

УДК 66.095.26:678(742+746)-13:678.01(53+54)

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНТОВЫХ МЕМБРАН
НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИСТИРОЛА**

***Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, С. Н. Сивидова,
Л. В. Смирнова***

Настоящая работа является продолжением исследований по получению гомогенных ионитовых мембран путем химических превращений привитых сополимеров полипропилена и полистирола [1].

Мембранны с группами SO_3H и особенно —  $-\text{SO}_3\text{H}$, которые полностью диссоциированы и осуществляют обмен в широком интервале pH, нашли применение во многих отраслях науки и техники. Если в процессе использования представляют интерес только электро проводящие свойства мембран, предпочтение следует отдать мембранным с сульфогруппами [2].

Для изготовления мембран использовали привитые сополимеры полипропилена с частично спиральными боковыми ветвями полистирола [3]. Содержание привитого компонента в пленке $\sim 30\%$. В исходный стирол для структурирования вводили дивинилбензол в количестве 2% . В боковые ветви полистирола реакцией сульфирования по методу, описанному [4], были введены ионогенные группы.

Исключительно важно выбрать оптимальные условия сульфирования для получения мембран с хорошими ионообменными и электрохимическими свойствами.

Условие, что мембранны должны обладать и удовлетворительными механическими свойствами, привело нас к поиску путей оптимизации проведения процесса их получения без существенного понижения механических и физико-химических характеристик мембран.

На процесс сульфирования оказывают влияние следующие факторы: концентрация сульфирующего агента (x_1), температура (x_2), продолжительность реакции (x_3), концентрация катализатора (x_4), отношение растворителя к сульфирующему агенту (x_5).

В качестве критерия оптимизации была выбрана статическая обменная емкость мембран (A).

Для подбора оптимальных условий процесса сульфирования мы использовали метод математического планирования эксперимента для аддитивно-нелинейного описания и оптимизации процесса («латинские прямоугольники»), описанный в [5].

Метод Бокса и Вильсона, примененный в работе [6], требует довольно большого числа опытов, проведения сложных математических расчетов, а главное, уравнение $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n$, не учитывает нелинейности процесса. Между тем одной из наиболее важных нелинейностей в химических процессах является нелинейность типа $f_i(x_i)$.

Если пренебречь взаимодействием факторов, химический процесс можно попытаться описать и оптимизировать аддитивно-нелинейным уравнением (суммой нелинейных функций произвольного вида для каждого фактора) $y = y_0 + f_1(x_1) + f_2(x_2) + \dots + f_n(x_n)$, что и является сущностью метода «латинских прямоугольников».

Этот метод позволяет определить вид функции $f_i(x_i)$, определяя ее значения для нескольких точек. Практически достаточно иметь 3—5 различ-

ных уровняй x_i и соответствующих им значений эффекта $f_i(x_i)$, чтобы представить себе характер влияния данного фактора на выход процесса. Эта зависимость представлена на рис. 1.

В этом рисунке значения эффекта известны лишь для четырех заранее заданных уровней фактора, причем какие это уровни и каково расстояние между ними не имеет большого значения. Важно, чтобы они перекрывали интересующий нас диапазон изменения факторов и были расположены относительно равномерно внутри этого диапазона.

Чтобы получить указанные зависимости с наименьшим числом опытов и упростить вычисления, целесообразно использовать ортогональные матрицы планирования на 3, 4, 5 уровнях в соответствии с выбранной разбивкой рабочего диапазона для всех факторов.

Ортогональность матриц предполагает, что каждый уровень любого фактора сочетается одинаковое число раз со всеми уровнями всех остальных факторов. Нами была использована ортогональная матрица для 5 факторов на 5 уровнях.

Уровни подбираются таким образом, чтобы они охватывали тот диапазон изменения фактора, который больше всего влияет на процесс. В данном случае на основании предварительных данных в табл. 1 представлены выбранные уровни для каждого из 5 факторов.

Математическая обработка результатов эксперимента проста. Эффект определенного уровня фактора равен разнице двух величин: среднего значения емкости во всех вариантах, где данный фактор находился на данном уровне, и среднего значения емкости для всей серии опытов (табл. 2). Ве-

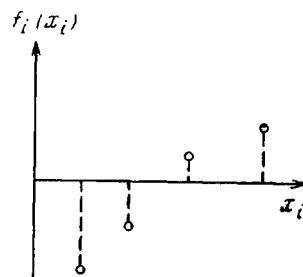


Рис. 1. Зависимость $f_i(x_i)$ от x_i

Таблица 1

Значения уровней всех факторов, влияющих на процесс сульфирования

Уровень, №	Факторы, влияющие на процесс сульфирования				
	концентрация сульфирующего агента, %	концентрация AlCl_3 , % от веса сульфирующего агента	соотношение ДХЭ:сульфирующий агент, объемные доли	температура, °С	время, часы
1 *	100%-ная H_2SO_4	5,0	0,5	90	1,5
2	4%-ный олеум	0,0	0,25	80	6,0
3	96%-ная кислота	0,5	0,15	60	4,0
4	2%-ный олеум	3,0	0,35	50	3,0
5	3%-ный олеум	1,0	0,0	70	5,0

* Цифры не должны обязательно соответствовать по величине (пятая — большему, а первая — меньшему) уровню факторов. Целесообразно для каждого фактора случайным образом выбрать, какой из этих уровней будет идти под номером 1, какой под номером 2, 3 и т. д.

