

СИНТЕЗ ИОНТОВЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

E. B. Тростянская, A. C. Тевлина

Ионитовые полимеры, изготовленные в виде дисков или пленок, открыли новые возможности применения полимеров. В электрическом поле ионитовые пленки имеют сравнительно низкое электрическое сопротивление и избирательно проницаемы для ионов определенного знака заряда, а скорость диффузии ионов сквозь пленку определяется размером радиуса гидратированного иона [1]. Широкое практическое применение нашли ионитовые пленки, в которых нерастворимый полиэлектролит — ионит — распределен в виде тонкого порошка в аполярном эластомере (полиэтилен, полипропилен, каучук) [2—5]. Попытки получить эластичную пленку, в которой ионогенные группы равномерно распределены в пленкообразующем веществе, наталкиваются на значительные трудности. Грегером [6] предложено изготавливать пленки с молекулярным распределением полиэлектролита в эластомере. Для этого используется растворимый полиэлектролит и его раствор смешивается с раствором эластомера с последующим изготовлением пленки методом налива. При малом содержании полиэлектролита в пленке он длительное время сохраняется в ней в условиях, в которых используется данная пленка.

Единственным, известным в настоящее время, способом сочетания в полимере столь трудно совместимых качеств, как высокая эластичность пленки, ее ограниченная набухаемость и высокая концентрация в макромолекулах звеньев, содержащих ионогенные группы, является метод привитой сополимеризации. Используя этот способ, Баллантайм, Глейне и др. [7] синтезировали эластичные ионитовые пленки, подвергая радиоактивному облучению пленки полиэтилена, прививая к ним полистирол и вводя затем в полистирольные боковые ответвления сульфогруппы или группы четвертичного аммониевого основания.

Сложность этого способа и легкая повреждаемость пленки в процессе последующих химических превращений заставили нас искать иные пути осуществления привитой сополимеризации. Проведенные нами ранее [8] опыты привитой сополимеризации мономера, содержащего ионогенные группы в гранулах набухающего в нем ионита, наметили пути более простого, как нам кажется, способа синтеза ионитовых пленок. Для его осуществления необходимо подобрать систему: пленка + мономер (+ растворитель для мономера), которая обеспечивает наибольшую набухаемость пленки в мономере или в растворе мономера. В работах Окамура Сейзо и сотр. [10] предложено выдерживать полиэтиленовую пленку в бензольном растворе перекиси бензоила, а затем опускать ее в метилметакрилат для получения пленки привитого полиметилметакрилата на полиэтилене. В нашем случае такой способ оказался менее эффективным по сравнению с тем, который был нами использован при осуществлении привитой сополимеризации мономера в гранулах набухающего в нем со-

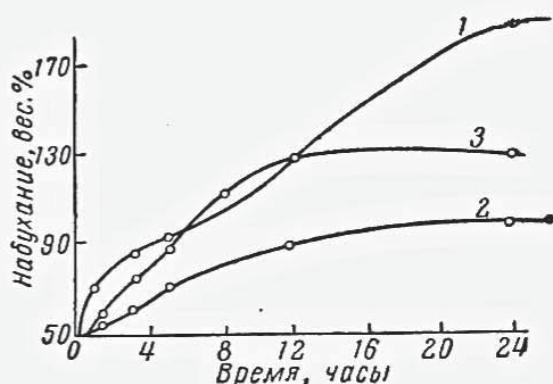
полимера. Согласно этому способу инициатор растворяли в мономере или в растворе мономера и вводили вместе с мономером в пленку полимера.

Для получения ионитовых пленок в качестве мономеров нами были выбраны метакриловая кислота, винилсульфокислота, 2-метил-5-винилпиридин.

Высокую набухаемость пленки в перечисленных мономерах или в их водных растворах можно придать поливиниловому спирту сетчатой структуры, который и был использован в качестве основного объекта наших исследований. Получение ограниченно набухающих пленок из поливинилового спирта осуществлялось следующим образом. Из 20%-ного водного раствора поливинилового спирта, содержащего 2% глицерина, методом налива были получены пленки толщиной 0,4—0,5 мм. Пленки погружали в водный раствор, содержащий 3% глиоксала, 20% сернокислого нагрия и 10% серной кислоты, и выдерживали в этом растворе

Рис. 1. Кинетика процесса набухания пленки из ограниченно набухающего поливинилового спирта в водных растворах мономеров:

1 — 75%-ный раствор метакриловой кислоты;
2 — 75%-ный раствор винилсульфокислоты;
3 — 70%-ный раствор солянокислого метилвинилпиридина



12 час. при 45—50°. Тщательно отмывали пленки от солей и выдерживали в термошкафу при 50—60° до постоянного веса. Такие пленки выдерживают более 300 перегибов на 180°, не дают трещин при изгибе вокруг стержня в 1 мм, набухают в воде на 200% по весу и на 120% по толщине. В 75%-ном водном растворе метакриловой кислоты набухаемость по весу равна 180%, в 75%-ном водном растворе винилсульфокислоты — 130% и в 70%-ном солянокислом растворе метилвинилпиридина — 100%. Кинетика процесса набухания ограничено набухающей пленки поливинилового спирта в водных растворах мономеров представлена на рис. 1.

Для осуществления последующей привитой сополимеризации в водные растворы мономеров добавляли перекись или гидроперекись. После достижения равновесного состояния набухания пленку вынимали из раствора, фильтровальной бумагой снимали с поверхности избыток раствора, пленку закладывали между двумя минеральными стеклами и нагревали при $60 \pm 2^\circ$ в течение 8—10 час. Образовавшийся гомополимер извлекали экстракцией водой, водным раствором щелочи (в случае прививки полиметакриловой кислоты или поливинилсульфокислоты) или водным раствором соляной кислоты (в случае прививки полиметилвинилпиридина).

На рис. 2 приведены результаты исследования кинетики привитой сополимеризации мономеров с пленкой ограничено набухающего поливинилового спирта нагреванием при $60 \pm 2^\circ$ пленки, набухшей в растворе мономера. На рис. 3 даны результаты определения степени прививки метакриловой кислоты при оптимальных условиях (2,0% инициатора, температура $60 \pm 2^\circ$, длительность нагревания 10 час.) в зависимости от длительности предварительного набухания пленки в растворе мономера. Процесс привитой сополимеризации сопровождается и гомополимеризацией мономера, однако, как показали результаты экстракции (см. табл. 1 и

и 2), количество образующегося гомополимера не велико и [при выбранных условиях колеблется от 17 до 20%.

Внешний вид пленок после прививки к ним полиметакриловой кислоты или поливинилсульфокислоты не изменяется; пленка с привитым к ней полиметилвинилпиридином остается бесцветной, но утрачивает прозрачность. Прививка к пленкам полимерных кислот заметно снижает гибкость пленки и тем в большей степени, чем выше концентрация в ней привитого.

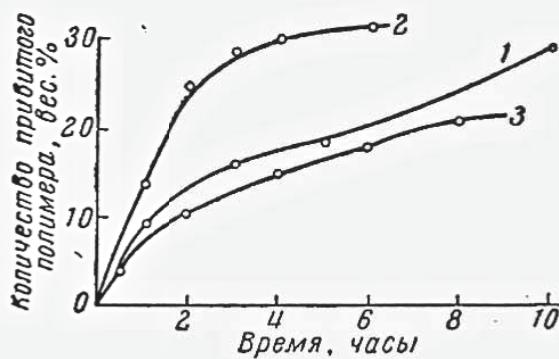


Рис. 2. Кинетика процесса привитой сополимеризации мономеров с пленкой ограниченно набухающего поливинилового спирта:
1 — метакриловая кислота; 2 — винилсульфокислота; 3 — метилвинилпиридин

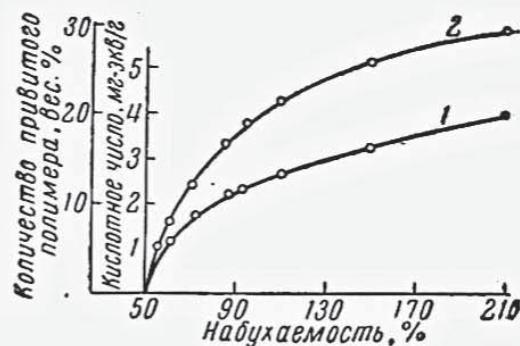


Рис. 3. Степень прививки полиметакриловой кислоты в зависимости от длительности набухания пленки поливинилового спирта в растворе метакриловой кислоты:
1 — кислотное число; 2 — количество привитого полимера

полимера. Прививка полиметилвинилпиридина, наоборот, способствует некоторому повышению гибкости пленки. Процесс прививки, очевидно, сопровождается образованием дополнительных поперечных связей между

