

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. 2-е изд. испр. и доп. Л.: Химия, 1975, с. 367.
2. Крашенинников А. И., Морозов В. А., Шаболдин В. П., Галишникова Л. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 2, с. 274.
3. Шаболдин В. П., Демишиев В. Н., Ионов Ю. А., Акагова С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1099.
4. Крашенинников А. И., Шаболдин В. П., Грузинов Е. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 529.
5. Краткий справочник химика. 4-е изд. испр. и доп. Киев: Наукова думка, 1974, с. 66.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 12.
7. Харитонов Ю. Я., Икрамов Х. У., Бабаева А. В. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 6, с. 1412.

Всесоюзный заочный  
машиностроительный институт

Поступила в редакцию  
23.VIII.1982

УДК 541.64:543.422.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЯХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Гладких С. Н., Шифрина Р. Р., Тимашев С. Ф.,  
Попков Ю. М., Базов В. П., Дрейман Н. А.

Аминирование поверхности перфорированных сульфокатионитовых мембран — один из наиболее распространенных методов их химической модификации с целью повышения избирательности мембран в процессе электролитического получения щелочи. Ранее нами были подробно изучены превращения, происходящие с полимерной пленкой при аминировании и последующей термообработке [1]. Было показано, что при аминировании происходит замещение фтора в сульфофторидной группе с образованием сульфонамидной группы и фиксированных заряженных ионов. Последующая термическая обработка приводит в основном к исчезновению этих ионов и появлению поперечных сшивок. Представляет интерес исследование взаимодействия модифицированной таким образом мембранны с растворами NaOH и средой электролизера.

В настоящей работе изучали процессы, происходящие в аминированном слое полимера под действием растворов NaOH (от 0,005 до 10 н.), раствора NaCl, подкисленного HCl до значения pH 1 (составу анолита соответствует pH 3), методом ИК-спектроскопии на образцах мембран, полностью аминированных этилендиамином (ЭДА) и диэтилентриамином (ДЭТА). ИК-спектры образцов толщиной 10–25 мкм измеряли на спектрофотометре «Перкин – Эльмер» (модель 580) после выдерживания пленок в соответствующих растворах соли и щелочи в зависимости от времени и концентрации раствора, а также условий предварительной термообработки.

В ИК-спектрах аминированных мембран под действием NaOH происходят следующие изменения (рис. 1): исчезает полоса  $1380 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям  $\nu_{as, s=0}$  сульфонамидной группы, и возникает очень интенсивная и широкая полоса поглощения  $3500 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные колебания гидроксила. В случае пленки, аминированной ДЭТА, наблюдали появление полосы поглощения  $1060 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям  $\nu_{s, s=0}$  сульфокислотной группы мембранны в  $\text{Na}^+$ -форме [1–3]. Действие NaOH на сульфонамидную группу приводит к замещению водо-

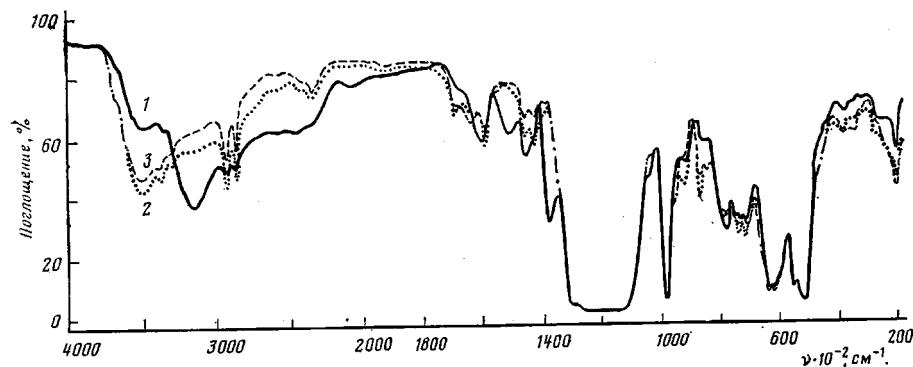


Рис. 1. ИК-спектры перфторированной мембраны МФ-4СК толщиной 25 мкм, аминированной ЭДА (1), омыленной 6 н. NaOH в течение 1 ч до термообработки (2) и после термической обработки в течение 3 ч при 170° (3)

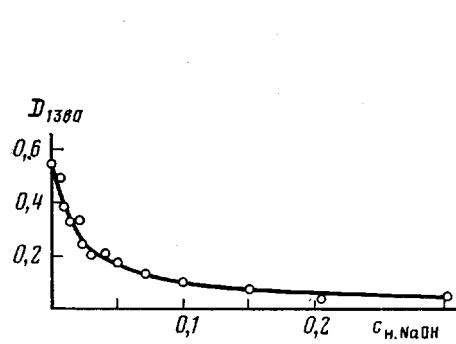


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость оптической плотности  $D$  полосы поглощения  $1380 \text{ см}^{-1}$  ( $D_{1380}$ ) мембранны, аминированной ЭДА, от концентрации равновесного раствора NaOH

