

mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜的制备与表征*

陈妮娜^{1,2} 陈日耀² 郑曦² 陈晓² 陈震^{2**}

(¹漳州城市职业学院 生物与环境工程系 漳州 363000) (²福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘 要 以 Fe^{3+} 改性羧甲基纤维素(mCMC)和聚乙二醇(PEG)共混为阳膜,以戊二醛改性壳聚糖(mCS)和聚乙二醇共混为阴膜,制备了 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜.以 FTIR 测定了膜红外光谱,以扫描电镜观察了膜表面和界面层的形态,以 TG 进行膜的热重分析.测定了 mCMC-PEG 和 mCS-PEG 不同比例共混膜的含水率、离子交换容量、溶胀度,及 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜的电性能.研究表明,在双极膜材料中引入亲水性的聚乙二醇后,因分子间的相容性增大,故而提高了双极膜的离子交换容量,并减小了膜的溶胀性.当 CMC:PEG 质量比等于 10:1 和 CS:PEG 质量比等于 2:1 时所制得的双极膜具有良好的电化学性能,在酸碱溶液中机械强度高、溶胀小.

关键词 双极膜,羧甲基纤维素(CMC),聚乙二醇(PEG),壳聚糖(CS)

双极膜(BPM)是由阴离子交换膜、阳离子交换膜及中间亲水界面层组成.在直流电场作用下,双极膜可将水离解,在膜两侧分别得到氢离子和氢氧根离子^[1,2].利用这一特点,双极膜技术的应用从食品工业、化工行业扩展到生命科学、环境科学、能源,如污染控制、资源回收、有机酸的分离与制备等诸多领域^[3,4].制备双极膜的膜材料主要有聚砜、聚苯乙烯、含氟聚合物及聚 2,6-二甲基-1,4-苯醌(PPO)等^[5,6].双极膜的制备方法有热压成型法、粘合成型法、流延成型法、电沉积成型法等^[7].流延成型法因其具有步骤简单、技术成熟等优点,常用以制备双极膜.

高的水解离能力、高的选择渗透性、低电阻、良好的机械性能以及长期稳定的工作状态是当前双极膜研究中最受关注的问题^[8].为了改善双极膜的综合性能,阴、阳膜层基材的选择,及在中间层中通过添入可增大离子电离、减小膜阻抗的有机高聚物或无机纳米材料加以修饰,如涂布以树枝状多胺高聚物^[9]、过渡金属离子等的研究^[10-12]均取得了显著的进展.

本课题组曾以改性海藻酸钠-壳聚糖(SA-CS)双极膜电还原制备巯基乙酸^[13],以聚乙烯醇共混改性海藻酸钠-壳聚糖(PVA-SA-CS)双极膜制备羧基新戊酸^[14]等.SA-CS 及 PVA-SA-CS 双极膜在电制备有机酸中不仅降低了电解电压,节约能源,而

且提高了电流效率.在此基础上,本研究以聚乙二醇(PEG)与以 Fe^{3+} 改性的羧甲基纤维素(mCMC)共混(mCMC-PEG)为阳膜和以戊二醛改性的壳聚糖(mCS)共混(mCS-PEG)为阴膜,制备了 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜.实验结果表明,mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜具有较低的膜工作电位.

1 实验部分

1.1 药品和仪器

羧甲基纤维素钠盐(CMC,黏度 300~800,含 Na 量 6.5%~8.5%),壳聚糖(CS,脱乙酰度 90%),聚乙二醇(平均分子量 2×10^4),戊二醛(25%), FeCl_3 、NaOH、 H_2SO_4 、 Na_2SO_4 ,化学纯,中国药集团化学试剂有限公司;甲苯胺蓝(TB),聚 *N,N*-二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAAC),聚乙烯醇硫酸钾(PVSK,酯化度 93.6%),化学纯,日本和光纯药工业株式会社.

红外光谱仪,AVATAR360 型,美国尼高力公司;环境扫描电子显微镜,XL30ESEM/TMP,PHILIPS 公司;热分析仪,DT-40 型,日本岛津公司;EX800 万能材料实验机,LR5K 型,英国 LLOYD 公司;电动搅拌机,D25-2F,仪表电机有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF101S/101T,上海华岩仪器设备有限公司;直流稳压电源,DF1720SB5A 型,宁波中策电子有限公司.

