ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VIII 1966 № 2

УДК 541.64+678.744+678.86

СИНТЕЗ ИОНИТОВЫХ ГОМОГЕННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ПРИВИВКИ α-ФЕНИЛВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ К ВОДОНЕРАСТВОРИМЫМ ПЛЕНКАМ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА*

Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Л. А. Ганжа

Описанные в литературе [1] фосфорсодержащие ионитовые мембраны получают фосфорилированием привитых сополимеров полистирол — полиэтилен. Фосфорнокислые группы в таких привитых сополимерах распределены неравномерно. Разработка метода получения ионитовых мембран прививкой α-фенилвинилфосфиновой кислоты (α-ФВФК), содержащей ионогенные группы, к пленкообразующему карбоцепному полимеру значительно облегчила бы задачу получения ионитовых мембран с более равномерным распределением ионогенных групп.

Мино и Кайзерман [2], а позднее Роговин и Лившиц [3] показали, что при окислении поливинилового спирта (ПВС) солями четырехвалентного церия образуются свободные макрорадикалы, способные инициировать привитую сополимеризацию. При этом предполагается, что окисление с образованием макрорадикала происходит по гидроксилсодержащему атому углерода [4]. Ранее нами было сообщено о синтезе привитых сополимеров ПВС с α-ФВФК и о получении на их основе полихелатных соединений [5].

Настоящая работа посвящена исследованию реакции привитой сополимеризации α-ФВФК к предварительно сшитым водонерастворимым пленкам ПВС. Пленки на основе ПВС были нами получены из его 5%-ного водного раствора методом полива. Толщина готовых пленок составляла 100—120 μ. Полученные пленки переводили в нерастворимое состояние различными методами. 1. Сшивка эпихлоргидрином (ЭХГ). Пленки ПВС, предварительно выдержанные в течение 1 час. в 18%-ном водном растворе щелочи, после тщательной промывки дистиллированной водой и отжатия помещали в ЭХГ на 4 часа. После тщательной промывки водой пленки высушивали и проверяли их растворимость в кипящей воде, набухаемость и механическую прочность. 2. Сшивка формальдегидом была проведена по описанному методу [8]. 3. Сшивку термообработкой производили в термошкафу при 115° в течение 18 час. 4. Сшивку α-фенилвинилфосфиновой кислотой с последующей обработкой производили выдерживанием в термошкафу пленок ПВС, содержащих 5% α-ФВФК.

Реакцию привитой сополимеризации проводили в присутствии различных окислительно-восстановительных систем: Ce^{4+} — ПВС, персульфат калия — ПВС, персульфат калия — тиосульфат калия.

* 60-е сообщение из серии «Карбоцепные полимеры и сополимеры».

Реакции вели в плотно закрывающихся сосудах, снабженных краном для откачки воздуха. К 0,5 *г* пленки, предварительно сшитой ЭХГ и набухшей в 40 *мл* 5%-ного раствора мономерной α-ФВФК в бидистиллированной воде, добавляли 1 *мл* раствора церийаммонийнитрата (ЦАН) в 1 н. HNO_3. Кислород воздуха удаляли вакуумированием реакционного сосуда с замораживанием и последующим размораживанием реакционной смеси. Реакционный сосуд затем помещали в термостат, где при 25 ± 1° проводили реакцию. После определенного времени пленки вынимали и промывали 1н. HNO_3 для удаления адсорбированных ионов Ce^{3+}. Затем пленки промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при комнатной температуре.

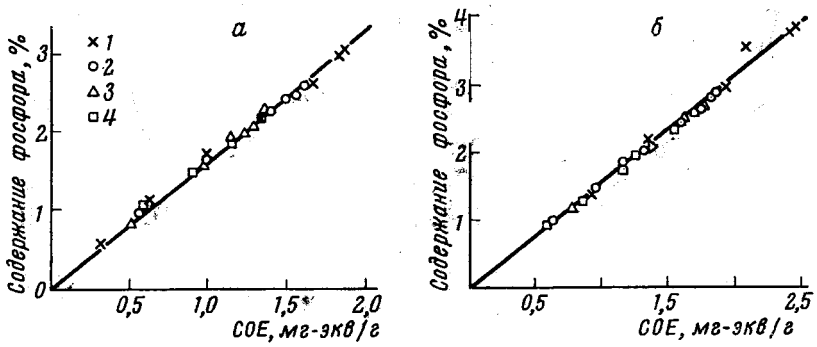

Рис. 1. Зависимость СОЕ привитых сополимеров от содержания фосфора:

