

# Funcționalizarea polimerilor de tipul polisulfonei și polifenilenoxidului pentru realizarea unor membrane cu afinitate

DANA GARGANCIUC<sup>1\*</sup>, GHEORGHE BĂTRÎNESCU<sup>2</sup>, GHEORGHE NECHIFOR<sup>3</sup>, MIHAELA OLTEANU<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Agenția Regională pentru Protecția Mediului, Str. Al. Borneanu, Nr.4, 060758, București, România

<sup>2</sup>Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, Șos. Panduri, Nr. 90-92, 050663, București, Romania

<sup>3</sup>Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Str. Polizu, Nr. 1-7, 011061, București, Romania

<sup>4</sup>Universitatea București, Facultatea de Chimie, Bd. Regina Elisabeta, Nr. 4-12, 030018, București, România

*Literature relates the membrane modification as a way to obtain affinity membranes having new mechanical and physical-chemical properties, specific to each application. One of the most used technique for the modification of the membrane characteristics consists of grafting the different reactive functions on polymeric chain: -COOH, NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -X, -OH etc. This paper offers an original variant for preparation of modified polysulphone by Friedel-Crafts acylation and the obtaining of brominated polyphenyleneoxide.*

*Keywords: polysulphone, polyphenyleneoxide, reactive functions, acylation, bromination*

Un prim pas în vederea obținerii unei membrane cu afinitate o reprezintă introducerea grupelor funcționale în matricea polimerică din care se va constitui membrana [1]. Un material ideal pentru separările de afinitate trebuie să îndeplinească în același timp o serie de condiții legate de afinitatea ridicată față de ligand, disponibilitatea grupărilor reactive pentru reacții directe cu grupările libere din compusul care trebuie separat, lipsa de toxicitate, preț scăzut. Funcționalizarea este dependentă de reactivitatea chimică a polimerului de bază, fiind posibile procese cum ar fi: introducerea unor grupări funcționale, convertirea grupărilor funcționale existente sau chiar grefarea unor noi polimeri [2]. Introducerea grupărilor funcționale și ulterior atașarea liganzilor cu specificitate, pe centrele active create, prezintă un interes deosebit pentru realizarea sistemelor cu afinitate. Odată ce materialul polimeric este selectat, se activează prin introducerea unor grupe funcționale în matrice, pentru a o face reactivă față de grupele liganzilor care intervin în separarea de afinitate. În utilizarea polimerilor ca materiale membranare corelarea structură / proprietăți (permeabilitate, afinitate chimică specifică, porozitate) reprezintă un aspect important.

O categorie importantă de grupe reactive este reprezentată de cele de tipul: -R-COOH, -COOR, -Ar-COOH, -CH<sub>2</sub>Br. Acestea pot fi introduse în structura polimerului prin reacții de acilare de tip Friedel-Crafts, respectiv prin substituție radicalică în catena laterală [3,4]. Prin tehnica de funcționalizare chimică proprietățile mecanice ale membranei polimerice nu sunt afectate; în plus, membrana capătă un caracter hidrofil, care crește cu gradul de substituție al polimerului.

Datele de literatură referitoare la acest subiect arată faptul că aceste membrane au proprietăți superioare din punct de vedere al capacității de a fixa diverși liganzi, ducând la creșterea performanțelor de separare prin ultrafiltrare de afinitate [5-7].

Lucrarea prezintă sintezele unor materiale polimerice (polisulfonă acilată și polifenilenoxid bromurat) care să conducă la obținerea de membrane cu grupe funcționale active. Spre deosebire de lucrări similare citate în literatura de specialitate, noutatea celor prezentate în materialul de față constă în stabilirea unor condiții de lucru care au

condus la obținerea de suporturi activate cu grad ridicat de funcționalizare.

## Parte experimentală

### Materiale utilizate

-Polisulfonă (PSF) ULTRASON (S3010-BASF-Germania): M-36.000 g/mol, densitate 1,24 g/cm<sup>3</sup>, conținut de apă 0,8% la 23°C.