* 2008-01-23 收稿,2008-06-19 修稿.福建省自然科学基金(基金号 D0710009)和福建省教育基金(基金号 2007F5032)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: zc1224@publ.fz.fj.cn

1.2 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜的制备

取 2.5 g CMC 配制成 2.5% (质量分数,下同) CMC 水溶胶,搅拌均匀,减压脱泡,得到无色透明黏稠膜液,取 100 mL 膜液加入一定质量配比的聚乙二醇,常温搅拌 2 h,为了去除残余电解质和杂质以获得稳定的溶胶,经半透膜渗析纯化处理 24 h 后,流延于洁净光滑的玻璃板上,在室温下干燥成膜^[5]。将该膜浸泡于 8% 的三氯化铁溶液中,15 min 后取出自然晾干,得到黄色透明的 mCMC-PEG 膜。取 2 g CS,用 2.0% 的醋酸水溶液搅拌溶解,配制成 2.0% CS 醋酸水溶胶,取 100 mL 膜液加入一定质量配比的聚乙二醇,常温搅拌 2 h,缓慢滴加 3 mL 0.25% 戊二醛,加速搅拌,减压脱泡,得到淡黄色黏稠的 mCS-PEG 膜液,经半透膜渗析纯化处理 24 h 后,流延于上述黄色薄膜上,自然干燥。由此得到 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜。力学性能测试结果其断裂相对伸长为 10.68%,拉伸强度为 6.8 MPa,表明该双极膜具有较好的机械强度。

1.3 膜的表征

以傅里叶红外光谱仪 ATR 法测定膜的红外光谱;以热分析仪测定膜的热重,升温速率为 10 K/min,测试温度范围为室温至 600℃,氮气气氛;以扫描电子显微镜观察膜的表面形态和截面形貌,并测定其厚度(所用样品尺寸为 1.5 cm × 1.5 cm,膜表面真空喷金)。

用直流稳压电源测定膜 $I-V$ 曲线,测试装置参照文献^[7],mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜(膜的横截面积为 1.04 cm²)夹紧在阴阳两室中,两室中分别注入 100 mL 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液作为电解液,插入石墨电极(表观接触面积为 2 cm²)。将膜取出后,在与上述相同的条件下再次测定其 $I-V$ 曲线,两次测得的电压差值即膜的实际电压降^[2]。

1.4 mCMC-PEG 膜和 mCS-PEG 膜电荷密度的测定

以胶体滴定法测定 mCMC-PEG 和 mCS-PEG 膜的电荷密度(ED),分别由方程式(1,2)换算^[16-18]:

$$ED(\text{mCMC-PEG}) = \frac{c \times (10 - V)}{1000 \times m} \quad (1)$$

$$ED(\text{mCS-PEG}) = \frac{c \times V}{1000 \times m} \quad (2)$$

式中,ED 为电荷密度,mmol/g;V 为样品消耗的

PVSK 标准溶液的体积, mL; c 为 PVSK 标准溶液基团的浓度, mmol/L; m 为样品的质量, g。

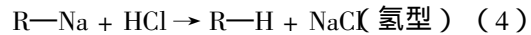
1.5 mCMC-PEG、mCS-PEG 膜的溶胀度、含水率及总离子交换容量的测定

以干湿膜称重法测定膜的溶胀度。

$$DS = [(W - W_0) / W_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中,DS 为溶胀度,%;W₀ 为样品的干重,g;W 为样品的湿重,g。

将不同质量比的 mCMC-PEG 膜、mCS-PEG 膜分别用蒸馏水浸渍达到平衡,加入 1 mol/L HCl 使之转为氢型和氯型^[18-21],式中 R—代表膜的骨架基团。



用蒸馏水洗涤至中性,用滤纸吸去膜面附着的水分,精确称取样品质量,置于恒重的称量瓶中,放入 100℃ 的烘箱干燥至恒重。检测干燥前后膜质量的变化,以含水率 η (%) 表示:

$$\eta = (W_{\text{失水}} / W_{\text{样品}}) \times 100(\%) \quad (6)$$

对经过处理转为 H 型的阳膜样品,用滤纸吸去膜面附着水分,精确称取质量置于 250 mL 干燥的带磨口塞的三角瓶中,用吸管加入 0.1 mol/L NaOH 标准溶液 100 mL,振摇后放置过夜,取 50 mL 用 0.1 mol/L HCl 标准溶液滴定^[20,21]。交换容量 IS 按照式(7)计算。

$$IS = \frac{V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) \times N_{\text{NaOH}}(\text{mol/L})}{W_{\text{样品}} \times (1 - \eta)} \text{ (mmol/g)} \quad (7)$$