а — реакция проводилась в водной среде, *б* — реакция проводилась в водно-метанольной среде (1 : 1). Пленки сшиты: *1* — термообработкой в присутствии α-ФВФК, *2* — ЭХГ, *3* — термообработкой, *4* — формальдегидом

Степень прививки определяли по содержанию фосфора в привитом сополимере после 12-часовой экстракции бензолом в аппарате Сокслета. Результаты опытов приведены ниже: (инициатор — Ce^{4+} — $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ *г*-иона; пленка сшита ЭХГ):

Продолжительность реакции, *мин.*	30	60	90	120	150	180	240
Содержание фосфора в сополимере (среднее), %	0,66	1,11	1,41	1,58	1,60	1,67	1,68
Степень прививки, %	4,14	7,06	9,2	10,3	10,5	11,0	11,1
СОЕ *; *мг-экв/г*	0,4	0,7	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0

* Статическая обменная емкость во всех случаях определялась по 0,1 н.КОН.

Представляло интерес проверить действие других инициаторов в реакции привитой сополимеризации, например персульфата калия или смеси персульфата калия с тиосульфатом калия. Известно также [6], что применение в процессе привитой сополимеризации ПВС с винильными мономерами в качестве растворителя водно-метанольной смеси (1 : 1) приводит к резкому повышению выхода привитого сополимера.

Реакцию привитой сополимеризации в присутствии персульфата калия проводили следующим образом. В пробирках, позволяющих вести реакцию в токе азота, к 0,5 *г* набухшей водонерастворимой пленки в 40 *мл* 5%-ного водного раствора мономера (в случае водно-спиртовой смеси — в 20 *мл* 10%-ного водного раствора α-ФВФК и 20 *мл* метилового спирта) вводили 1% персульфата калия от веса мономера и помещали пробирки в термостат. Реакцию в атмосфере азота вели в течение различного времени при 80 ± 1°. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1, *а* и *б*.

Экстракция сополимеров кипящим бензолом в течение 12 час. не привела к количественным изменениям состава сополимеров и статическая обменная емкость по 0,1 н.КОН оставалась постоянной.

Для выяснения природы процесса привитой сополимеризации в окислительно-восстановительных системах, где восстановителем является сам полимер, а окислителем персульфат калия, были проведены опыты по привитой сополимеризации в присутствии смеси персульфата калия и тиосульфата калия.

Методика и условия проведения реакции были такими же, как и в случае инициирования процесса одним персульфатом; молярное соотношение $K_2S_2O_8 : K_2S_2O_6$ было равно 4 : 1; пленка сшита ЭХГ. Результаты опытов характеризуются следующими данными:

Таблица 1

Прививка α-ФВФК к ПВС в присутствии $K_2S_2O_8$ в водной среде

Продолжительность реакции, мин.	Содержание фосфора в сополимере (среднее), %	Степень прививки, %	СОЕ, *мг-экв/г*
Пленка сшита ЭХГ			
15	0,92	5,8	0,57
30	1,61	10,5	1,02
45	2,23	15,2	1,42
60	2,31	15,9	1,52
90	2,42	16,7	1,58
120	2,54	17,9	1,61
240	2,51	17,5	1,60
300	2,53	17,5	1,60
Пленка сшита формальдегидом			
15	1,01	6,4	0,62
30	1,43	9,3	0,92
60	1,81	12,1	1,15
90	2,16	14,7	1,35
120	—	—	1,34
240	2,13	14,5	1,35
300	2,12	14,5	1,35
Пленка сшита термообработкой			
15	0,81	5,1	0,52
30	1,54	10,0	0,97
60	1,86	11,6	1,15
90	1,91	12,8	1,25
120	2,08	14,1	1,30
240	2,24	15,2	1,40
300	2,23	15,2	1,40
Пленка сшита термообработкой в присутствии α-ФВФК			
15	0,54	3,3	0,32
30	1,09	6,9	0,64
60	1,67	11,0	1,02
90	2,09	14,1	1,36
120	2,54	17,9	1,68
240	2,96	21,3	1,86
300	2,97	21,3	1,90