-Anhidridă maleică pentru sinteză (Merck): densitate specifică 1,32 g/cm<sup>3</sup> la 55°C, p.t. 51-53°C, p.f. 200°C.

-Anhidridă ftalică pentru sinteză (Merck): p.t. 129-132°C, p.f. 285°C.

-Cloroformiat de etil pentru sinteză (Merck): densitate specifică 1,14 g/cm<sup>3</sup> la 20°C; p.t. 81°C, punct de fierbere 94°C.

-Clorură de aluminiu anhidră pentru sinteză (Merck): puritate > 98%; p.t. 180-181°C (sublimare); densitate specifică 2,44 g/cm<sup>3</sup> la 20°C.

-Polifenilenoxid (PPO) - Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice București: pulbere alb-gălbuie, temperatură de tranziție vitrosă (T<sub>g</sub>)-195 - 210°C.

-N-bromsuccinimidă de sinteză (Merck): masă molară 178 g/mol, puritate: > 99%, temperatură de topire 174 - 179°C (descompunere).

-Azo-izo-butironitril de sinteză (Merck): masă molară 164,2 g/mol, puritate 98%, densitate specifică 1,11 g/cm<sup>3</sup> la 20°C, p.t. 102 - 105°C (descompunere).

-Tetraclorură de carbon anhidră (Oltchim - Rm.Vâlcea).

### Metode

Polisulfona a fost funcționalizată prin acilări Friedel-Crafts, iar modificarea polifenilenoxidului a decurs prin bromurare radicalică la catena laterală. Compușii acilați au fost caracterizați structural pentru evidențierea grupărilor funcționale prin spectroscopie în IR și RMN.

Polifenilenoxidul bromurat a fost caracterizat prin spectroscopie RMN, care oferă date referitoare la gradul de bromurare și poziția bromului fixat, precum și prin determinarea timpului de gelificare, care pune în evidență reactivitatea radicalilor -CH<sub>2</sub>Br din lanțul polimeric.

### Mod de lucru

Sinteza polisulfonei modificate a avut loc într-o instalație de laborator formată din balon de reacție cu trei găuri,

\* email: dani\_garganciuc@yahoo.com

prevăzută cu refrigerent ascendent, agitator mecanic și pâlnie de picurare. Agentul de acilare fin mojarat se suspensionează sub agitare în clorură de metilen dehidratată, după care se introduce clorura de aluminiu anhidră necesară desfășurării procesului. Se adaugă în mod continuu, sub agitare, polisulfonă dizolvată în diclormetan, cu un debit de 1 – 1,2 cm<sup>3</sup>/min. Amestecul de reacție se încălzește la 40°C și este menținut la reflux timp de 14 h, într-o baie termostatăă, după care se răcește și se supune prelucrării. Se îndepărtează solventul prin distilare, apoi amestecul de culoare brun-roșcată este tratat cu alcool etilic la rece, într-o baie de apă cu gheață, când are loc precipitarea produsului de reacție. Solidul obținut după separarea precipitatului se purifică prin dizolvări repetate în solvent, precipitări și spălări repetate cu alcool etilic, până când soluția de spălare este limpede. Produsul uscat are aspectul unei pudre de culoare alb-gălbuie.

Reacțiile chimice de obținere a polisulfonei cu grupări alchil-carboxil, aril-carboxil și cu grupări esterice sunt prezentate în figurile 1 – 3.

