

УДК 541.64:547.565

АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ ДИОКСИБЕНЗОЛОВ

Менлигазиев Е. Ж., Ергожин Е. Е., Чукенова Т.,
Абдрахманова И. К.

Синтезированы интерполимерные анионообменные мембранны путем совмещения полиэлектролитов на основе полiamинов и диглицидиловых эфиров резорцина, гидрохинона с раствором инертного пленкообразующего полимера — ПВХ. Путем формования пленок из суспензии анионитов на основе указанных реагентов в бензольном растворе ПЭВП получены ионитовые мембранны гетерогенного типа. Синтезированные мембранны обладают высокими электрохимическими показателями, отличаются значительной химической и термической стабильностью, механической прочностью.

Задача создания ионообменных мембранных с высокими электрохимическими и механическими свойствами диктуется потребностями ряда электрохимических производств, процессов водоподготовки, орошения соленых и солоноватых вод, концентрирования растворов кислот и щелочей.

Полимеры на основе эпоксидных соединений представляют значительный интерес ввиду их высокой механической прочности [1]. Наличие в диглицидиловых эфирах функциональных групп равной реакционной способности позволяет получать полимеры с равномерным распределением поперечных связей, следствием чего являются высокая термическая и химическая устойчивость и механическая прочность [2].

Задача данного исследования — синтез и изучение свойств ионообменных мембранных на основе глицидиловых эфиров диоксибензолов, полиэтиленимина, полиэтиленполиамина.

Диглицидиловый эфир резорцина (ДГЭР) получали конденсацией резорцина с эпихлоргидрином в метаноле при 333 К в течение 0,5 ч по методике [3]; n_D^{20} 1,5340. Вычислено, %: С 64,84; Н 6,30; эпоксидных групп 38,6. Найдено, %: С 64,21; Н 6,10; эпоксидных групп 34,6.

Диглицидиловый эфир гидрохинона (ДГЭГ) получали взаимодействием гидрохинона с эпихлоргидрином в токе азота при 353 К в течение 16 ч [3]; n_D^{20} 1,5340. Вычислено; %: С 64,35; Н 6,00; эпоксидных групп 38,6. Найдено, %: С 64,35; Н 6,00; эпоксидных групп 37,0.

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) ($M=265$, n_D^{20} 1,5146, общее содержание азота 22%, титруемого азота 19%) предварительно выдерживали над гранулированным KOH в течение 3 сут. Полиэтиленимин (ПЭИ) использовали в виде 50%-ного раствора ($M=10^4$, содержание азота 33%). В качестве термопластичного связующего использовали ПЭВП ($M=2,5 \cdot 10^4$) и ПВХ эмульсионный (ГОСТ 3119-46). Применяемые растворители предварительно очищали, их константы совпадали с литературными данными.

Синтез гетерогенных мембранных осуществляли перемешиванием тонкоизмельченного анионита (0,25–0,50 мм) с раствором ПЭВП в бензоле при 343 К до гомогенизации массы. Затем высушенную массу вальцевали при 383 К в течение 5–10 мин и прессовали при 393 К 7–10 мин. Во избежание всучивания мембранны при разъеме горячих пресс-форм их охлаждали под давлением. Поверхность мембранны протирали этиловым спиртом, помещали на 24 ч в насыщенный раствор хлористого натрия, обрабатывали последовательно по 24 ч 4%-ными растворами соляной кислоты и едкого натрия с последующей отмыкой до нейтральной реакции фильтрата.

Интерполимерные мембранны получали отливом смеси, содержащей растворенные в циклогексаноне ПВХ (25 вес. %), ДГЭР (ДГЭГ) и ПЭПА (ПЭИ) в соотношении 1 : 2 (вес. %), на стеклянную пластину. Дальнейшую подготовку мембранны проводили аналогично описанному выше способу.

Статическую обменную емкость (СОЕ), набухаемость, химическую устойчивость определяли по стандартным методикам [4]. Термическую стабильность мембранны в воде определяли кипячением образцов в колбе с обратным холодильником в течение 48 ч. Механическую прочность мембранны во влажном состоянии измеряли на разрывной машине РМ-30.