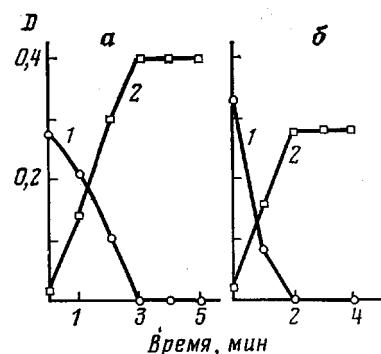


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптических плотностей  $D$  полос поглощения  $1380 \text{ см}^{-1}$  (1) и  $3500 \text{ см}^{-1}$  (2) мембранны, аминированных ДЭТА (а) и ЭДА (б) и термообработанных 2 ч при  $170^\circ$ , от времени омыления 0,5 н. раствором NaOH

рода в этой группе на натрий. Полоса поглощения  $\nu_{as\ s=0}$ , характерная для группы  $\text{NaN}-\text{SO}_2-$ , имеет меньшую частоту, чем в сульфонамидной группе и поэтому перекрывается интенсивным поглощением связей C—F полимерного остова. В отличие от незамещенной сульфонамидной группировки группа  $\text{NaN}-\text{SO}_2-$  хорошо диссоциирована, что является причиной ее более высокой гидратации [4]. Поэтому в ИК-спектрах мы наблюдаем интенсивную полосу при  $3500 \text{ см}^{-1}$ .

Так как сульфонамидные группы являются слабокислотными, степень обмена ионов  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Na}^+$  в аминированном полимере зависит от концентрации равновесного с ним раствора NaOH. На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности полосы  $1380 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей  $\nu_{as\ s=0}$  сульфонамидной группы, от концентрации раствора щелочи, находящегося в равновесии с мембраной, аминированной ЭДА. Видно, что сульфонамидные группы в аминированном полимере являются слабокислотными (при pH 12 степень обмена ионов  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Na}^+$  составляет 30%), что согласуется с имеющимися данными [1].

Термическая обработка аминированного полимера влияет на процесс обмена ионов  $H^+$  на  $Na^+$ . Так, например, такой обмен в мембранах с толщиной 25 мкм, аминированных ЭДА и ДЭТА, в случае 0,5 н.  $NaOH$  ( $98^\circ$ ) проходит за 1 мин. Предварительная термическая обработка этих пленок при  $170^\circ$  в течение 2 ч увеличивает время обмена ионов в этих условиях до 2–3 мин (рис. 3) из-за образования поперечных связей в структуре полимера при термообработке [1]. Нагревание аминированных мембран при более высокой температуре и за более длительное время приводит к существенному замедлению процесса обмена ионов  $H^+$  на  $Na^+$ .

**Результаты измерения относительной оптической плотности  $D_{3500}/D_{510}$  в зависимости от предварительной обработки пленки и типа среды**

Предварительная обработка	$D$		Предварительная обработка	$D$	
	6 н. $NaOH$	5 н. $NaCl$ , pH 2		6 н. $NaOH$	5 н. $NaCl$ , pH 2
Аминирование ДЭТА	0,43	0,28	Аминирование ЭДА	0,41	0,25
Нагревание 3 ч при $170^\circ$	0,33	0,17	Нагревание 3 ч при $170^\circ$	0,33	0,16
5 ч (3 ч при $170^\circ$ и 2 ч при $200^\circ$ )	0,20	0,19	5 ч (3 ч при $170^\circ$ и 2 ч при $200^\circ$ )	0,08	0,08

В частности, термообработка мембранны (3 ч при  $170^\circ$  и 2 ч при  $200^\circ$ ), аминированной ЭДА, приводит к тому, что при омылении такой мембранны 6 н.  $NaOH$  при  $98^\circ$  в течение 8,5 ч обменивается лишь 2/3 общего количества ионов  $H^+$  на  $Na^+$ . В случае пленки, аминированной ДЭТА и термообработанной 3 ч при  $170^\circ$  и 2 ч при  $200^\circ$ , процесс ионного обмена  $H^+$  на  $Na^+$  происходит за 1 ч, что, по-видимому, связано с меньшей поперечнойшивкой полимера в этом случае. Растворы  $NaOH$  с концентрацией до 10 н. не вызывают деструкции в аминированном слое даже при  $98^\circ$ .

