

多羧基酞菁铜、乙酰基二茂铁改性 CMC/CS 双极膜的制备及表征*

石素宇 陈日耀 郑曦 陈晓 陈震**

(福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘要 柔性链高分子聚乙二醇(PEG)分别与阳离子交换膜层羧甲基纤维素钠(CMC)、阴离子交换膜层壳聚糖(CS)共混以增强界面的相容性和膜的机械性能.以金属有机高分子多羧基酞菁铜(CuPc)改性 CMC、乙酰基二茂铁改性 CS,采用流延法制备了 CuPc-mCMC/mCS 双极膜.双极膜溶胀性和热重分析结果表明膜改性后稳定性能得到提高.膜交流阻抗、 I - V 工作曲线的测定结果表明该双极膜阻抗及工作电压均较小.双极膜经改性具有较高的离子渗透性能.

关键词 酞菁铜, 乙酰基二茂铁, 双极膜, 聚乙二醇, 羧甲基纤维素钠, 壳聚糖

双极膜(BPM)^[1,2]自20世纪80年代开发成功后,大大改变了传统的工业制备过程,形成了电渗析技术新的增长点,在当今的化学工业、生物工程、环境工业和食品工业领域中有着重要的应用^[3,4].低阻抗、高水解离效率、高离子渗透性能、高的机械强度及长期稳定的工作状态是双极膜研究中最受关注的问题^[5].

多羧基酞菁铜是以铜原子配位的一类酞菁金属络合物,具有大的共轭体系,因此它不仅具有优异的化学稳定性、热稳定性、难燃性以及耐光、耐辐射性能,而且还具有导电性、光电导性、气敏性、电致发光性、催化活性、良好的成膜性等^[6,7].二茂铁及其衍生物是一类具有氧化还原中心的金属有机化合物,热稳定性好.它是由两个环戊二烯基阴离子和一个二价铁离子组成的夹心型化合物,是很好的电子传递媒体,可活化反应物或促进电子的转移速率.壳聚糖经甲醛和乙酰基二茂铁改性后时,由于发生 Mannish 反应,从而形成交联的致密的网状结构,提高了其机械性能.

本文以自制的多羧基酞菁铜改性阳膜,酞菁铜分子中的一COOH增大了 H^+ 交换容量,提高了膜中离子的导电性能,从而降低了膜阻抗.

1 实验部分

1.1 药品和仪器

羧甲基纤维素钠盐(黏度 300 ~ 800 mPa·s,

含 Na 量 6.5% ~ 8.5%),壳聚糖(脱乙酰度 90%)、聚乙二醇($M_n = 20000$)、甲醛(25%)、二茂铁、醋酸酐、85%磷酸、碳酸氢钠、均苯四甲酸二酐、氯化铜、尿素、钼酸铵、以上试剂均购自国药集团化学试剂有限公司.

自制的带隔膜的两室电解槽;DF1720SB50 型直流稳压电源(宁波中策电子有限公司);DT-40 热分析仪(日本岛津公司);AVATAR360 型红外光谱仪(美国尼高力公司);D25-四型电动搅拌机;DF101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;B-260 恒温水浴;XL30ESEM/TE 型环境扫描电子显微镜(PHILIPS 公司).

1.2 多羧基酞菁铜的合成及表征

按照参考文献[8]合成多羧基酞菁铜并通过红外光谱进行定性分析.

1.3 CuPc-mCMC /mCS 双极膜的制备

取 2.5 g 羧甲基纤维素钠,配制成 2.5% (质量分数,下同)的羧甲基纤维素钠溶胶,搅拌均匀,加入一定量配比($m_{\text{CMC}} : m_{\text{PEG}} = 10 : 1$)的聚乙二醇,常温搅拌 2 h 后加入 0.02 g 的多羧基酞菁铜(上述自制),继续搅拌得到均匀透明的淡蓝色阳膜溶胶,减压脱泡,经渗析纯化 24 h 后,流延于洁净光滑的玻璃板上,室温干燥得阳离子交换膜,标记为 CuPc-mCMC.