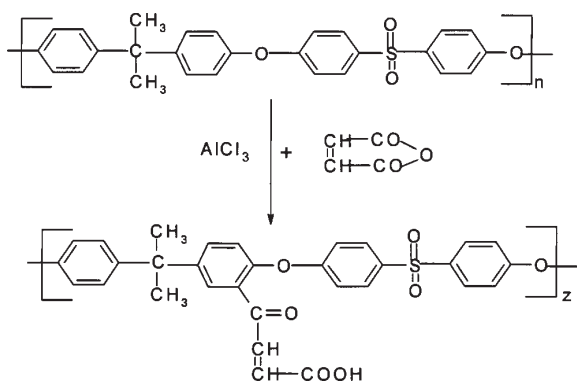


Fig. 1. Activarea polisulfonei prin acilare cu anhidridă maleică

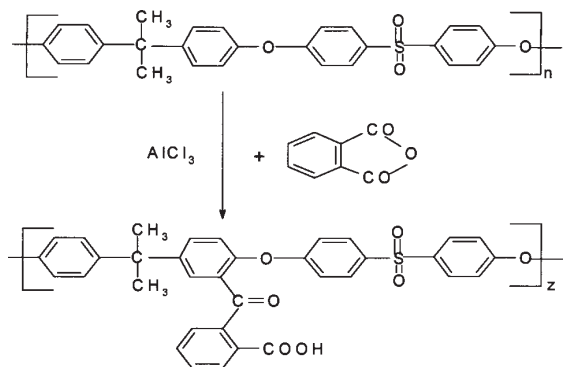


Fig 2. Activarea polisulfonei prin acilare cu anhidridă ftalică

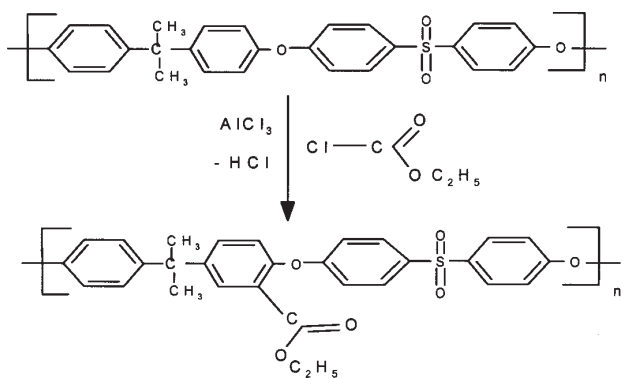


Fig.3. Activarea polisulfonei prin acilare cu cloroformiat de etil

Pentru fiecare din cele trei acilări au fost efectuate câte cinci variante de sinteze în care s-au menținut constante condițiile de lucru, singurul parametru variabil fiind raportul molar polisulfonă (PSF) / agent de acilare / AlCl<sub>3</sub>.

Aspectele cele mai importante care s-au urmărit în aceste sinteze, au fost: diluția și omogenitatea amestecului de reacție, adăugarea soluției polimerice cu debit constant, sub agitare continuă, termostatarea vasului de reacție pentru a evita apariția supraîncălzirilor locale, prelucrarea adecvată a amestecului de reacție în scopul diminuării pierderilor pe parcursul etapelor și al obținerii unui randament cât mai bun în substanță pură.

Bromurarea polifenilenoxidului la catena laterală a avut loc într-un vas de reacție din sticlă, prevăzută cu gură de alimentare, coloană de refluxare și manta de termostatare, în care s-a introdus cantitatea corespunzătoare de tetraclorură de carbon în care se dizolvă la cald, sub agitare, polifenilenoxidul. După dizolvarea completă a polimerului se introduc inițiatorul și bromsuccinimida, în una sau mai multe porții. Se ridică temperatura de reacție până la refluxarea solventului, menținându-se masa de reacție sub agitare circa 5 h. La sfârșitul procesului se separă prin filtrare succinimida rezultată, iar soluția polimerică este supusă operației de desolventare. Eliminarea solventului din mediul de reacție filtrat se realizează prin injectarea acestuia în apă cu temperatura de minim 85°C, tetraclorura evaporată fiind recuperată prin condensarea vaporilor acesteia într-un refrigerent. Se obține astfel polifenilenoxid bromurat sub formă de fulgi de culoare alb-gălbuie. Produsul solid obținut este uscat și apoi se utilizează la realizarea membranelor.

