

**ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ  
РАДИАЦИОННО-ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ К ФТОРИРОВАННЫМ  
ПОЛИМЕРНЫМ ПЛЕНКАМ**

***B. A. Каргин, M. E. Богданов, E. P. Чернева***

Синтез ионообменных материалов под действием ионизирующих излучений является одним из немногих радиационно-химических процессов, нашедших в настоящее время определенное практическое применение. Наибольшее количество исследований, посвященных радиационному синтезу ионообменных мембран, выполнено при использовании системы полиэтилен — полистирол.

При облучении полиэтиленовых пленок  $\gamma$ -лучами кобальта-60, погруженных в жидкий стирол, идет прививка стирола к полиэтилену в количестве 20—40 вес. %. В дальнейшем система полиэтилен — полистирол сульфируется серной или хлорсульфоновой кислотой (с последующим щелочным омылением). Полученные таким образом ионообменные мембранны имеют емкость 1,5—2,5 мг-экв/г; удельное электросопротивление 50—200 ом·см, прочность при растяжении 100—200 кГ/см<sup>2</sup> [1].

Для получения ионообменных мембран в качестве полимерной основы применялся также политетрафторэтилен. Мембранны хорошего качества получаются при прививке стирола в количестве 50 вес. % [2].

По-видимому, способ непосредственной радиационно-привитой сополимеризации мономера, содержащего функциональные ионообменные группы, к полимерной основе будет лучшим и более простым по сравнению с существующими.

Для получения ионообменных мембран таким способом в качестве полимерной основы были взяты полимерные пленки, полученные на основе сополимеров трифторметилена с винилиденфторидом (пленка Ф-23) и гексафтормелина с винилиденфторидом (пленка Ф-26). Фторированные полимерные пленки более стойки к окислительным процессам.

В качестве мономера была взята натриевая соль стиролсульфокислоты (стиролсульфонат Na).

Способ приготовления мембран следующий. Пленку толщиной 100 мк на основе сополимера трифторметилена с винилиденфторидом или на основе гексафтормелина с винилиденфторидом помещают в стеклянную ампулу, в которую предварительно заливают 20%-ный раствор стиролсульфоната натрия, растворенного в смеси растворителей (диметилсульфоксид — вода), взятых в соотношении 12,5 : 1, и оставляют набухать в растворе при комнатной температуре в течение 24 час. После этого ампулу с раствором и пленкой вакуумируют до остаточного давления  $10^{-3}$  мм и ставят на облучение  $\gamma$ -лучами на кобальтовую установку К-20 000. Интегральная доза облучения составляет 70 000—1 000 000 р, интенсивность облучения от 18 до 100 р/сек. После облучения пленку тщательно отывают водой (с кипячением) от мономера, гомополимера и растворителя, а затем сушат до постоянного веса и взвешивают. По привесу определяют степень прививки (в %) стиролсульфоната натрия к полимерной пленке. Помимо весового определения, степень прививки стиролсульфоната натрия к пленкам контролировали определением их обменной емкости по ионам  $\text{Na}^+$  и удельного электросопротивления.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Как видно из данных экспериментов, с увеличением интенсивности облучения степень прививки стиролсульфоната натрия к пленкам увеличивается.

Таблица 1

**Зависимость физико-химических свойств ионообменных мембран от степени прививки мономера**

Полимерная матрица	Интегральная доза облучения, тысяч р	Интенсивность облучения, р/сек	Степень прививки к пленке, %	Обменная емкость по ионам $\text{Na}^+$ , мг-экв/г	Удельное электросопротивление, ом·см	Прочность пленки на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>
Полимерные пленки	700,0	18	16—18,0	1,6—1,80	20,0	150
	700,0	100	26—28,0	2,0—2,2	10,0	130
	1000,0	100	26—27,0	2,0—2,2	10,0	130

Таблица 2

**Зависимость степени прививки мономера к ионообменным мембранам от дозы облучения**

Полимерная мембрана	Интегральная доза облучения, тысячи $\mu$	Интенсивность облучения, р/сек	Дополнительная степень прививки к пленке, %	Общая степень прививки к пленке, %
Мембрана с прививкой 26%	50,0	100,0	21,0	41,0
Мембрана с прививкой 28%	100,0	100,0	20,0	40,0

вается, что является необычным при радиационных прививках. Это, по-видимому, можно объяснить следующим образом.

Степень прививки мономера обусловливается его количеством, продиффундировавшим в объем полимерной матрицы во время ее набухания. По-видимому, с увеличением мощности дозы облучения идет увеличение выхода привитого полимера в полимерной матрице или можно предположить, что с увеличением мощности дозы облучения идет разогрев системы, в результате чего улучшается диффузия мономера в полимерную матрицу и в конечном итоге — увеличение выхода привитого полимера.

Степень прививки стиролсульфоната натрия к полимерным пленкам можно увеличить путем «до прививки», т. е. путем радиационно-привитой сополимеризации стиролсульфоната натрия к полученным привитым ионообменным мембранам. Для этого полученную мембрану помещали в ампулу, в которую предварительно был залит 20 %-ный водный раствор стиролсульфоната натрия. Ампулу вакуумировали и ставили на облучение  $\gamma$ -лучами. Интегральная доза облучения составляла 50 000—100 000 р.

Результаты эксперимента приведены в табл. 2. Таким образом, способом непосредственной радиационно-привитой сополимеризации стиролсульфоната натрия к фторированным полимерным пленкам получаются ионообменные мембранные, обладающие хорошими электропроводностью, прочностью и обменной емкостью по ионам  $\text{Na}^+$ . По сравнению с существующими способами данный способ исключает стадию сульфирования системы полимер — полистирол.

### Выводы

- Способом непосредственной радиационно-привитой сополимеризации стиролсульфоната натрия к фторированным пленкам получены ионообменные мембранные со степенью прививки стиролсульфоната натрия 16—41,0 %.
- Показано, что с увеличением степени прививки стиролсульфоната натрия к пленкам увеличивается обменная емкость ионообменных мембран по ионам  $\text{Na}^+$  и уменьшается их удельное электросопротивление.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
12 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- Е. В. Егоров, Успехи химии, 37, 1270, 1967.
- Д. Гарды, И. Добо. Химия и технология полимеров, 1960, № 5, стр. 92.