取 3 g 壳聚糖,用 2.0% (质量分数,下同)的乙酸水溶液搅拌溶解,配制成 3.0% 壳聚糖乙酸

* 2009-06-15 收稿,2009-09-16 修稿;福建省科技厅福建省自然科学基金(基金号 D0710009)和福建省教育厅项目(项目号 20075032)资助;** 通讯联系人,E-mail:zc1224@pub1.fz.fj.cn

水溶液,加入一定量配比($m_{\text{CS}}:m_{\text{PEG}}=2:1$)的聚乙二醇,搅拌均匀后加入 1 mL 1% 的甲醛和(0.2 g)乙酰基二茂铁,加速搅拌,减压脱泡,得到棕红色黏稠的阴膜液,流延于上述阳膜上,室温下风干,即为 CuPc-mCMC/mCS 双极膜^[9].

1.4 双极膜表征

以 XL30ESEM/TEM 型扫描电子显微镜观察膜的表面形态和截面形貌.

1.5 CuPc-mCMC/mCS 双极膜的溶胀性能

以干湿膜称重法测定膜在不同浓度碱中的溶胀度.将膜分别浸入 2 ~ 12 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 24 h,充分溶胀后,用滤纸迅速吸去膜表面水分,称得湿膜质量(m_w)后,置于 80℃ 烘箱中干燥至恒重,称得干膜质量(m_d),溶胀度(DS)按下式计算.

$$\text{DS} = [(m_w - m_d)/m_d] \times 100\% \quad (1)$$

1.6 CuPc-mCMC/mCS 双极膜的热重分析

用 DT-40 热分析仪测试膜在氩气气氛中,升温速率为 10 K/min 时 0 ~ 600℃ 的热重曲线,分析改性后膜的热稳定性.

1.7 双极膜的交流阻抗测试

膜交流阻抗测试的电路图如图 1 所示.双极膜中间层的厚度为纳米级,可将其视作为一电容器, C_d 为中间层的容抗, R_i 为其阻抗,二者并联后与本体溶液阻抗 R_l 相串联,以电化学工作站(CHI660C)测试双极膜不同频率(0.1 ~ 100000 Hz)的交流阻抗.以不同频率的 Z' 为横坐标, Z'' 为纵坐标作图,得到一不完整的半圆,高频半圆和实轴的交点即为膜阻抗^[10].

1.8 I-V 曲线的测定

以石墨为工作电极,采用稳压电源,在自组装带隔膜两室电解槽中测定改性前后膜电位随电流的变化曲线.阴阳两室电解液均为 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液 210.0 mL.

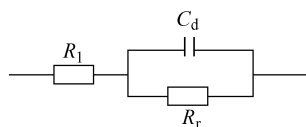


Fig. 1 Equivalent electrical circuit of AC impedances about bipolar membrane

1.9 CuPc-mCMC/mCS 双极膜对 H^+ 和 OH^- 离子选择渗透性

采用自制的电解槽装置测定改性前后双极膜对 H^+ 和 OH^- 的选择透过性.阴阳两室内各加入 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 电解质溶液 210.0 mL,石墨为工作电极,用恒电流仪作为电解电源,以酚酞为指示剂,用标定过的氢氧化钠溶液滴定,每 15 min 测定一次阴极室中的 $[\text{H}^+]$ 随时间的变化.同时以甲基橙为指示剂,用标定过的盐酸溶液滴定,每 15 min 测定一次阳极室中的 $[\text{OH}^-]$ 随时间的变化.

2 结果与讨论

2.1 CuPc-mCMC/mCS 双极膜表面形态和界面结构观测

以扫描电镜观察 CuPc-mCMC/mCS 双极膜的形貌如图 2 所示.