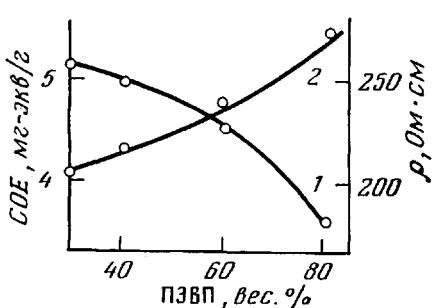


Рис. 1

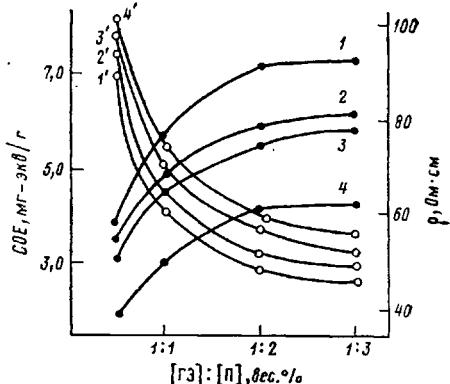


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ионообменных свойств гетерогенных мембран от содержания ПЭВП: 1 — COE, 2 — ρ

Рис. 2. Влияние концентрации полiamинов П на свойства интерполимерных мембран на основе ДГЭР — ПЭИ (1, 1'), ДГЭР — ПЭПА (2, 2'), ДГЭГ — ПЭИ (3, 3'), ДГЭГ — ПЭПА (4, 4'). Здесь и на рис. 4, 5: 1—4 — COE, 1'—4' — ρ

Непременное условие успешного использования мембран в электро-диализных аппаратах — значительная механическая прочность, определяемая как свойствами полимерного связующего, так и его содержанием в мемbrane. Установлено, что более других требованиям, предъявляемым к полимерным связующим, отвечает ПЭВП. Оптимальное сочетание электрохимических и прочностных свойств реализуется при содержании в мембранах 25–30 вес.% термопластичного полимера (рис. 1). Соотношение (вес.%) растворителя : ПЭВП составляло при этом 10 : 1, уменьшение количества растворителя приводит к выделению ПЭВП в виде отдельной фазы. В качестве растворителя использовали бензол, циклогексанон, циклогексан, причем первый предпочтительнее, поскольку полученные в его присутствии мембранны обладают более высокой обменной емкостью и удельной электропроводностью.

Формование пленок осуществляли вальцеванием с последующим прессованием. Установлено, что для гомогенизации композиции требуется вальцевание при 373–403 К в течение 10 мин. Температура ниже 373 К не обеспечивает достаточной полноты гомогенизации массы, значительное же нагревание вызывает механодеструкцию полимера. Экспериментальным путем определен оптимальный режим прессования: давление 22 МПа, 383–393 К.

Преимуществом гетерогенных мембран является возможность использования большого набора термопластичных связующих, получения мембран из любого ионитов. Однако при эксплуатации в них появляются микротрешины из-за различия в набухаемости гидрофильного полизелектролита и гидрофобного связующего.

Указанных недостатков лишены ионитовые мембранны интерполимерного типа. Они выгодно сочетают высокие электрохимические свойства гомогенных мембран с механической прочностью гетерогенных. Нами разработан синтез, в котором реакция образования ионита происходит в присутствии раствора термопластичного полимерного связующего (ПВХ), что обеспечивает тесное переплетение макромолекул полизелектролита и инертного полимера. Формирование трехмерной полимерной структуры типа «змея в клетке» происходит после отлива реакционной смеси на стеклянные пластины при высушивании пленок.

