidroksilne skupine, ki tvorijo na površini membrane hidrofilno oblogo; pretok deionizirane vode se poveča.

6 Literatura

- 1 D.C.Sherrington: Syntheses and separations using functional polymers, John Wiley, New York, 1988
- 2 D.C.Sherrington: Polymer-supported reactions in organic synthesis, John Wiley, New York, 1980
- 3 A.Higuchi, N.Iwata, M.Tsubaki, T.Nakagawa: Surface-modified polysulfone hollow fibers, J.Appl.Polym.Sci. 36, 1753,(1988)
- 4 A.Noshay, L.M.Robeson: Sulfonated polysulfone, J.Appl. Polym.Sci.20,1885, (1976)
- 5 A.Higuchi, T.Nakagawa: Surface modified polysulfone hollow fibers, III. Fibers Having a Hydroxide Group, J.Appl.Polym.Sci.41, 1973, (1990)
- 6 A.Higuchi, T.Nakagawa: Surface modified polysulfone hollow fibers, II. Fibers Having CH CH CH SO Segments and Immersed in HCl Solution, J.Appl.Polym.Sci.40, 709, (1990)