Таблица 2

Прививка α-ФВФК к ПВС в присутствии $K_2S_2O_8$ в водно-метанольной среде (1 : 1)

Продолжительность реакции, мин.	Содержание фосфора в сополимере (среднее), %	Степень прививки, %	СОЕ, *мг-экв/г*
Пленка сшита ЭХГ			
15	1,01	6,4	0,63
30	1,49	9,7	0,94
60	1,86	11,6	1,15
90	2,04	13,7	1,34
120	2,43	16,7	1,58
180	2,65	18,5	1,74
240	2,86	20,4	1,86
300	2,88	20,8	1,85
Пленка сшита формальдегидом			
15	0,97	6,1	0,57
30	1,33	8,6	0,83
45	1,72	11,4	1,16
60	1,96	13,2	1,25
120	2,37	16,4	1,54
180	—	—	1,63
240	2,63	18,5	1,68
300	2,60	18,4	1,65
Пленка сшита термообработкой			
30	1,20	7,7	0,77
60	2,08	14,1	1,36
120	2,51	17,5	1,63
180	2,55	17,9	1,64
240	2,67	18,9	1,75
Пленка сшита термообработкой в присутствии α-ФВФК			
30	1,41	9,2	0,93
60	2,18	14,9	1,35
120	2,94	21,1	1,92
180	3,56	27,0	2,08
240	3,81	29,4	2,42
300	3,87	29,9	2,44

Таблица 3

Свойства ионитовых мембран в зависимости от метода получения

Метод получения	Степень прививки, %	СОЕ, *мг-экв/г*	Поверхностное сопротивление, *ом · см²*	Объемное сопротивление, *ом*	Прочность на разрыв *кГ/см²*	Удлинение при разрыве, %
Инициатор Ce^{4+}, пленка сшита ЭХГ	11,0	1,0	2,8	144	30	10
Инициатор $K_2S_2O_8$, пленка сшита ЭХГ	17,5	1,5	3	150	30	35
Инициатор $K_2S_2O_8$, пленка сшита термообработкой в присутствии α-ФВФК	21,0	1,8	3	150	30	35
То же, в водно-метанольной среде (1 : 1)	29,5	2,2	5	200	25	30

Продолжительность реакции, мин.	30	45	60	75	90	120	150	210
Содержание фосфора в сополимере (среднее), %	0,21	0,3	0,44	0,52	0,75	0,89	0,9	0,9
Степень прививки, %	1,3	1,8	2,7	3,2	4,7	5,6	5,7	5,7
СОЕ, *мг-экв/г*	0,14	0,21	0,28	0,34	0,48	0,57	0,58	0,58

На основании результатов, приведенных выше, нами синтезированы катионитовые ионообменные мембраны, свойства которых приведены в табл. 3.

Обсуждение результатов

При инициировании процесса привитой сополимеризации ПВС с α-ФВФК ионами четырехвалентного церия получаются привитые сополимеры с ограниченным содержанием фосфора. Это объясняется малой активностью радикала, образовавшегося в результате взаимодействия макрорадикала $-C(OH)-CH_2-$ с молекулой α-ФВФК; увеличение концентрации иона Ce^{4+} приводит к образованию полихелатного соединения [5].

Большой эффект прививки достигается при инициировании процесса полимеризации персульфатом калия в случае сшивания пленок ПВС эпихлоргидрином (рис. 1, *а* и табл. 1). Это, по-видимому, легко объяснить образованием в данном случае более разрыхленной пространственной структуры, чем в случае сшивания пленок термообработкой или формальдегидом. Что касается пленок ПВС, сшитых термообработкой в присутствии α-ФВФК, то в этом случае, как и следовало ожидать, наблюдается наибольшая степень прививки (см. табл. 1 и 2). По-видимому, α-ФВФК, подобно неорганическим фосфорным кислотам, при термообработке реагирует с гидроксильными группами ПВС. Большая часть ненасыщенных групп при этом сохраняется. Нами были сняты ИК-спектры пленок, содержащих 5, 10 и 20% α-ФВФК до (механическая смесь) и после термообработки. Характерная для двойной связи α-ФВФК полоса поглощения внеплоскостных деформационных колебаний имеет частоту 790 $см^{-1}$. После термообработки, как видно из рис. 2, эти полосы сохраняются и остаются достаточно интенсивными. Двойные связи, сохранившиеся после сшивки, по-видимому, принимают участие в реакции привитой сополимеризации, увеличивая степень прививки.