该双极膜平均膜厚约为 50 μm (图 2c).从截面图 2(c)中可以看出,双极膜两膜层的截面的形貌不同,上层为 CuPc-CMC-PEG 阳离子交换膜层(图 2a),表面致密,没有发现气泡孔隙,下层为 mCS-PEG 阴离子交换膜层(图 2b)由于膜中 CS 与乙酰基二茂铁发生 Mannish 反应,形成交联的网状结构,故显得粗糙一些.总体来看 CuPc-mCMC-PEG 膜和 mCS-PEG 膜表面均较为光滑,说明 PEG 与 CS、CMC 均具有良好的相容性,从而保证膜具有较好的机械性能.双极膜中的过渡区是中间界面层(图 2c),界面层的厚度为纳米级($10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ m}$),本研究中的工作电压为 3.0 V,

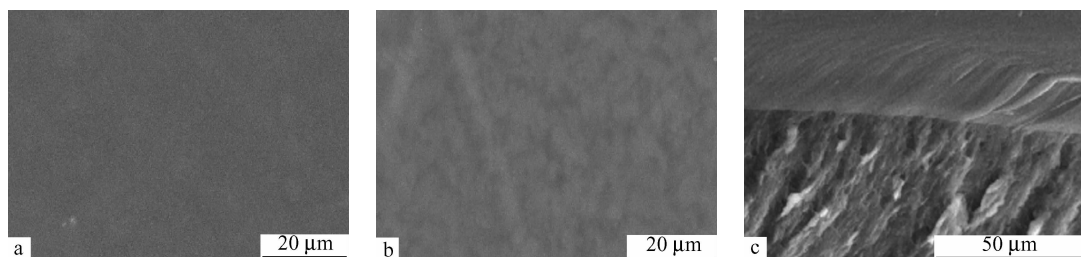


Fig. 2 SEM photographs of CuPc-CMC-PEG (a), mCS-PEG (b) and CuPc-mCMC/mCS BPM (c)

中间层电场强度大于 10^7 V/m. 在高的电场强度 ($10^7 \sim 10^9$ V/m) 下将导致中间层中水的解离^[11, 12]. 中间界面层中的水解离后, OH^- 通过阴膜层进入阳极室, 使阳极室的 pH 值增大; H^+ 通

过阳膜层进入阴极室, 使阴极室的 pH 值降低. 与文献中双极膜界面层的水解离机理一致^[13].

经多羧基酞菁铜交联修饰后 CMC 的结构如图 3 所示.