对经过处理转为 Cl 型的阴膜样品,用滤纸吸去膜面附着水分,精确称取质量,置于 250 mL 干燥的带磨口塞的三角瓶中,用吸管加入 1 mol/L Na₂SO₄ 溶液 50 mL,振摇后放置过夜,以铬酸钾溶液(10%) 0.25 mL 为指示剂,用 0.1 mol/L AgNO₃ 标准溶液滴定至橙红色不变为终点^[20,21]。交换容量 IS 按照式(8)计算。

$$IS = \frac{V_{\text{AgNO}_3}(\text{mL}) \times N_{\text{AgNO}_3}(\text{mmol/L})}{W_{\text{样品}} \times (1 - \eta)} \text{ (mmol/g)} \quad (8)$$

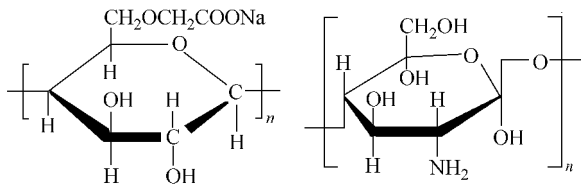
1.6 mCMC-PEG/mCS-PEG 膜在酸碱中的溶胀度测定

方法与 1.5 相同,根据式(3)计算出膜的溶胀度(DS)。

2 结果与讨论

2.1 mCMC-PEG/mCS-PEG 膜的基团表征与 FTIR 分析

CMC 与 CS 的结构式分别如示意式 1 (a) 和 1 (b) 所示. 图 1 为改性前后 CS 膜和 CMC 膜的红外光谱图. 未经交联、共混的 CMC 阳离子交换膜在 1584 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 出现 $-\text{COO}^-$ 非对称伸缩和对称伸缩振动峰. 经与 PEG 共混、 Fe^{3+} 溶液处理后的 mCMC-PEG 膜, 除了 CMC 和 PEG 本身的特征吸收峰外, 在 1584 cm^{-1} 处的 $-\text{COONa}$ 特征吸收峰分裂为 1618 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} , 说明 Fe^{3+} 代替 Na^+ 与 $-\text{COO}^-$ 基团发生了类似螯合交联的作用, 将有助于改善 CMC 膜的物理化学性能. 未经戊二醛交联 CS 膜在 1085 cm^{-1} 和 822 cm^{-1} 出现 β 糖苷键特征吸收峰, 在 1601 cm^{-1} 处有吸收峰, 应归属于壳聚糖的一级氨基特征吸收峰. 经与 PEG 共混、戊二醛交联处理后的 mCS-PEG 膜则在 1551 cm^{-1} 处出现了二级氨基特征吸收峰, 表明戊二醛与 CS 中的自由氨基 ($-\text{NH}_2$) 反应形成二级氨基 ($-\text{NRH}_2^+$) 导致氨基吸收峰红移, 交联将有助于改善膜的机械性能. 在 3300 cm^{-1} 处为亲水基团氢键和 $-\text{OH}$ 的吸收峰, 改性后 mCS-PEG 在这一波数的吸收强度与范围较改性前的 CS 明显增大. 这一结果与图 2 测得的改性前后壳聚糖的接触角分析相一致. 改性前 CS 因其亲水性较差, 接触角较大 (91.02°), 用 PEG/GA 改性后, 其表面的亲水性得到明显提高, 接触角减小为 69.49° . 共混改性后的 mCS-PEG 的膜层的亲水性得到明显的改进.