Schema reacției de bromurare este prezentată în figura 4.

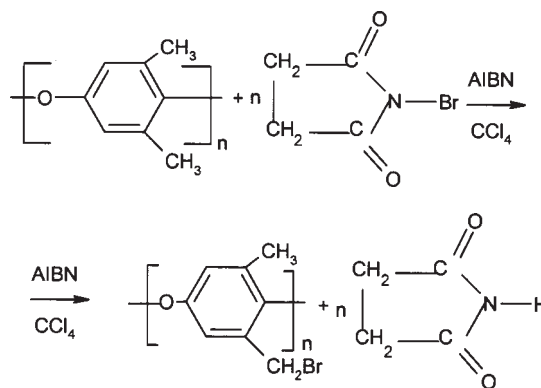


Fig. 4. Reacția de bromurare radicalică a polifenilenoxidului

Pe parcursul experimentelor s-a urmărit obținerea unui produs bromurat cu preponderență la o singură grupare metil, prin schimbarea raportului molar polimer : N-bromsuccinimidă. Au fost efectuate patru seturi de experimente în cadrul cărora s-a studiat influența raportului molar dintre polimer și reactanți, precum și modalitatea de adăugare a reactanților în masa de reacție, asupra gradului și modului de bromurare a polifenilenoxidului. În toate sintezele efectuate, pornind de la datele de literatură și de la specificitatea reacțiilor radicalice, raportul molar dintre reactantul bromsuccinimidă și inițiatorul azo-izobutironitril a fost menținut constant la valoarea de 1 / 0,05.

## Rezultate si discuții

Procesele de funcționalizare a polisulfonei au fost urmărite prin determinarea randamentului în produsul de acilare (tabelele 1 -3).

Așa cum reiese din datele prezentate, creșterea raportului molar polisulfonă / agent de acilare / clorură de aluminiu (între ultimii doi compuși menținându-se un

**Tabelul 1**  
REZULTATE EXPERIMENTALE LA ACILAREA POLISULFONEI CU ANHIDRIDĂ MALEICĂ

Nr.experiment	Raport molar PSF / anhidridă maleică / $AlCl_3$	Randament, %
1	1 / 2 / 2,4	32,6
2	1 / 2,25 / 2,7	49,4
3	1 / 2,5 / 3	58,2
4	1 / 2,75 / 3,3	59,6
5	1 / 3 / 3,6	59,9

**Tabelul 2**  
REZULTATE EXPERIMENTALE LA ACILAREA POLISULFONEI CU ANHIDRIDĂ FTALICĂ

Nr. experiment	Raport molar PSF / anhidridă ftalică / $AlCl_3$	Randament, %
1	1 / 2 / 2,4	58,5
2	1 / 2,25 / 2,7	63,4
3	1 / 2,5 / 3	71,6
4	1 / 2,75 / 3,3	89,7
5	1 / 3 / 3,6	90,1

**Tabelul 3**  
REZULTATE EXPERIMENTALE LA ACILAREA POLISULFONEI CU CLOROFORMIAT DE ETIL

Nr. experiment	Raport molar PSF / cloroformiat de etil / $AlCl_3$	Randament, %
1	1 / 2 / 2,4	27,4
2	1 / 2,25 / 2,7	38,5
3	1 / 2,5 / 3	38,7
4	1 / 2,75 / 3,3	39,1
5	1 / 3 / 3,6	39,0

raport constant de 1 / 1,2) duce la o mărire corespunzătoare a randamentului până la o anumită valoare, după care variația acestuia devine nesemnificativă. Explicația constă în faptul că pe măsură ce crește cantitatea de reactanți și catalizator are loc și mărirea vâscozității masei de reacție. Din acest motiv procesul devine neuniform la valori prea mari corespunzătoare reactanților și catalizatorului. În plus, crește riscul de scăpare de sub control a reacției ca urmare a accelerării acesteia. Astfel că rapoartele optime pentru activarea polisulfonei prin reacții de acilare sunt:

acilare cu anhidridă maleică:  $1 / 2,5 / 3 \Rightarrow \eta_{optim} = 58,2\%$   
 acilare cu anhidridă ftalică:  $1 / 2,75 / 3,3 \Rightarrow \eta_{optim} = 89,7\%$   
 acilare cu cloroformiat de etil:  $1 / 2,25 / 2,7 \Rightarrow \eta_{optim} = 38,5\%$

Datele de spectroscopie în IR pentru polimerul modificat prin acilare cu anhidridă maleică (PSF-AM), înregistrate în cloroform deuterat, indică următoarele: există o bandă caracteristică grupei aril-CO la  $1670\text{ cm}^{-1}$ ; datorită conjugării acesteia cu dubla legătură  $-C=C-$  apare o scădere de 20 de unități de la frecvența de referință de  $1690\text{ cm}^{-1}$ ; benzile din zona de  $2800 - 3200\text{ cm}^{-1}$  sunt caracteristice grupei carboxil; banda caracteristică dublei legături apare în zona corespunzătoare frecvenței de circa  $1650\text{ cm}^{-1}$ , dar este de intensitate medie sau mică și poate fi mascată de benzile specifice grupei carbonil.

Spectrul IR al polisulfonei acilate cu anhidridă ftalică (PSF-AF) prezintă benzi caracteristice la  $1650 - 1700\text{ cm}^{-1}$

specifice grupărilor carbonil din secvența aril-CO-aril și o bandă largă între  $2800 - 3200\text{ cm}^{-1}$  atribuită grupării carboxil. În spectrul IR al polisulfonei activate cu grupe esterice de tipul formiat de etil (PSF-FE) se disting picuri caracteristice grupei aril-CO la  $1650 - 1700\text{ cm}^{-1}$  iar în zona  $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$  apare un semnal atribuit legăturii C-OR din grupa esterică grefată. Existența semnalelor corespunzătoare grupărilor acil în spectrele IR demonstrează legarea acestora de lanțul polimeric al polisulfonei.

Rezultatele obținute din spectrele RMN sunt interpretate pornind de la calculul aditiv al deplasărilor chimice pentru protoni aromatici, dat de formula:  $\delta H_i = 7,26 + \sum Z_j$ , unde  $Z_j$  reprezintă deplasările induse de substituent în pozițiile 2,3 și respectiv 4 față de acesta. În cazul polimerilor modificați obținuți, datele referitoare la substituenții care apar și deplasările pe care aceștia le induc sunt prezentate în tabelul 4.

Toate deplasările picurilor înregistrate pentru toți cei trei polimeri modificați pun în evidență grefarea grupărilor acil corespunzătoare în lanțul polimeric.

Polifenilenoxidul (PPO) este un polimer care, datorită caracteristicilor sale, se utilizează rar la prepararea de membrane de micro- și ultrafiltrare. Structura sa chimică poate fi modificată atât prin reacții heterolitice la nucleul aromatic, cât și prin reacții homolitice la grupările metil. Dintre cele două variante de modificare prezintă un interes deosebit pentru obținerea unui polimer activat introducerea atomilor de halogen (Cl sau Br) la grupările metil, deoarece pe această cale se obțin resturi benzilice