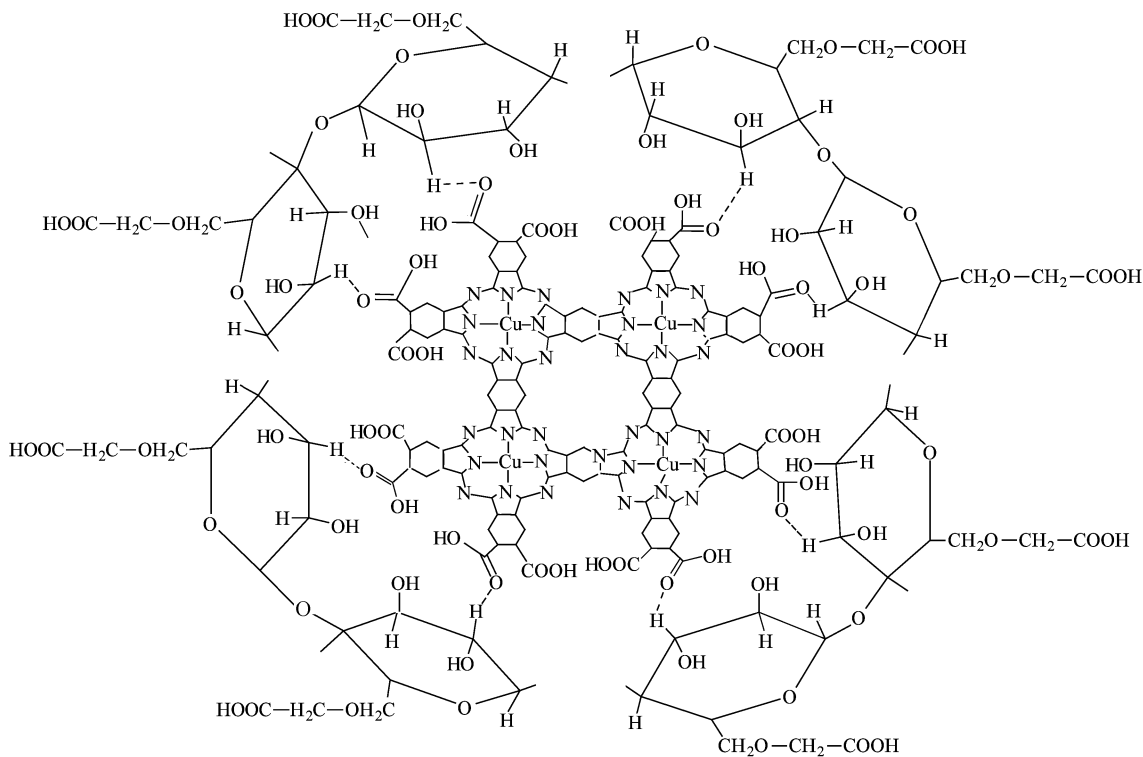


Fig. 3 Crosslinking reaction mechanism of CMC

多羧基酞菁铜分子中的一 COOH 和 CMC 分子中一 H 交联, 降低了膜在溶液中的溶解性能, 改性后膜可以保持较好的形体稳定性. 在壳聚糖溶液中滴加甲醛和乙酰基二茂铁时, 由于发生 Mannish 反应, 从而形成交联的致密的网状结构, 这种结构的形成降低了壳聚糖膜在溶液中的溶解能力, 提高了其耐受性能(图 4).

2.2 CuPc-mCMC/mCS 双极膜在碱中的溶胀性

图 5 为 CuPc-mCMC/mCS 双极膜在不同浓度碱中的溶胀度. 改性前由于膜中含有一 COO^- , 一 OH 等较多亲水性基团, 膜在溶液中溶胀度较大, 限制了膜的使用范围. 酞菁铜通过与 CMC 整合交联(如图 3 所示)可以降低膜的溶解性, 同时, 乙酰基二茂铁与 CS 中的自由氨基($-\text{NH}_3^+$) 反应形成二级氨基($-\text{NRH}_2^+$), 从而整合形成致密的网状结构, 改善膜的机械性能. 由图 5 结果可知, CuPc-mCMC/mCS 双极膜在低于 8 mol/L 碱中的溶胀度小于 40%, 从而可以保证膜在工作过程中具有较好的形体稳定性.

2.3 CuPc-mCMC/mCS 双极膜的热重分析

图 6 给出了改性后双极膜的热重曲线. 由图可以观察到双极膜出现 2 个明显的失重峰, 在 150°C 之前失重百分数较小(约 8%), 可归属为聚合物膜中少量物理吸附水的脱除; 第二段失重峰成陡坡状, 应归属于样品因结构崩溃, 释放出 CO_2 所引起的失重. 因此, CuPc-mCMC/mCS 双极膜在 150°C 以下具有较好的热稳定性能, 可以广泛应用于有机电合成领域^[14, 15].