Таблица 1

Результаты прививки к пленкам из ограниченно набухающего поливинилового спирта

Наименование прививаемого полимера	Количество мономера в набухшей пленке, вес. %	Увеличение веса после привитой сополимеризации, вес. %	Содержание гомополимера, вес. %	Количество привитого полимера, вес. %	Концентрация ионогенных групп, мг-экв/г
Полиметакриловая кислота	50,0	38,9	7,2	31,7	4,0
Поливинилсульфокислота	43,0	42,6	9,0	33,6	3,05
Полиметилвинилпиридин	35	33,8	8,6	25,2	1,79

макромолекулами поливинилового спирта, так как набухаемость пленки в воде снижается, несмотря на появление в ней ионогенных групп. Показатели электропроводности пленок и чисел переноса превышают аналогичные характеристики гетерогенных ионитовых пленок, обычно применяемых в электроионитовых приборах. Вторичной привитой сополимеризацией пленки в тех же условиях удается еще на 25—28% повысить концентрацию в них ионогенных групп.

Свойства привитых ионитовых пленок после однократной прививки указаны в табл. 3.

Таблица 2

Концентрация ионогенных групп в привитых пленках, подвергнутых многократным циклам испытаний *

Наименование привитых пленок	Концентрация ионогенных групп (мк-экв/г) в циклах					
	I	II	III	IV	V	VI
Поливиниловый спирт + поливинилсульфокислота	3,05	3,1	3,05	3,1	3,1	3,1
Поливиниловый спирт + полиметилвинилиридин	1,79	1,79	1,79	1,79	1,79	1,79

* Цикл испытаний включает промывку привитой пленки раствором соляной кислоты (раствором щелочи), водой до нейтральной реакции и определение ее кислотного (аминного) числа.

Таблица 3

Свойства привитых ионитовых пленок

Наименование пленки	Количество привитого полимера, вес. %	Набухание в воде, вес. %	Гибкость пленки по числу изгибов на 180°	Удельное объемное сопротивление, ом/см ²	Числа переноса в 0,1 н. растворе	Внешний вид
Поливиниловый спирт + полиметакриловая кислота	31,7	180	60	36	0,94	Прочная, прозрачная, бесцветная
Поливиниловый спирт + поливинилсульфокислота	33,6	165	47	23	0,97	То же
Поливиниловый спирт + полиметилвинилиридин	25,2	110	400	38	0,96	Прочная, матовая, бесцветная

Выводы

Установлена возможность получения гомогенных ионитовых эластичных пленок методом привитой полимеризации мономеров, содержащих ионогенные группы, в пленке полимера, ограниченно набухающем в указанном мономере или его растворе.

Несмотря на высокую концентрацию ионогенных групп, пленки сохраняют эластичность и прочность

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
14 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Клячко, Ионитовые диафрагмы, Статья в сб. Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, 1959 г.
2. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Успехи химии, 23, 1084, 1958.
3. J. Кореска и др. Chem. průmysl., N 1, 43, 1959.
4. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Ж. анал. химии, 15, 681, 1960.
5. В. С. Титов, Хим. наука и пром-сть, 4, 137, 1959.
6. Р. И. Тессье, Н. Р. Грегор, Makromolek. Chem., 31, 192, 1959.
7. Д. Баллантайм, А. Глейне и др., Сб. Химия и технология полимеров, Изд. ин. лит., 1, 15, 1959.
8. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, И. П. Лосев, Авт. свид. № 131081, 1959.
9. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Высокомолек. соед., 2, 1413, 1960.
10. Okamura Seizo, Monobe Tomonobu, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1526, 1960.

SYNTHESIS OF ION EXCHANGE FILMS BY GRAFT COPOLYMERIZATION

E. B. Trostyanskaya, A. S. Tevlina

Summary

Ion exchange films in which the insoluble ion exchanger electrolyte is distributed as a thin powder in an apolar elastomer have a widespread application. The only known method for combining in a single polymer the properties of elasticity, limited swelling and high concentration of ionogenic groups is that of graft copolymerization. By carrying out the polymerization of ionogenic group-containing monomers (methacrylic acid, vinylsulfonic acid, 2-methyl-5-vinylpyridine) in a film of polyvinylalcohol treated with glyoxal and swelling in aqueous solutions of the above mentioned monomers by 100 to 200%, one can graft onto the films 25—33.6% by weight of polymer and thereby establish a concentration of ionogenic groups equal to 1.79—4.1 mg. eq/g. The films retain their strength and elasticity.