**Tabelul 4**  
SUBSTITUENȚII DIN STRUCTURA PSF ACTIVE ȘI DEPLASĂRILE INDUSE DE ACEȘTIA

Substituent	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
- COOR	0,71	0,11	0,21
- CH = CH -	0,06	- 0,03	- 0,10
- O - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	- 0,29	- 0,05	- 0,23
- SOCl	0,76	0,35	0,45
- CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0,13	- 0,08	- 0,18

cu reactivitate mărită. Grupările legate de nucleul benzenic prin reacții heterolitice nu sunt accesibile grupărilor reactive din lanțul proteic al enzimelor, fie datorită fenomenului de împiedicare sterică, fie datorită reactivităților reduse. Pentru activarea polifenilenoxidului s-a utilizat bromurarea radicalică cu bromsuccinimidă în prezența unui inițiator radicalic. Scopul a fost acela de a obține un polimer modificat în care atomul de brom se leagă la o singură grupare metil, acesta având structura optimă imobilizării enzimelor. Legarea atomilor de brom la ambele grupări metil din secvența PPO sau a mai multor atomi de brom (2 sau 3) de aceeași grupare metil îi reduce capacitatea acestuia de a se cupla cu liganzi de afinitate datorită fenomenelor de împiedicare sterică. Pentru atingerea scopului propus, în afara alegerii reactantului, un rol hotărâtor îl are tipul solventului în care decurge procesul. S-au luat în studiu doi solvenți și anume: cloroformul și tetraclorura de carbon. Primele experimente au pus în evidență faptul că utilizarea cloroformului ca solvent are avantajul dizolvării eficiente a polifenilenoxidului și a produsului de reacție, însă datorită polarității sale acesta favorizează și reacțiile heterolitice la nucleul aromatic. De asemenea succinimida se separă greu din mediul de reacție utilizând acest solvent. Tetraclorura de carbon este un solvent nepolar, care avantajează reacțiile de tip homolitic în catena laterală, însă nu dizolvă PPO decât la cald. În plus, tetraclorura de carbon dizolvă într-o măsură foarte mică produsul secundar de reacție (succinimida), care poate fi separat printr-o simplă operație de filtrare.

Un grad mai mare de bromurare se poate atinge prin alimentarea în mod continuu a reactanților în mediul de reacție. Acest lucru este dificil de realizat deoarece atât bromsuccinimida cât și azo-izo-butironitrilul sunt în formă de pulbere și nu se solubilizează în solventul utilizat. În toate experimentele efectuate reactanții au fost introduși prin suspendarea lor într-o cantitate mică de tetraclorură de carbon.

Într-un prim set de sinteze, studiul a fost efectuat pentru 4 rapoarte molare diferite, reactanții fiind adăugați într-o singură porție, după dizolvarea polimerului. Cele patru rapoarte molare au fost stabilite în jurul raportului teoretic (stoechiometric) de 1/1 între PPO și bromsuccinimidă, valoare corespunzătoare bromurării unei singure grupări metil din catena laterală. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.

**NBS** - N-bromsuccinimida;

**PPO** - polifenilenoxid;

**AIBN** - azo-bis-izobutironitril

În cele patru experimente efectuate reacția a decurs violent și a fost greu de controlat, ducând la formarea unor proporții mari de grupări metil dibromurate. Rezultatele obținute pun în evidență faptul că odată cu creșterea conținutului de PPO în masa de reacție are loc și o creștere corespunzătoare a gradului de bromurare prin introducerea unui singur atom de brom la grupările metil și scade procentul de grupări metil dibromurate. Reactivitatea polimerilor bromurați obținuți, pusă în evidență de timpul de gelifiere, este în concordanță cu gradul de bromurare.

În experimentul **E1**, unde masa de reacție este mai diluată, sunt favorizate reacțiile de dibromurare, datorită numărului mare de radicali liberi puși în libertate de reactanți. Când cantitatea de substrat este mai mare (**E4**), crește probabilitatea de legare a radicalilor liberi o singură dată la grupările  $-CH_3$ . În al doilea set de experimente s-a urmărit diminuarea numărului de radicali liberi existenți la un moment dat în masa de reacție prin adăugarea reactanților (NBS + AIBN) în două porții egale, păstrându-se aceleași rapoarte molare din primul set de experimente. În acest set de experimente s-au înregistrat valori mai mari ale gradului de bromurare, cu precădere în forma  $CH_2Br$ . Rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.