Scheme 1 Structure of CMC (a) and CS (b)

2.2 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜界面结构观测

以扫描电镜观测得 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜的形貌如图 3 (a) 所示. 双极膜平均膜厚约为 $110\text{ }\mu\text{m}$, 上层为 mCS-PEG, 下层是 mCMC-PEG. 从图中可以看出, 双极膜两膜层的截面的形貌不同, 其间的过渡区就是中间界面层, 界面层的平均厚度 $19\text{ }\mu\text{m}$, 膜上层 (图 3, mCS-PEG) 的表面形貌致

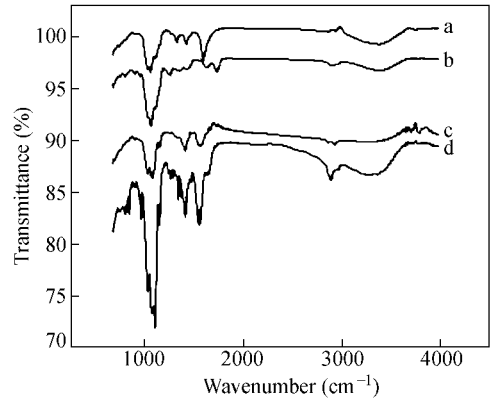


Fig. 1 Infrared spectra of membranes

a) CMC ; b) mCMC-PEG ; c) CS ; d) mCS-PEG

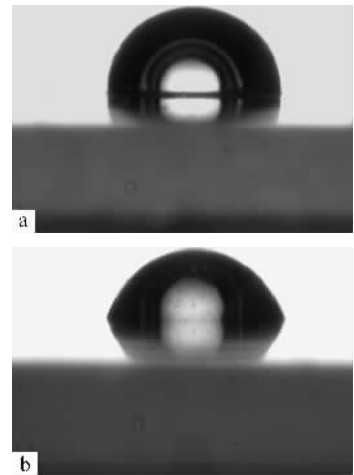


Fig. 2 The contact angle of CS and mCS-PEG

a) CS ; b) mCS-PEG

密, 无气泡孔隙, 下层 (图 3, mCMC-PEG) 由于 mCMC-PEG 膜中的 CMC 与 Fe^{3+} 发生交联反应, 膜表面的 CMC-Na 转化成 CMC-Fe, 以不溶于水的形式覆盖在膜表面, 故显得粗糙. 总体来看, mCS-PEG 和 mCMC-PEG 膜表面均较为光滑, 说明 PEG 与 CS、CMC 均具有良好的相容性.

2.3 膜的热重分析

CS、CMC 改性前后膜的热重曲线如图 4 所示, 均出现两个明显的失重峰. 150°C 前的失重均较小, CS 约 15%, mCS-PEG 约 10%, CMC 约 12%. mCMC-PEG 的失重约 13.5%, 可归属于膜中少量物理吸附水的脱去. 第二段失重峰均成陡坡状, 应归属于样品因结构崩溃, 释放出 CO_2 时所引起的失重. CS 的转折始于 150°C , CMC 的转折始于 220°C , 而改性后 mCS-PEG 的转折温度始于 255°C , mCMC-PEG 的转折温度始于 260°C , 均向高温方向推移, 表明经交联、共混改性后膜的热稳定性增大.

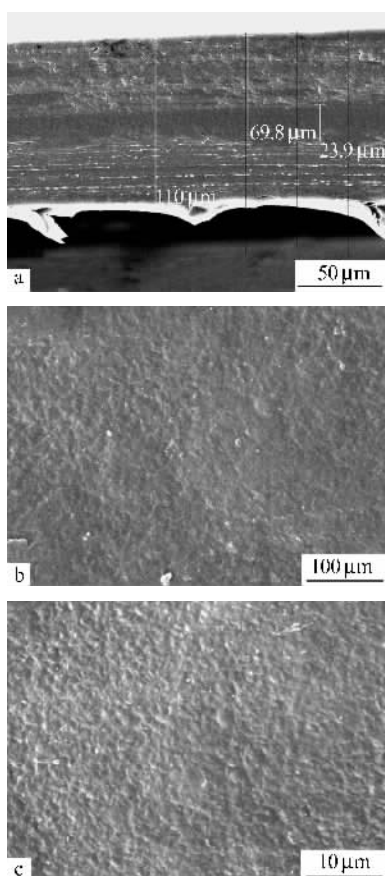


Fig. 3 SEM observation of mCMC-PEG/mCS-PEG (a), mCS-PEG (b) and mCMC-PEG (c)