В ИК-спектрах мембранны, обработанной 5 н.  $NaCl$  с pH 2, появляются полосы поглощения в области  $3200\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ) и  $1380\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as S=O}$ ) незамещенной сульфонамидной группы, свидетельствующие о переходе полимера в  $H^+$ -форму. Кроме того, возрастает интенсивность поглощения в области  $2300-2800\text{ cm}^{-1}$ , характерной для фиксированных заряженных частиц [1]. В таблице приведены результаты измерения относительной оптической плотности полосы поглощения  $D_{3500}/D_{510}$  (полоса  $510\text{ cm}^{-1}$  относится к  $\delta C-F$  [3]), характеризующей влагопоглощение мембранны в зависимости от типа обработки полимерной пленки. Видно, что влагосодержание мембранны не зависит от вида использованного амина, но уменьшается при термообработке. Последнее объясняется уменьшением набухаемости поперечно-спирального полимера. Более длительное нагревание при  $170$  и  $200^\circ$  приводит к резкому уменьшению влагопоглощения из-за снижения количества ионогенных групп в мемbrane в связи с деструкционными процессами [1]. Так как после обработки 5 н.  $NaCl$  с pH 2 мембра на находится в слабодиссоциированной  $H^+$ -форме, а в щелочной среде сульфонамидные группы  $Na-N-SO_2-$  хорошо диссоциированы, влагопоглощение аминированных мембранны в 6 н.  $NaOH$  значительно выше, чем в случае 5 н.  $NaCl$  с pH 2.

Обработка мембранны, модифицированных ЭДА и ДЭТА с последующей термической обработкой и без нее, 5 н. раствором  $NaCl$  с pH 2 и pH 1 при  $98^\circ$  за время до 12 ч не вызывает деструкционных процессов ни по сульфонамидным группам, ни по аминным мостикам. Длительная обработка мембранны (более 12 ч) в 5 н.  $NaCl$  при pH 1 и  $98^\circ$  приводит к увеличению влагопоглощения ( $D_{3500}/D_{510}=0,61$ ) мембранны, что, по-видимому, вы-

звано морфологическими изменениями в полимере при нагревании, в частности увеличением размеров кластеров [5].

Таким образом, метод ИК-спектроскопии оказывается удобным и эффективным для исследования физико-химических превращений (в том числе процессов деструкции) в модифицированных слоях в перфторированных ионнообменных мембранах, а также может быть использован для отработки условий эксплуатации и выбора наиболее оптимальных режимов проведения процесса получения каустической соды при электролизе поваренной соли.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гладких С. Н., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М., Тимашев С. Ф., Базов В. П., Тимофеев С. В. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2.
2. Богоявцева Л. П., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М., Дрейман Н. А., Тимашев С. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 262.
3. Heitner-Wirquin C. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 371.
4. Гладких С. Н., Тимашев С. Ф., Попков Ю. М., Дрейман Н. А. Ж. физ. химии, 1983, т. 57, № 6, с. 918.
5. Gutler S. C. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 330.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
23.IX.1982

УДК 541.64:547.462.3

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Абрамян Р. К., Голубкова Е. В.*

Исследование механизма и кинетики сополимеризации в системах, содержащих ионогенные мономеры, позволяет направленно вести синтез полиэлектролитов, имеющих определенный набор структурных элементов, с учетом специфического взаимодействия между мономерами [1]. Нами была исследована сополимеризация винилацетата (ВА) с малеиновым ангидридом (МА) и N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ), значительно отличающихся по своим донорно-акцепторным свойствам.

Сополимеризацию ВА с ДМАЭМ и МА проводили при суммарной концентрации мономеров 2 моль/л соответственно в изопропиловом спирте и диоксане в токе азота. Инициатором служил ДАК при концентрации в реакционной смеси 0,0132 моль/л. Температуру реакционной массы поддерживали постоянной с помощью ультратермостата. В течение синтеза периодически с помощью шприца проводили отбор проб, и полученный сополимер осаждали гексаном. После двойного переосаждения сополимеры сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы, гравиметрически определяли конверсию и рассчитывали состав сополимера из данных потенциометрического титрования. Исходные мономеры и растворители очищали вакуумной ректификацией. МА очищали перекристаллизацией из хлороформа, ДАК – из этилового спирта. Степень чистоты мономеров после перегонки и перекристаллизации оценивали с помощью хроматографа ЛХМ-72.

Исследование сополимеризации ВА с МА и ДМАЭМ показало, что кинетические характеристики процессов во многом идентичны, причем в обоих случаях происходит образование сополимеров с явно выраженным чередованием элементарных звеньев. Как скорость процесса, так и соотношение между дифференциальным и интегральным составами образующих-