

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 11

УДК 678.01:54+678.742.2—134.622+678.85

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГОМОГЕННЫХ КАТИОНИТОВЫХ  
МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНА  
С ПОЛИСТИРОЛОМ \*

*A. C. Тевлина, С. В. Котлярова*

В предыдущем сообщении [1] нами установлена возможность реакции химической прививки стирола к полиолефиновым пленкам. Данное сообщение посвящается более детальному исследованию полученных нами привитых сополимеров полиэтилена (ПЭ) с полистиролом.

В результате реакции привитой сополимеризации получается смесь гомополимеров и привитого сополимера. Для выделения сополимера поли-

Таблица 1

Состав привитых пленок полиэтилен-полистирол

Вес исходного образца пленки, ПЭ, г	Вес привитой пленки после отмыки гомополистирола, г	Привес привитого полистирола, %	Количество ПЭ, не вступившего в реакцию, %	Количество привитого сополимера, %
1,8890	1,9211	2	29,6	71,4
1,7506	2,0552	15	15	85
1,6063	1,9703	28	20	80
1,5033	1,9211	46	4,0	96

этилена с полистиролом образцы пленок подвергали экстракции в аппарате Сокслета сначала этилацетатом для извлечения гомополистирола, затем *n*-гептаном для извлечения полиэтилена. Остаток представляет собой привитый сополимер и растворяется в смеси этилацетат — *n*-гептан в соотношении 1 : 1. Результаты экстракции представлены в табл. 1.

Привитый сополимер полиэтилена с полистиролом, выделенный экстракцией, был подвергнут турбидиметрическому титрованию на фотоколориметре ФЭК-М. Полимеры осаждали бутаполом из бензольных растворов с концентрацией 0,005 г/100 мл. Кривая 3 (рис. 1) свидетельствует о том, что исследуемый образец представляет собой привитый сополимер, а не смесь гомополимеров.

С целью установления изменения оптических свойств пленок в зависимости от количества привитого полистирола, были сняты ИК-спектры (рис. 2). Как оказалось, у привитых пленок в области 550 см<sup>-1</sup> наблюдается появление полос поглощения, характерных для бензольных ядер. Интенсивность полос поглощения пропорциональна количеству привитого полистирола.

\* 3-е сообщение из данной серии.

Рис. 3 показывает зависимость оптической плотности от количества привитого полистирола.

Результаты экстракции в аппарате Сокслета, турбидиметрическое титрование, ИК-спектры, а также некоторые физико-механические свойства полученных пленок свидетельствует о том, что при полимеризации стирола в набухшей в нем полиэтиленовой пленке в присутствии перекиси бензоила образуется привитый сополимер.

Стирол способен не только растворять гомополистирол, но частично и привитый сополимер, следствием чего является появление очень мелких пузырьков на по-

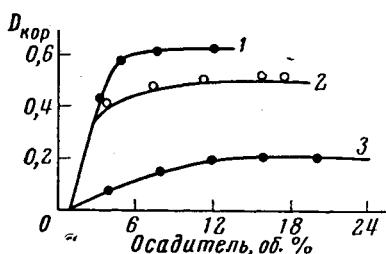


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — раствор полистирола в бензоле; 2 — раствор привитого сополимера в бензоле, 3 — раствор полиэтилена в бензоле

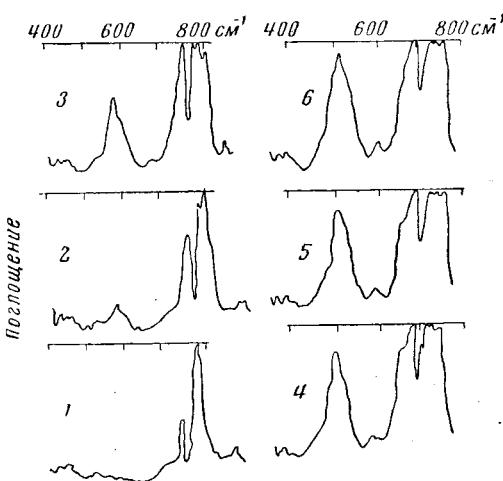


Рис. 2. ИК-спектры поглощения привитых пленок.