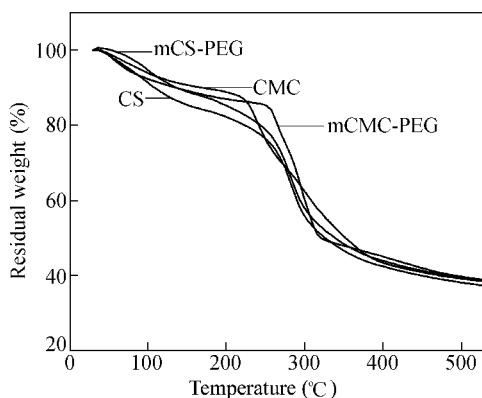


Fig. 4 TG curves of CMC , CS , mCMC-PEG and mCS-PEG membranes

2.4 胶体电荷密度

在 $\text{pH} = 3$ 时,测得 mCS-PEG 中 $-\text{NRH}_2^+$ 的电荷密度约为 4.37 mmol/g ;在 $\text{pH} = 11$ 时,测得 mCMC-PEG 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 ^[16],阳离子淀粉的电荷密度 0.162 mmol/g ^[17],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 ^[17],土胶体的表面电荷密度 0.245 mmol/g ^[18].本实验制得的 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜的电荷密度较高.电荷密度高的膜的离子交换基团 $-\text{NRH}_2^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 较多,因而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 H^+ 和 OH^- 能分别由 mCMC-PEG 膜中的 $-\text{COO}^-$ 和 mCS-PEG 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,降低了双极膜的电压降.

2.5 mCMC-PEG、mCS-PEG 膜的溶胀度、含水率及总离子交换容量

聚乙二醇(PEG)是一种水溶性的聚合物,用 PEG 修饰 CMC 和 CS 膜可改善膜的柔顺性^[22].如图 5 所示,在相同的交联条件下,mCMC-PEG 膜的溶胀度随着 H^+ 浓度的增大而减小.未加入 PEG 前的 mCMC 在酸性溶液中的溶胀度最大,加入 PEG 有助于增大膜的韧性和减小在酸中的溶胀度.但随着 PEG 质量百分比含量增大,膜在相同浓度的酸溶液中溶胀度也随着增大,这是由于 PEG 是亲水性聚合物,随着 PEG 质量的增加,膜的亲水性增强.

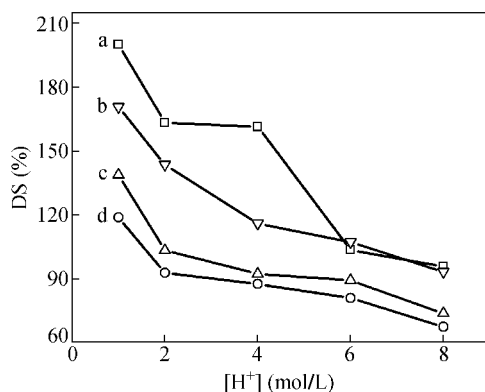


Fig. 5 Degree of swelling (DS) of mCMC-PEG membranes

a) mCMC ; b) $M_{\text{CMC}}/M_{\text{PEG}} = 6/1$; c) $M_{\text{CMC}}/M_{\text{PEG}} = 8/1$; d) $M_{\text{CMC}}/M_{\text{PEG}} = 10/1$

从图 6 可以看出,mCMC-PEG 膜的含水率和离子交换容量随着 PEG 质量的增加而先减小后增大.当 PEG 共混在刚性的 CMC 链上时,离子颗粒增大,离子交换作用的有效表面积减小,因此离子交换容量下降.但当加入的 PEG 质量增加时,破坏了两者的已达到的静电平衡,膜单位体积的羟基数目增多,结合水分子的数目也增多,含水率增大,同时由于削弱了大分子间的相互作用,使得膜

的孔隙增大,外界交换离子容易进入孔隙,离子交换容量相应提高。离子交换容量大的膜,导电性能较好,其另一结果是将导致更多的电解质溶液进入膜内,从而降低了膜的选择性^[19,20]。综合实验结果,本实验中 mCMC-PEG 膜采用 CMC:PEG 质量比等于 10:1,以 8% Fe^{3+} 溶液交联,含水率为 59.19%,离子交换容量为 0.87 mmol/g。