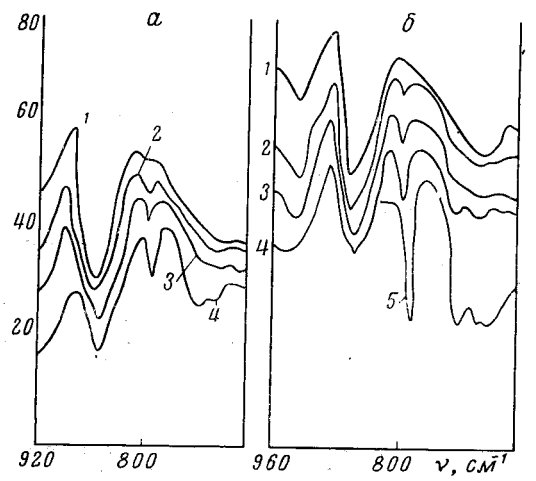

Рис. 2. ИК-спектры пленок, обработанных α-ФВФК: *а* — до термообработки, *б* — после термообработки:

1 — ПВС, *2* — пленка содержит 5% α-ФВФК, *3* — то же, 10% α-ФВФК, *4* — то же, 20% α-ФВФК, *5* — α-ФВФК

По оси ординат — пропускание, %

Из рис. 1, *б* и табл. 2 видно, что при применении в качестве реакционной среды водно-метанольной смеси (1 : 1) степень прививки увеличивается. Водно-спиртовая смесь, вызывая набухание пленок, облегчает диффузию мономера в пленку. Наличие метанола приводит к увеличению скорости образования радикалов в результате химических реакций [7].

При прочих равных условиях смесь персульфата калия и тиосульфата калия почти не инициирует процесс привитой сополимеризации. Это связано, по-видимому, с тем, что в данном случае ПВС почти не принимает участия в образовании макрорадикалов в результате взаимодействия с пер-

сульфатом калия (гетерогенная реакция), который легче реагирует с тиосульфатом калия (гомогенная реакция). Образовавшиеся в результате этой реакции радикалы, по-видимому, в основной массе гибнут не в результате отрыва атома водорода от ПВС или инициирования полимеризации α-ФВФК, а по иному механизму.

Выводы

1. Изучен процесс привитой сополимеризации α-ФВФК к водонерастворимым пленкам ПВС при инициировании процесса ионами четырехвалентного церия, персульфатом калия и смесью персульфата калия с тиосульфатом калия. Инициирование происходит через образование макрорадикала из полимера, играющего роль восстановителя в системе.

2. Синтезированы катионообменные мембраны с удовлетворительными физико-механическими и электрохимическими свойствами.

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

Поступила в редакцию
19 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, Э. П. Агапова, Высокомолек. соед., 6, 1327, 1964.
2. G. Mino, S. Kaizerman, J. Polymer Sci., 31, 242, 1958.
3. Г. Г. Данелян, Р. М. Лившиц, Докл. на XV конф. по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1965.
4. G. M. Guzman, Anales Real Soc. espanola fisica y guimica, 58, 189, 1962, РЖХим, 1963, 1с30.
5. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Высокомолек. соед., 7, 1818, 1965.
6. A. R. Hayes, J. Polymer Sci., 18, 531, 1953.
7. И. Санто, К. Гал, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 254.
8. У. Серенсон, Т. Кемпбель, Препаративные методы химии полимеров, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 217.

SYNTHESIS OF HOMOGENEOUS ION EXCHANGE MEMBRANES BY GRAFTING OF α-PHENYLVINYLPHOSPHINIC ACID TO WATERUNSOLUBLE FILMS OF POLYVINYLALKOHOL

H. S. Kolesnikov, A. S. Tevlina, A. B. Alovitdinov, L. A. Ganja

Summary

It was studied graft-copolymerization of α-phenylvinylphosphinic acid to waterunsoluble films of polyvinylalkohol initiated either by interaction of four valent cerium with polyvinyl alkohol or by potassium persulphate, or by mixture of potassium persulphate with potassium thiosulphate.

It was shown that initiation procedes through the formation of the macroradical from polymer acting as reducing agent. Cation exchange membranes prepared posess satisfactory physico-mechanical and electrochemical properties.