S-a constatat că un conținut mai mare de PPO în masa de reacție duce la diminuarea conținutului de compuși dibromurați la același radical metil. Astfel, în cel de-al treilea set de experimente s-a crescut progresiv cantitatea de polimer în masa de reacție în scopul reducerii conținutului de compuși dibromurați. Cantitatea corespunzătoare de reactanți a fost divizată în 3 porțiuni egale, adăugate la un interval de timp suficient pentru definitivarea reacției.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 7.

Un prim efect a fost desfășurarea reacției în condiții mai blânde, fără discontinuități în masa de reacție. În experimentul **E12** masa de reacție s-a gelifiat la adăugarea ultimei porțiuni de reactanți, ceea ce demonstrează că o cantitate mult prea mare de polimer nu este de dorit. Datele înregistrate prezintă ca raport maxim polimer / NBS : 1,2 / 1. Într-un ultim set de experimente s-a păstrat constant acest raport, iar în scopul obținerii unui grad mai mare de bromurare, cantitatea de reactanți a fost introdusă în 4 porțiuni egale. Rezultatele corespunzătoare sunt redată în tabelul 8.

Prin adăugarea reactanților în 4 porțiuni egale, durata totală a procesului de bromurare a polifenilenoxidului se prelungește, reacția decurge mai lent, dar este mai selectivă prin obținerea numai a compușilor mono-

**Tabelul 5**  
REZULTATE OBȚINUTE ÎN SETUL 1 DE SINTEZE DE BROMURARE A PPO

Nr. exp.	Raport molar PPO / NBS / AIBN	$-CH_2Br$ (%)	$-CHBr_2$ (%)	Timp gelifiere (s)
<b>E1</b>	0,8 / 1 / 0,05	14	30	30
<b>E2</b>	0,9 / 1 / 0,05	15,8	10,5	140
<b>E3</b>	1 / 1 / 0,05	19,7	15,5	220
<b>E4</b>	1,1 / 1 / 0,05	19,8	10,4	210

**Tabelul 6**  
REZULTATE OBȚINUTE ÎN SETUL 2 DE EXPERIMENTE DE BROMURARE A PPO

Nr. exp.	Raport molar PPO / NBS / AIBN	$-CH_2Br$ (%)	$-CHBr_2$ (%)	Timp gelifiere (s)
<b>E5</b>	0,8 / 1 / 0,05	17	11	90
<b>E6</b>	0,9 / 1 / 0,05	22,4	9,6	40
<b>E7</b>	1 / 1 / 0,05	24,1	3,5	60
<b>E8</b>	1,1 / 1 / 0,05	26	0	80

**Tabelul 7**  
 REZULTATE OBTINUTE ÎN SETUL 3 DE EXPERIMENTE DE BROMURARE A PPO

Nr.exp.	Raport molar PPO / NBS / AIBN	-CH <sub>2</sub> Br (%)	-CHBr <sub>2</sub> (%)	Timp gelifiere (s)
E9	1 / 1 / 0,05	24,2	0	105
E10	1,1 / 1 / 0,05	26,3	0	85
E11	1,2 / 1 / 0,05	27	0	50
E12	1,3 / 1 / 0,05	-	-	-

**Tabelul 8**  
 REZULTATE OBTINUTE ÎN SETUL 4 DE EXPERIMENTE DE BROMURARE A PPO

Nr. exp.	Raport molar PPO / NBS / AIBN	-CH <sub>2</sub> Br (%)	-CHBr <sub>2</sub> (%)	Timp gelifiere (s)
E13	1,2 / 1 / 0,05	28	0	50
E14	1,2 / 1 / 0,05	27,5	0	65
E15	1,2 / 1 / 0,05	27,5	0	60

bromurați. Valoarea medie a gradului de bromurare înregistrată în experimentele **E13 – E18** este de 28,25%, cu o abatere maximă de 2,6%, ceea ce demonstrează o foarte bună reproductibilitate a metodei.