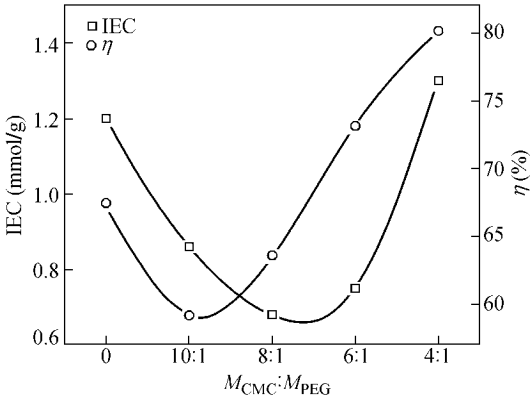


Fig. 6 Water ratio (η) and ion exchange capacity (IEC) of mCMC-PEG membranes

在相同交联剂作用下,常温时 mCS 随着 H^+ 浓度增大,溶胀度逐渐增大(如图 7)。加入 PEG 后,当 H^+ 浓度达到 4~6 mol/L 时, mCS-PEG 膜的溶胀度反而下降。当 CS:PEG 质量比等于 2:1(曲线 e)时, mCS-PEG 膜在各浓度酸中的溶胀度最小。因为壳聚糖分子和 PEG 分子中都存在着大量的—OH,壳聚糖分子中的—OH 和 PEG 分子中的—OH 形成氢键,这些氢键作用使壳聚糖与 PEG 紧密地联结在一起。PEG 含量不同时,混合物中分子间的作用也不相同^[23],可能在 CS:PEG 质量比等于 2:1 时两者已达到最大的静电平衡作用,所以 mCS-PEG 膜的溶胀度最小。

从图 8 可以看出, mCS-PEG 膜的含水率和离子交换容量随着 PEG 质量的增加而增大,这是由于 PEG 是一种亲水性能良好的高分子,它明显地改善了壳聚糖的亲水性能^[22]。当 PEG:mCS 质量比大于 1:2 时,虽然膜的离子交换容量得到明显提高,但膜变脆,机械性能变差。因此本实验中 mCS-PEG 膜采用 CS:PEG 质量比等于 2:1,以 3% 3 mL 的戊二醛交联为宜,含水率为 88.14%,离子交换容量为 1.48 mmol/g。

2.6 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜的溶胀性

图 9 为 mCMC-PEG/mCS-PEG 膜在不同浓度酸、碱溶液中的溶胀度。

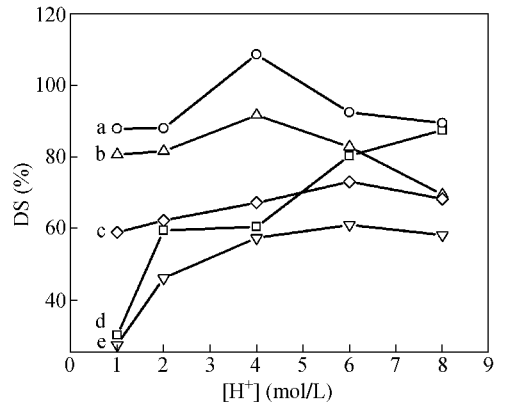


Fig. 7 DS of mCS-PEG membranes

a) $M_{\text{CS}}/M_{\text{PEG}} = 6/1$; b) $M_{\text{CS}}/M_{\text{PEG}} = 4/1$; c) $M_{\text{CS}}/M_{\text{PEG}} = 1/1$; d) mCS; e) $M_{\text{CS}}/M_{\text{PEG}} = 2/1$