2.4 CuPc-mCMC/mCS 双极膜的交流阻抗

以分析纯石墨为电极测定双极膜阻抗谱, 如图 7 所示, 由图可看出, 改性后双极膜在高频半圆与实轴交点值较小, 膜阻抗降低. 因为酞菁铜(改性阳膜)、乙酰基二茂铁(改性阴膜)均具有良好的离子导电性能. 多羧基酞菁铜分子中的一 COOH , 作为阳离子交换基团, 加快了离子的传递速率. 乙酰基二茂铁是很好的电子传递媒体, 可活化反应物或促进电子的转移速率, 从而降低了膜阻抗与槽电压. 这一结果与测得双极膜电槽的 $I-V$ 结果(图 8 所示)相一致.

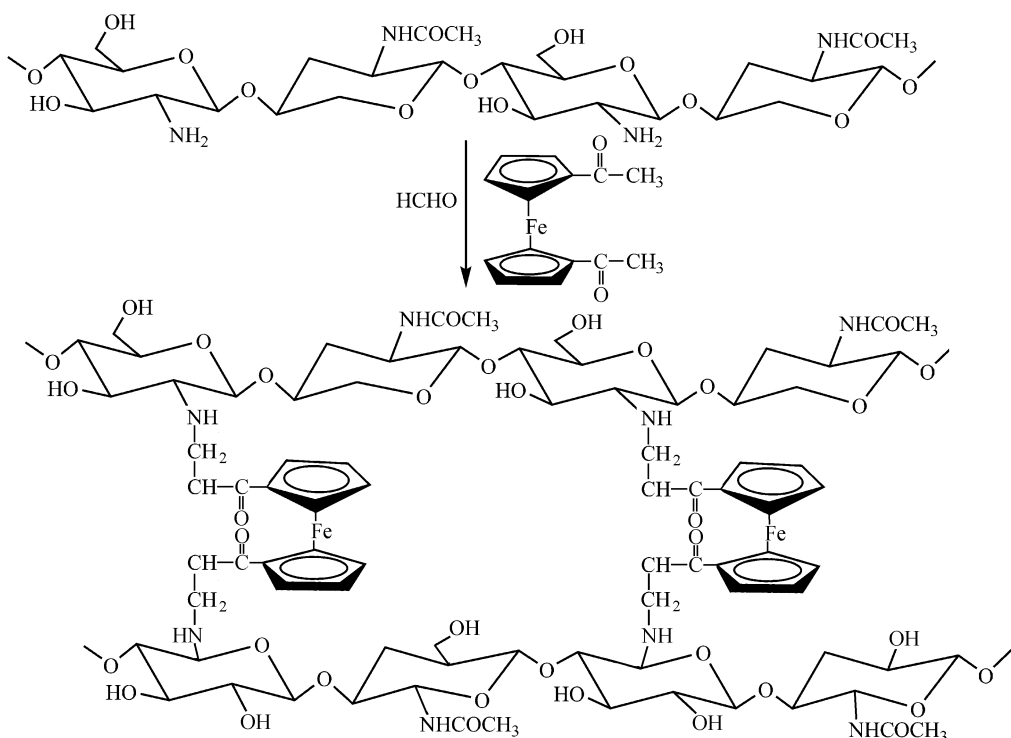


Fig. 4 Process of crosslinking of CS

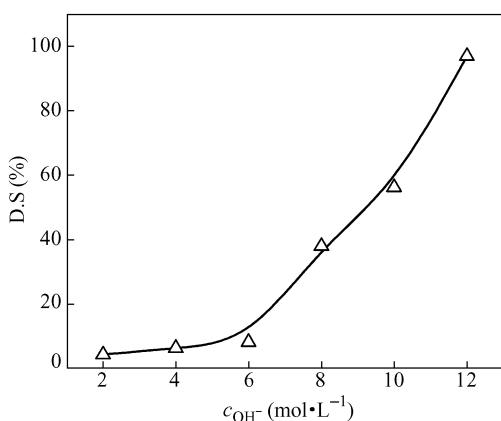


Fig. 5 DS of CuPc-mCMC/mCS BPM

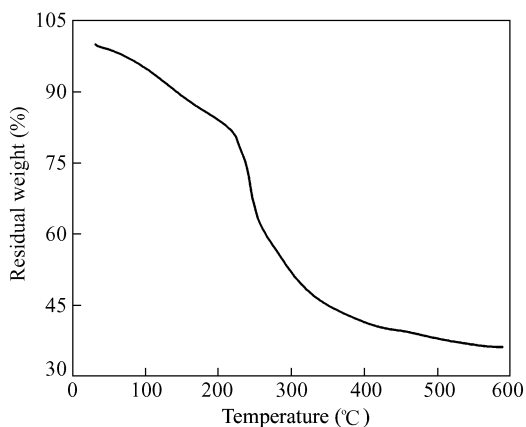


Fig. 6 TG curve of CuPc-mCMC/mCS BPM

2.5 双极膜的 $I-V$ 曲线的测定

分别以改性前后双极膜为电槽隔膜,石墨为工作电极,测定电解槽的 $I-V$ 工作曲线,如图 8 所示. 无电槽隔膜时^[16],槽电压较低(—○—),双极膜作为电槽隔膜时,槽电压升高,它们之间的差值即为膜的阻抗. 槽电压随电流密度的增大而增大,且改性后 CuPc-mCMC/mCS 双极膜槽电压低于未经酞菁铜改性的 mCMC/mCS 双极膜. 当电流密度控制在 $45 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 左右,双极膜的工作电压可维持在 3.0 V 以下,此时可以避免阳极析氧阴极析氢副反应的发生,从而有利于提高电槽的工作效率. 改性膜中酞菁铜分子的多羧基作为电子传递