### Concluzii

Alegerea polisulfonei pentru funcționalizare a pornit de la frecvența cu care acest polimer este citat în literatura de specialitate, având proprietăți care îl fac extrem de interesant ca material membranar: posibilitatea de a fi modificat chimic, datorită nucleelor aromatice reactive; solubilitate bună în solvenții utilizați în mod uzual la obținerea membranelor (solvenți aprotici dipolari ca N-metil-pirolidona, dimetil-acetamida, dimetil-formamida, dimetil-sulfoxidul); rezistența bună la acizi și baze precum și la alți agenți chimici pe un domeniu larg de pH, la oxidare și la solicitări mecanice și termice; temperatura tranziției stării sticloase destul de mare ( $T_g = 190^\circ\text{C}$ ); absența cristalinității. De asemenea polifenilenoxidul prezintă o serie de avantaje: reactivitatea grupărilor metil; solubilitatea bună în solvenții uzuali folosiți la prepararea membranelor; rezistența bună la contactul cu diferiți agenți chimici și la solicitări mecanice.

Așa cum reiese din datele prezentate, creșterea raportului molar polisulfonă / agent de acilare / clorură de aluminiu (între ultimii doi compuși menținându-se un raport constant de 1 / 1,2) duce la o mărire corespunzătoare a randamentului până la o anumită valoare, după care variația acestuia devine nesemnificativă. S-a stabilit astfel că pe măsură ce crește cantitatea de reactanți și catalizator are loc și mărire viscozității masei de reacție.

Rezultatele înregistrate la bromurarea polifenilenoxidului arată că mărirea cantității de PPO în masa de reacție simultan cu divizarea cantității de reactanți în mai multe porțiuni duce la dispariția compușilor dibromurați și la creșterea gradului de bromurare la grupările -CH<sub>2</sub>Br. Ca urmare a rezultatelor obținute se consideră optimă varianta în care raportul molar între componentii PPO / NBS / AIBN este de 1,2 / 1 / 0,05, iar reactanții se adaugă în patru porțiuni egale.

Originalitatea metodelor de funcționalizare se referă la stabilirea unor condiții de lucru care au condus la obținerea de suporturi activate cu grad ridicat de funcționalizare.

### Bibliografie

- ANSORGE W., STAUDE E., J. Membr. Sci. **22**, 1985, p.283
- OLTEANU M., POPESCU G., NECHIFOR GH., Rev. Roum. Chim., **39**, 1994, p.623
- BĂTRÎNESCU GH., GARGANCIUC D., STOCKEL S., MANEA C., DOCIU N., Imobilizarea Enzimelor pe Membrane Polimerice, A VIII-a Conferința de Chimie Fizica, București (1996)
- BĂTRÎNESCU GH., ROMAN G., GARGANCIUC D., POPESCU G., Membrane cu enzime imobilizate, Ed.Cartei Universitară., ISBN(10) 973-731-372-0, ISBN (13) 978-973-731-372-0, București 2006
- BĂTRÎNESCU GH., ROMAN G., GARGANCIUC D., RADU M., Romanian Biological Sciences, **III** nr.1-2, ISSN 1584-0158, 2005, p.49
- GARGANCIUC D., ROMAN G., BĂTRÎNESCU GH., NIȚĂ O., ALBU B.G J. Romanian Coll. Surf. Chem. Assoc., **5**, nr. 1-2, 2005, p.7
- OLTEANU M., SPIROIU M., DINESCU G., GARGANCIUC D., Lucrările celui de al VIII-lea Simpozion de Chimia Coloizilor și Suprafețelor, Galați, 2-4 iunie 2005, Ed. Academica, ISBN 973-8316-84-7

Intrat în redacție: 26.03.2007