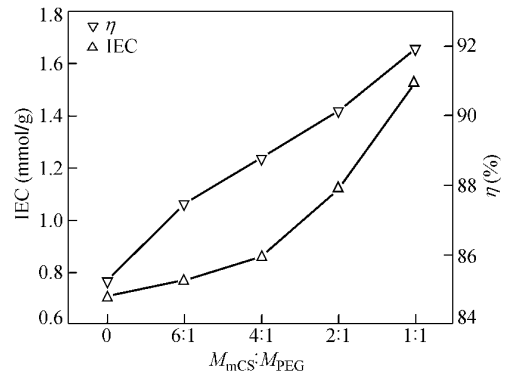


Fig. 8 Water ratio (η) and ion exchange capacity (IEC) of mCS-PEG membranes

改性前由于— NH_2 (壳聚糖)— COO^- (羧甲基纤维素),及—OH 等基团具有很好的亲水性,对水具备较强的吸附能力。而改性后的 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜由于分子内部结构和基团发生了改变,使膜中离子的解离性质发生改变,最终使得膜的溶胀性质发生相应的变化。CS 经戊二醛交联,发生了希夫碱反应,醛基迅速连接到 CS 的— NH_2 上,从而形成交联的致密的网状结构,这种结构的形成降低了 CS 膜在水溶液中的溶解能力。同时 CMC 用 Fe^{3+} 溶液交联后, Fe^{3+} 代替 Na^+ 与— COO^- 基团发生了类似螯合交联的作用,使 CMC 膜溶解能力降低。实验结果表明, mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜能稳定存在于酸碱溶液中,且在酸溶液中的溶胀度相对在同浓度碱溶液中来得小。其溶胀度均随着 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的增大先增大后减小,一定浓度的 H^+ 和 OH^- 可以使膜解离出亲水基团,增加亲水基团数,削弱高分子之间的相互作用而增强链段的活动,分子链上的带电基

团因同性相斥而使分子链舒展,从而使膜产生更大的自由体积;当 H^+ 和 OH^- 逐渐增大时,多余的电荷屏蔽了分子链上的带电基团,降低了带电基团间的相斥作用,从而降低了分子链的舒展,膜的溶胀度减小.当 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 大于 12 mol/L 时,膜的溶胀度小且趋于稳定,并具有良好的形体稳定性及机械强度.该双极膜在电合成有机酸中有较好的工作稳定性.

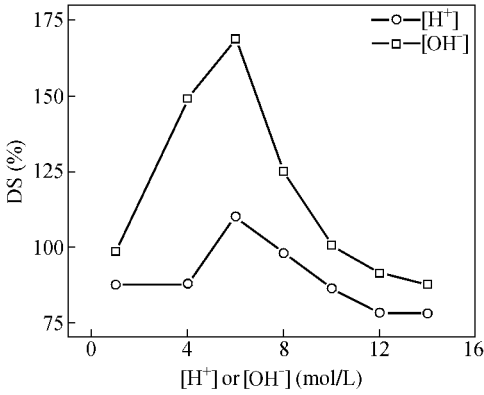
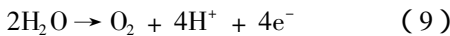


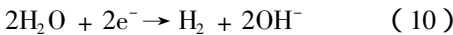
Fig. 9 D. S of mCMC-PEG/mCS-PEG membrane as a function of $[H^+]$ or $[OH^-]$
CMC/PEG = 10/1 ; CS/PEG = 2/1

2.7 中间界面层水解离

图 10 分别给出 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜和 Nafion 阳离子交换膜在中性溶液中电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,阳极室和阴极室中 pH 的变化.在 Nafion 单极膜电槽中因为阳极析氧而显酸性(曲线 d),反应式如下:



阴极因析氢而显碱性(曲线 a),反应式如下:



而以 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜作为隔膜的情况则正相反,阳极室的 pH (—□—) 随时间延长逐渐增大,阴极室 pH (—○—) 随时间延长逐渐降低,说明 mCMC-PEG/mCS-PEG 中间界面层中水解离后迁移入阳极室(OH^-)和阴极室(H^+)的量均大于阳极析氧和阴极析氢后生成的酸、碱离子量. OH^- 通过 mCS-PEG 阴膜层的离子交换作用进入阳极室后使阳极室的 pH 增大; H^+ 在 mCMC-PEG 阳膜层的离子交换作用下进入阴极室,使得阴极室的 pH 值降低.与文献中双极膜界面层的水解离机理一致^[24].