的媒体,促进了离子的迁移速率.

2.6 双极膜的胶体电荷密度

以胶体滴定法^[17,18]测定 mCMC 膜和 mCS 膜的电荷密度. $\text{pH} = 3$ 时,测得 mCS 中 $-\text{NRH}_2^+$ 的电荷密度约为 4.37 mmol/g ; $\text{pH} = 11$ 时,测得 mCMC 中 $-\text{COO}^-$ 的电荷密度约为 3.98 mmol/g . 与所查文献中的电荷密度值相比,如羧甲基壳聚糖的电荷密度 1.18 mmol/g ,阳离子淀粉的电荷密度 0.162 mmol/g ,两种叔铵型阳离子淀粉的电荷密度分别为 0.176 mmol/g 和 0.189 mmol/g . 本实验制得的双极膜电荷密度高,具有优良的电荷交换能力. 在电场下,膜界面处的水解离生成的

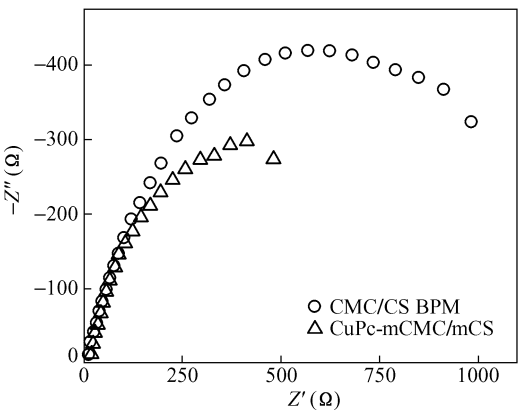


Fig. 7 AC impedances of CuPc-mCMC/mCS BPM

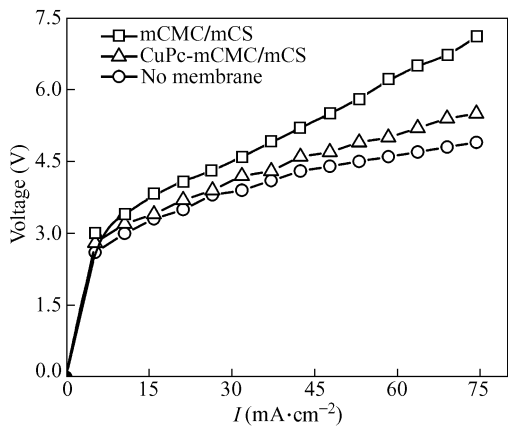


Fig. 8 I - V curves of mCMC/mCS, CuPc-mCMC/mCS and no membrane

H^+ 和 OH^- 能分别由 mCMC 膜中的 $-\text{COO}^-$ 和 mCS 膜中的 $-\text{NRH}_2^+$ 有效地转移至双极膜的表面,增加了离子导电性.