личина эффекта может быть со знаком плюс или знаком минус в зависимости от того, улучшает или ухудшает данный уровень фактора емкость по сравнению со средним значением. По этим данным и строим графики зависимости эффекта от каждого фактора и определяем их оптимальные значения.

На рис. 2—6 представлены зависимости эффекта действия каждого фактора $f_i(x_i)$ на процесс сульфирования от самого фактора (x_i).

На рис. 4 представлена зависимость эффекта действия катализатора на процесс сульфирования. Показано, что с увеличением количества катализатора критерий оптимизации все время возрастает. Однако на рис. 7 показано, что с увеличением количества катализатора в сульфирующей смеси

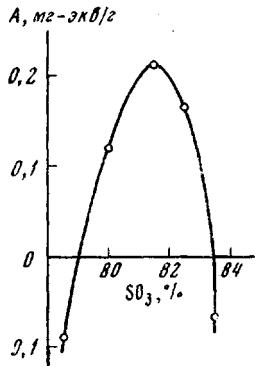


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффекта действия (A) сульфирующего агента на процесс сульфирования от количества сульфирующего агента

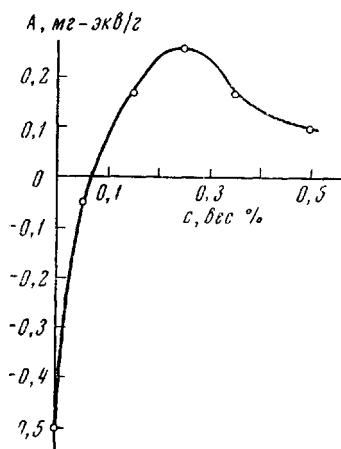


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость эффекта действия (A) отношения растворителя к сульфирующему агенту на процесс сульфирования от весового отношения растворитель : сульфирующий агент, $c = \text{дихлорэтан} / \text{H}_2\text{SO}_4$, вес.-%

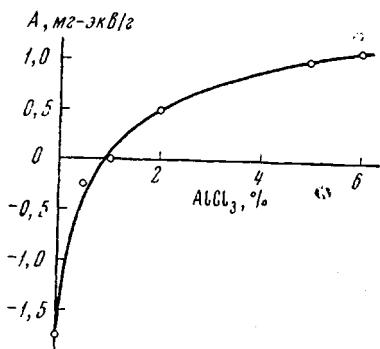


Рис. 4. Зависимость эффекта действия катализатора AlCl_3 на процесс сульфирования от количества катализатора

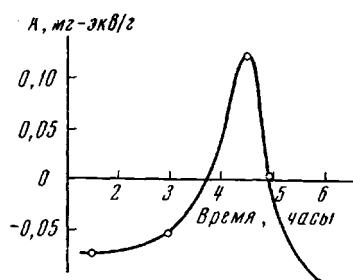


Рис. 5. Зависимость эффекта действия (A) времени на процесс сульфирования от времени

механические свойства мембран ухудшаются. Поэтому было выбрано оптимальное количество катализатора AlCl_3 , равное 2 мол.-% от сульфирующей смеси, что согласуется с рис. 7.

Оптимальные условия сульфирования: концентрация серной кислоты 100%, весовое отношение дихлорэтан:серная кислота = 0,25 : 1, продолжительность сульфирования 4,5 часа, температура 65°, количество катализатора AlCl_3 (2 мол.%).

В табл. 3 показаны основные характеристики полученных сильнокислотных мембран (МППС).

Из табл. 3 видно, что мембранны МППС имеют значительное преимуще-

Таблица 2

Результаты эксперимента по определению оптимальных условий сульфирования

Номер уровня для каждого фактора					SO_4^{2-} в данном опыте, мг-экв/г	E_i^* мг-экв/г
концентрация сульфирующего агента, %	$\frac{\text{ДХЭ}}{\text{H}_2\text{SO}_4}$, объемные доли	AlCl_3 , % от веса H_2SO_4	время, часы	температура, °C		
x_1	x_2	x_3	x_4	x_5		
1	1	1	1	1	1,73	1,204
1	2	3	4	5	1,46	
1	3	5	2	4	1,56	
1	4	2	5	3	1,35	
1	5	4	3	2	1,03	
2	2	2	2	2	1,14	
2	3	4	5	1	1,31	
2	4	1	3	5	1,82	
2	5	3	1	1	0,48	
2	1	5	4	3	1,22	
3	3	3	3	3	1,86	
3	4	5	1	2	0,99	
3	5	2	4	1	0,40	
3	2	1	5	4	1,13	
3	2	1	5	4	1,20	
4	4	4	4	4	1,60	
4	5	1	2	3	0,68	
4	1	3	5	2	1,19	
4	2	5	3	1	1,13	
4	3	2	1	5	1,09	
5	5	5	5	5	1,02	
5	1	2	3	4	1,20	
5	2	4	1	3	1,40	
5	3	1	4	2	1,05	
5	4	3	2	1	1,09	

Пример расчета для фактора x_1 по уровням

E_j^{**} мг-экв/г					A, %				
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1,426	1,194	1,116	1,138	1,152	0,722	0,01	0,088	0,067	0,052

$$A = \pm \left[\frac{1}{5} \sum E_j^{j=5} - \frac{1}{25} \sum E_i^{i=25} \right],$$

где

* E_i — статистическая обменная емкость для всей серии опытов. ** E_j — статистическая обменная емкость в опытах, где данный фактор находится на одинаковом уровне.