Содержание привитого полистирола (%):  
1 — 0 (полиэтиленовая пленка); 2 — 2,25,  
3 — 9,2, 4 — 26, 5 — 31, 6 — 45,7

верхности пленки при проведении процесса прививки выше 30% по весу. Добавление к стиролу 1—3% дивинилбензола (ДВБ) полностью устраняет этот недостаток привитых пленок. Кроме того, добавление ДВБ повышает

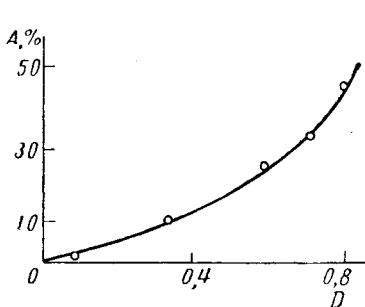


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптической плотности ( $D$ ) от содержания привитого полистирола ( $A$ )

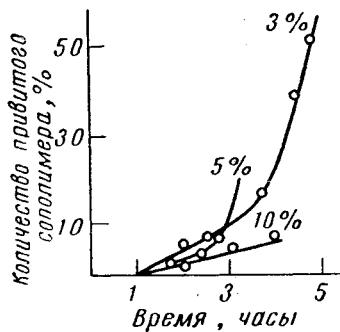


Рис. 4

Рис. 4. Влияние содержания дивинилбензола на процесс прививки

прочность пленок при растяжении и значительно сокращает продолжительность процесса.

Рис. 4 показывает влияние ДВБ на скорость реакции и степень прививки. Увеличение содержания ДВБ до 5% и выше снижает эффективность процесса прививки. Добавление 1% ДВБ устранил шероховатость пленки, но на продолжительность процесса влияет очень мало.

Нами выбраны следующие условия прививки: полиэтиленовую пленку толщиной 200  $\mu$  погружают в раствор ДВБ в стироле, содержащий 2% перекиси бензоила, и нагревают при 65° в течение 4,5–5 час. Оптимальное количество привитого компонента составляет 30–35% от веса исходного образца. Дальнейшее увеличение степени прививки ухудшает механическую прочность пленки (табл. 2).

Для приготовления ионитовых мембран на основе полученных привитых пленок, в привитые полистирольные ветви вводили ионогенные группы.

Фосфорнокислые катионитовые мембранны были получены фосфорилированием треххлористым фосфором в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса по ранее разработанной методике [1].

Пленки привитого сополимера полиэтилена с полистиролом и катализатор помещали в цилиндрический сосуд, снабженный трубкой для отвода хлористого водорода, и нагревали при 48–50° в течение 8–10 час.

При более высокой температуре пленка разрушается. После окончания реакции пленку вынимали из сосуда и погружали в ледяную дистиллированную воду. Для превращения группы фосфинистой кислоты в группы фосфиновой кислоты пленки заливали концентрированной азотной кислотой и оставляли при комнатной температуре на 12 час., после чего тщательно промывали до нейтральной реакции промывной воды и высушивали в вакууме при 40–50° в течение 3 час.

Полученная катионитовая мембрана толщиной 200  $\mu$  обладает обменной емкостью 2,5–3,5 мг-экв/г и поверхностным электросопротивлением в солевой форме 1,5–2  $\text{ом}\cdot\text{см}^2$  в 0,1 н. NaCl.

Таблица 2

Механическая прочность привитых пленок

Привитый компонент	Количество привитого компонента, %	Прочность при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %
Исходная полиэтиленовая пленка	—	123	400
Полистирол	12	93	360
	28	94	30
	35	97	15
	58	98	10
Полистирол +3% ДВБ	19	48	340
	25	120	310
	30	162	280
	46	123	180

рисунка, реакция заканчивается за 8–10 час.

Экспериментально было установлено, что для проведения реакции фосфорилирования в нашем случае требуется 2–2,5 моля хлористого алюминия на осново-моль полистирола, т. е. столько же, сколько в случае сополимера стирола и дивинилбензола [2].

Так как реакция фосфорилирования привитых пленок протекает в очень мягких условиях (48–50°) без перемешивания, то и степень превращения невысока (~ 50%). В связи с этим интересно было изучить эту реакцию в присутствии других катализаторов, в том числе катализаторов, растворяющихся в треххлористом фосфоре или каком-либо растворителе.

Результаты этих опытов представлены в табл. 3.