2.7 CuPc-mCMC /mCS 双极膜离子渗透性能

如图 9 所示,改性后 CuPc-mCMC /mCS 双极膜对 H^+ 和 OH^- 选择透过性能得到显著提高. CS 经乙酰基二茂铁改性后 (—○—),不仅使阴膜层的功能基团交联化,降低阴膜层的溶胀度,增强形

体稳定性,同时作为很好的电子传递媒体,也提高了阴离子的交换能力. CMC 经酞菁铜改性后 (—□—),由于酞菁铜分子含有多个 $-\text{COOH}$,作为弱离子交换剂,使得阳离子的交换能力也相应增强.

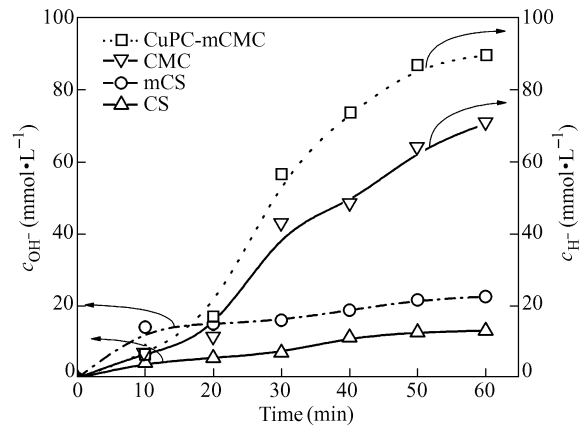


Fig. 9 Changes of concentration of H^+ and OH^- as a function of time

3 结论

以多羧基酞菁铜修饰羧甲基纤维素钠 (CMC) 和聚乙二醇 (PEG) 共混制得阳膜层 (CuPc-mCMC); 以乙酰基二茂铁改性壳聚糖 (CS) 和聚乙二醇共混制得阴膜层 (mCS), 在阳阴膜材料中引入聚乙二醇,增加了分子间的相容性,通过流延膜液制备了 CuPc-mCMC /mCS 双极膜. 膜交流阻抗、 I - V 工作曲线的测定结果表明,经多羧基酞菁铜修饰后双极膜具有较好的离子渗透性及较低的膜阻抗,工作电压较小. 双极膜改性后能稳定存在于碱性溶液中,并保持良好的形体稳定性. 热重分析结果表明在 150°C 以下具有较好的热稳定性能.

REFERENCES

1 Pourcelly G, Gavach C. Handbook Bipolar Membrane Technology. Enschede: Twente University Press, 2000
2 Chlanda F P, Lee L T C, Liu K J. US patent, 4116889. 1976
3 Xu T W. J Membr Sci, 2005, 263 (1-2): 1 ~ 29
4 Xu Tongwen (徐铜文), Sun Shusheng (孙树声), Liu Zhaoming (刘兆明), Yang Weihua (杨伟华), Li Shanqing (李善清), Li Xudi (李旭娣). Membrane Science and Technology (膜科学与技术), 2000, 20(1): 53 ~ 58
5 Yang Jinxian (杨金贤), Zhang Junliang (张军良), Ye Yanchun (叶彦春). New Chemical Materials (化工材料学报), 2005, 33(2): 66 ~ 67
6 He Zhibing (何智兵), Huang Yonggang (黄勇刚), Zhang Xiwen (张溪文), Zhao Gaoling (赵高凌), Du Peiyi (杜丕一), Han Gaorong (韩高荣). Materials Review (材料导报), 2000, 14(10): 51 ~ 55
7 Teodosio D C, Jose A S, Ricardo A. Solid Films, 2003, 425: 292 ~ 296