Совмещение активного и инертного полимеров в системе с одним растворителем — достаточно сложная задача, так как необходимо учитывать не только растворимость, но и взаимную совместимость полимеров различной природы. Помимо этого, растворитель должен обладать значительной сольватирующей способностью, обеспечивающей образование

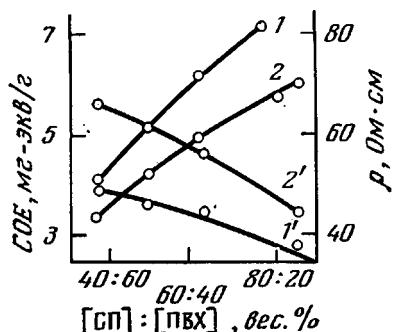


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость СОЕ (1, 2) и ρ (1', 2') интерполимерных мембран, полученных конденсацией ДГЭР (1, 1') и ДГЭГ (2, 2') с ПЭИ от содержания ПВХ в реакционной смеси (353 К, 5 ч) (СП – смесь полимеров)

Рис. 4. Зависимость ионообменных характеристик мембран на основе ДГЭР – ПЭИ (1), ДГЭР – ПЭПА (2), ДГЭГ – ПЭИ (3), ДГЭГ – ПЭПА (4) от температуры синтеза

комплекса полимер – растворитель, устранившего химические свойства двух материалов, приводящие к несовместимости в несolvатированной системе. Лучшие результаты дает использование растворителя, образующего высоковязкие растворы, в которых удлинение полимерных цепей и возможность их переплетения максимальны. Опытным путем установлено, что более других известных органических растворителей указанным требованиям при синтезе мембран на основе глицидиловых эфиров оксибензолов и полиаминов, отвечает циклогексанон.

Значение анионообменной емкости мембран, т. е. количество аминогрупп в массе полимера, растет с увеличением содержания полиамина в реакционной смеси. При варьировании концентрации полиамина в пределах 1,0–4,0 вес. % (рис. 2) отмечены наряду с ростом обменной емкости нежелательные явления – заметное увеличение набухаемости и снижение прочности от 5,88–0,98 МПа. Содержание полиамина 2,0, ПВХ – 25–30 вес. % обеспечивает высокие электрохимические характеристики (СОЕ до 7,2 мг-экв/г, удельное электросопротивление 46 Ом·см) и достаточную механическую прочность мембран (5,2 МПа) (рис. 3).

Исследования влияния температуры и продолжительности реакции на свойства мембран показали, что повышение температуры от 313 до 353 К способствует увеличению обменной емкости в случае системы ДГЭР – ПЭИ от 4,8 до 7,1 мг-экв/г, а ДГЭГ – ПЭИ от 4,6 до 6,2 мг-экв/г (рис. 4 и 5). Аналогичная зависимость получена при использовании ПЭПА. Нагревание до 353 К, по-видимому, достаточно для совмещения

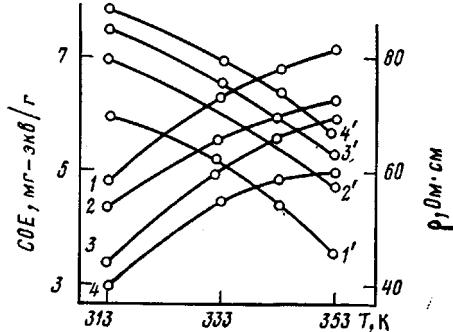


Рис. 4

Свойства анионообменных мембран

Мембранны на основе	СОЕ, мг-экв/г	ρ , Ом·см	Водопроницаемость $K \cdot 10^{-14}$, см ³ ·с/г	Селективность, %	СОЕ (мг-экв/г) после контакта с				
					5 н. NaOH	5 н. H_2SO_4	1 н. HNO_3	10% H_2O_2	H_2O , 48 ч, 373 К
Интерполимерные мембранны									
ДГЭР – ПЭИ	7,2	45,0	4,2	98	7,2	7,4	6,8	6,5	6,8
ДГЭР – ПЭПА	5,6	49,2	4,8	97	5,6	5,5	5,4	4,9	5,2
ДГЭП – ПЭИ	5,4	53,4	1,7	98	5,3	5,2	5,4	4,9	5,0
ДГЭГ – ПЭПА	4,2	56,2	4,9	97	4,1	4,4	4,1	3,9	4,0
Гетерогенные мембранны									
ДГЭР – ПЭИ	5,2	210	6,2	95	5,1	5,0	4,9	4,9	4,9
ДГЭР – ПЭПА	3,5	230	6,4	94	3,5	3,4	3,2	3,1	3,3
ДГЭГ – ПЭИ	4,2	220	5,8	96	4,4	4,1	4,0	3,9	3,9
ДГЭГ – ПЭПА	2,9	240	6,3	95	2,9	2,8	2,7	2,6	2,7
МА-41	2,0	340	6,2	94	2,0	2,0	1,7	1,4	1,8
МА-40	3,8	240	6,4	96	3,6	3,6	3,0	3,0	3,4