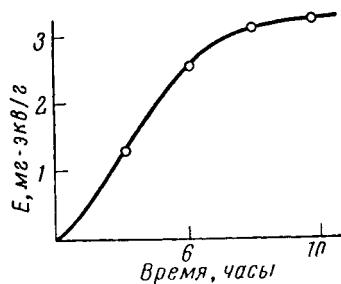


Рис. 5. Влияние продолжительности фосфорилирования на емкость пленки

Было изучено влияние различных факторов на процесс фосфорилирования, а именно: природы катализатора, продолжительности реакции, концентрации катализатора.

Степень фосфорилирования контролировали по емкости пленок, определявшейся в 0,1 н. растворе щелочи, и в некоторых случаях по содержанию фосфора.

На рис. 5 представлена зависимость емкости пленок от продолжительности реакции фосфорилирования. Как видно из

Хлорное олово, хотя и растворяется в треххлористом фосфоре, является менее активным катализатором. Наиболее активным катализатором оказался бромистый алюминий, растворенный в смеси бензола и треххлористого фосфора в соотношении 1 : 3 по объему.

Мембранны, полученные фосфорилированием пленок из привитого сополимера полиэтилен — полистирол обладают высокими электрохимическими и физико-механическими свойствами и могут быть применены в различных электрохимических процессах.

Таблица 3

**Результаты фосфорилирования привитых пленок с применением различных катализаторов**

Вес пленки, г	Катализатор (2,5 моля на осново-моль полистирола)	Емкость, мг-экв/г*	Степень фосфорилирования, %
0,3495	Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	1,87	50
0,3818	SnCl <sub>4</sub>	1,3	35
0,3731	ZrCl <sub>4</sub>	1,7	45
0,3550	AlBr <sub>3</sub>	2,2	60
0,7112	AlBr <sub>3</sub> в бензоле	2,5	65

\* Теоретическая емкость 3,74 мг-экв/г.

Благодаря наличию фосфора они обладают селективностью по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов, например, скандия [3]. Свойства мембранны на основе фосфорилированного привитого сополимера полиэтилен — полистирол таковы:

Емкость по 0,1н. NaOH, мг-экв/г	2,5
Поверхностное электросопротивление в солевой форме в 0,1н. NaCl, ом·см	1,5
Селективность	0,98
Коэффициент набухания в воде в солевой форме	1,3
Предел прочности при растяжении, кг/см <sup>2</sup>	150
Удлинение при разрыве, %	32

### Выводы

1. Физико-химическими и химическими методами исследования установлено, что основным продуктом прививки полистирола к полиэтилену, является привитый сополимер.

2. Изучена реакция фосфорилирования привитого сополимера полиэтилен — полистирол. Установлено, что степень фосфорилирования повышается в случае применения бромистого алюминия в качестве катализатора.

3. Полученные гомогенные катионитовые мембранны обладают высокими электрохимическими и термическими свойствами.

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

Поступила в редакцию  
27 I 1964

### ЛИТЕРАТУРА

- А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, И. П. Лосев, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. Наука, 1964, стр. 189.
- Е. Б. Тростянская, Лу Синь-жако, А. С. Тевлина, И. П. Лосев, Высоко-молек. соед., 3, 41, 1961.
- Г. Ф. Бебих, В. К. Кусков, В. М. Шацкий, Т. Л. Подловченко, Высоко-молек. соед., 4, 1679, 1962.

SYNTHESIS OF PHOSPHORUS-CONTAINING CATION EXCHANGER  
MEMBRANES ON THE BASIS OF POLYETHYLENE—POLYSTYRENE GRAFT  
COPOLYMER

*A. S. Tevlina, S. V. Kotlyarova*

Summary

The results of turbidimetric, IR and physicomechanical studies of the products of grafting of polystyrene onto polyethylene have shown that the graft copolymer is major product (80—90%). Phosphorylation of the graft copolymer has been investigated and it has been found that the degree of phosphorylation increases when using  $\text{AlBr}_3$  as catalyst. As a result of the reaction, cation exchanger membranes have been prepared with a capacity up to 2,5 mg. eq/g, a surface resistance in 0,1 N NaCl of 1,5 ohm/cm<sup>2</sup>, a selectivity of 0,98, a tensile strength of 150 kg/cm<sup>2</sup> and a stretch of 32%.