8 Zhu Jianguo(朱建国),Zhu Xiaohong(朱晓红),Jiao Rui(焦锐),Wang Ying(王英). Journal of Southwest University for Nationalities(西南民族大学学报) Natural Science Edition(自然科学版),2006,32(2):238~240

9 Xu Caixia(许彩霞),Chen Riyao(陈日耀),Zheng Xi(郑曦),Huang Zhenxia(黄振霞),Huang Xuehong(黄雪红),Chen Zhen(陈震). Acta Chimica Sinica(化学学报),2006,64(8):784~788

10 Hurwitz H D,Dibiani R. J Membr Sci,2004,228:17~43

11 Strathmann H,Krol J J,Rapp H J. J Membr Sci,1997,125(1):123~142

12 Mafe S,Manzanares J A,Ramirez P. Phys Rev A,1990,42(10):6245~6248

13 Timashev S F,Kirganova E V. Soviet Electrochemistry,1981,17(3):366~369

14 Ren Yuxi(任羽西),Zheng Xi(郑曦),Chen Riyao(陈日耀),Chen Liqin(陈力勤),Chen Xiao(陈晓),Chen Zhen(陈震). J Chem Eng of Chinese Univ(高校化学工程学报),2008,22(2):265~269

15 Huang Zhenxia(黄振霞),Zheng Xi(郑曦),Chen Riyao(陈日耀),Chen Xiao(陈晓),Chen Zhen(陈震). J Chem Eng of Chinese Univ(高校化学工程学报),2008,22(4):725~728

16 Chen Nina(陈妮娜),Chen Riyao(陈日耀),Zheng Xi(郑曦),Chen Xiao(陈晓),Chen Zhen(陈震). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(11):1068~1075

17 Simons R. Electrochim Acta,1986,31(9):1175~1176

18 Xu C X,Chen R Y,Zheng X,Chen X,Chen Z. J Membr Sci,2008,307:218~224

PREPARATION AND CHARACTERATION OF CMC/CS
BIPOLAR MEMBRANES MODIFIED BY COPPER
MULTICARBOXYLPHTHALOCYANINE AND ACETYL FERROCENE

SHI Suyu, CHEN Riyao, ZHENG Xi, CHEN Xiao, CHEN Zhen
(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract Polyethylene glycol (PEG) with flexible chains was blended with cation-exchange membrane carboxymethyl cellulose (CMC) and anion-exchange membrane chitosan (CS) in order to enhance the compatibility and mechanical properties. Then CMC and CS were modified by Copper multicarboxylphthalocyanine (CuPc) and acetyl ferrocene respectively. CuPc-mCMC/mCS bipolar membranes were prepared by a pasting method. The metallophthalocyanine derivatives were combined with the molecular chains in the membranes to form the net structure. The structure stability of the interlayers and the dimensional stability were increased. The results of swelling degree and TGA show that the properties of CuPc-mCMC/mCS bipolar membranes are improved after modification. The CuPc-mCMC/mCS bipolar membranes show good thermal stability until 150℃, which is available to be used in the organic electrosynthesis. Both of the membrane impedance and the working voltage of CuPc-mCMC/mCS bipolar membranes are small. The working voltage is as low as 3.0 V during the curreuring density at around 45 mA/cm². The —COOH groups in the metallophthalocyanine derivatives as the ion transmission media accelerate the transfer rate of ions, and the CuPc-mCMC/mCS bipolar membrane exhibits a higher ion penetrability after modification.

Keywords Copper phthalocyanine, Acetyl ferrocene, Bipolar membrane, Polyethylene glycol, Carboxymethyl cellulose, Chitosan