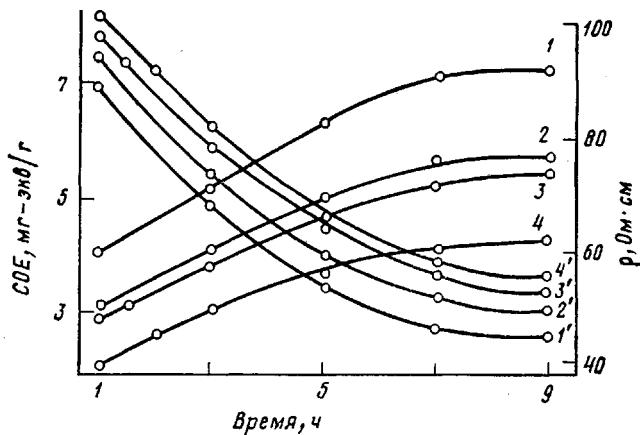


Рис. 5. Влияние продолжительности реакции на свойства мембран, полученных на основе ДГЭР с ПЭИ (1) и ПЭПА (2), ДГЭГ с ПЭИ (3) и ПЭПА (4)

компонентов и обеспечивает полноту взаимодействия реагирующих групп. Дальнейшее повышение температуры вызывает преждевременное гелеобразование, препятствующее формированию пленок.

Изучение влияния продолжительности реакции на физико-химические характеристики мембран позволило сделать вывод о том, что процесс практически завершается за 7 ч, дальнейшее увеличение продолжительности синтеза не приводит к существенному изменению свойств мембран.

Основные характеристики синтезированных мембран, представленные в таблице, свидетельствуют об их высоких электрохимических показателях, значительной термической и химической устойчивости. Так, снижение обменной емкости при контакте с растворами минеральных кислот и щелочей не превышает 5–10%. Несколько менее стабильны образцы в окислительных средах (уменьшение СОЕ составляет 12–14%). Промышленные образцы мембран МА-40 и МА-41 при контакте с окислителями теряют соответственно 21 и 30% обменной емкости. Термическая устойчивость синтезированных мембран также превосходит термостойкость промышленных мембран и составляет 92–96%, против 90%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962. 963 с.
2. Ергожин Е. Е., Менлигазиев Е. Ж., Чукенова Т. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1983, № 5, с. 84.
3. Baliker J. J., Cofer K. B., Griffin L. H., Sheets D. M. Pat. 3121127 (USA).— Опубл. в РЖХим, 1965, 14C 247П.
4. Казанцев Е. И., Пахолков В. С., Кокошко З. Ю., Чупахин О. Н. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск: Урал политехн. ин-т, 1969. 149 с.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
4.VII.1984

ANION-EXCHANGE MEMBRANES ON THE BASIS OF GLYCIDYL ESTERS OF SOME DIOXYBENZENES

Menligaziev Ye. Zh., Yergozhin Ye. Ye., Chuklenova T.,
Abdrakhmanova I. K.

Summary

The interpolymer anion-exchange membranes have been synthesized by mixing of polyelectrolytes on the basis of polyamines and diglycidyl esters of resorcin and hydroquinone with the solution of inert film-forming polymer — PVC. The ion-exchange membranes of the heterogeneous type are prepared by formation of films from the suspension of anionites on the basis of same reagents in benzene solution of HDPE. The obtained membranes have high electrochemical characteristics, essential chemical and thermal stability, mechanical strength.