Таблица 3

Свойства мембран МППС

Показатель	Мембранные МППС	Мембрана * МК-100 (гомогенная)	Гетерогенная на основе КУ-2 *
Уд. объемное электросопротивление в 1 н. NaCl , ом·см	18	120—150	30
Селективность в растворе NaCl (0,01—0,2 н.)	0,95—0,98	0,9—0,98	0,96
Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	250	120—150	120

* Данные взяты из статьи [7].

ство по своим свойствам перед МК-100 и гетерогенными мембранами на основе КУ-2.

В последнее время сильнокислотные мембранны стали успешно применяться там, где требуются не только высокие электрохимические, ионообменные, механические свойства, но и стойкость к таким агрессивным средам, как растворы перекиси водорода, концентрированных щелочей.

Поэтому были проведены исследования по поведению синтезированных мем-

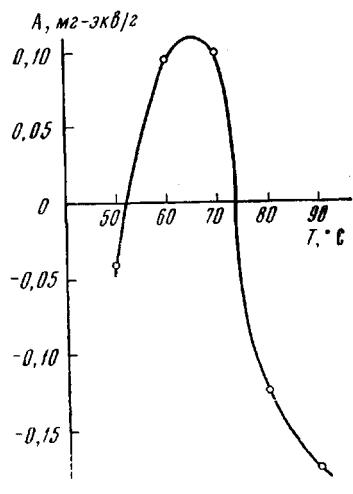


Рис. 6. Зависимость эффекта действия (A) температуры на процесс сульфирования от температуры

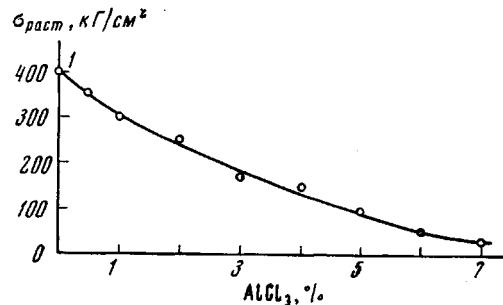


Рис. 7. Зависимость предела прочности при растяжении ($\sigma_{раст}$) мембран от количества катализатора в исходной смеси. 1 — $\sigma_{раст}$ привитой пленки до сульфирования

бран МППС в таких растворах. Оказалось, что мембранны МППС могут выдержать 5—10%-ные растворы щелочей 72 часа при 50°, 100 час. при 22°, смеси 30%-ного раствора перекиси водорода и 56%-ной HNO_3 в течение 72 час. при 22°.

Выводы

- Подобраны оптимальные условия сульфирования привитого структурированного сополимера полипропилена и полистирола математическим методом «латинских прямоугольников».
- Получены сильнокислотные мембранны с хорошими электрохимическими и механическими свойствами.
- Исследовано поведение мембран в агрессивных средах и показана их относительно высокая стойкость.

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

Поступила в редакцию
30 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

- А. С. Тевлина, Г. С. Колесников, С. Н. Сивидова, Л. В. Смирнова, Пласт. массы, 1968, № 1, 18.
- Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Вестник ЛГУ, 1957, № 16, вып. 3, 85.
- А. С. Тевлина, Г. С. Колесников, С. Н. Сивидова, В. В. Рыльцев, Высокомолек. соед., А9, 11, 1967.
- Ф. Гельферах, Иониты, Изд-во иностр. лит., 1962.
- В. В. Бирюков, Практическое руководство по применению математических методов планирования эксперимента для поиска оптимальных условий в многофакторных процессах, Изд-во ВНИИ антибиотиков, 1967.
- С. П. Новикова, Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, В. И. Бирюков, Высокомолек. соед., А9, 606, 1967.
- В. Н. Терещенко, А. Б. Пашков, А. Б. Даванков, Ю. А. Лейкин, К. Х. Урусов, Пласт. массы, 1967, № 2, 38.

**IONITE MEMBRANES ON THE BASIS OF GRAFT-COPOLYMERS
OF POLYPROPYLENE AND POLYSTYRENE**

H. S. Kolesnikov, A. S. Tevlina, S. N. Sividova, L. V. Smirnova

Summary

By means of mathematical planning of experiment optimum conditions for sulphonation of structurated copolymers of polypropylene and polystyrene have been found. Membranes with good electrochemical (volume specific electrical resistance 18 om.cm. selecting 0,95—0,98) and mechanical properties (ultimate strength 250 kg/cm²) have been prepared. Behavior of the membranes in aggressive media has been studied.