2.8 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜的 I-V 曲线

图 11 为 $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 中测得的组装双极

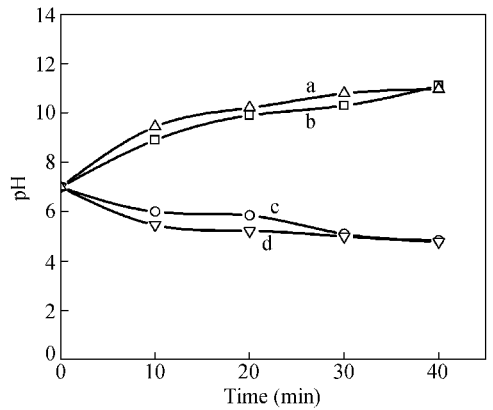


Fig. 10 Changes of pH in anode and cathode chamber with time
a) Cathode-chamber (Nafion); b) Anode-chamber (BPM); c) Cathode-chamber (BPM); d) Anode-chamber (Nafion)
BPM with CMC/PEG = 10/1 , CS/PEG = 2/1

膜与不组装双极膜时的 $I-V$ 工作曲线^[2].当电流密度小于 30 mA/cm^2 时,mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜的电压降在 $0.1 \sim 0.5 \text{ V}$ 之间(如图 11 中阴影部分所示),接近文献报道水平^[5],表明 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜的阻抗较小.当电解电流密度大于 30 mA/cm^2 时电压陡升,是因为在较大的电流密度下电解时,浓差极化增大,膜外的水分子来不及补充入双极膜的中间层中,中间层中形成耗尽层,膜阻抗增大所致.

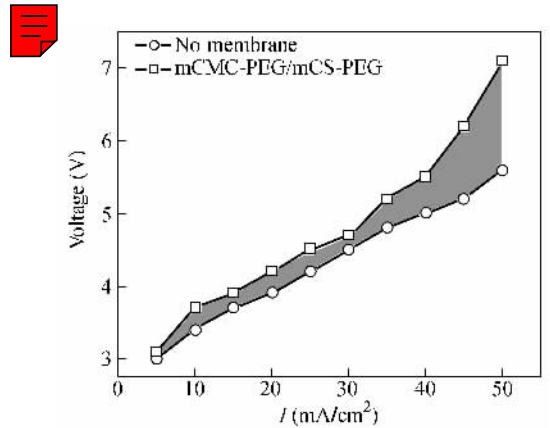


Fig. 11 The current-voltage curves in $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$

3 结论

以 Fe^{3+} 改性羧甲基纤维素和聚乙二醇共混为阳膜,以戊二醛改性壳聚糖和聚乙二醇共混为阴膜,制备了 mCMC-PEG/mCS-PEG 双极膜.结果表明,在双极膜材料中引入聚乙二醇,增加了分子

间的相容性,有利于提高离子交换容量和韧性,减小膜的溶胀性.当 CMC:PEG 质量比为 10:1,CS:PEG 质量比为 2:1 时两层膜的溶胀度相近,粘合紧密,具有较低的阻抗、较高的胶体电荷密度及离

子交换容量.能稳定存在于酸碱溶液中,并保持良好的形体稳定性及机械强度.该双极膜可应用于电合成有机酸中.

REFERENCES

- 1 Simons R. J Membr Sci, 1993, 82: 65 ~ 73
- 2 Simons R. Electrochim Acta, 1986, 31(9): 1175 ~ 1176
- 3 Xu T W. J Membr Sci, 2005, 263/1-2: 1 ~ 29
- 4 Xu Tongwer(徐桐文), Sun Shusheng(孙树声), Liu Zhaoming(刘兆明), Yang Weihua(杨伟华), Li Shanqing(李善清), Li Xud(李旭娣). Membrane Science and Technology(膜科学与技术) 2000, 20(1): 53 ~ 58
- 5 Xu T W, Yang W H. J Membr Sci, 2004, 238(1-2): 123 ~ 129
- 6 Xu T W, Fu R Q, Yang W H, Xue Y H. J Membr Sci, 2006, 279(1-2): 233 ~ 241
- 7 Fu Rongqiang(傅荣强), Xu Tongwer(徐桐文), Yang Weihua(杨伟华). Technology of Water Treatment(水处理技术) 2003, 29(2): 67 ~ 69
- 8 Yang Jinxiar(杨金贤), Zhang Junliang(张军良), Ye Yanchun(叶彦春). New Chemical Material(化工材料学报) 2005, 33(2): 66 ~ 67
- 9 Hosono T, Tanioka A. Polymer, 1998, 39(18): 4199 ~ 4204
- 10 Hanada F, Hirayama K, Ohmura N, Tanaka S. US patent, C25B, 5221455. 1993-06-22
- 11 Fu Rongqiang(傅荣强), Xu Tongwer(徐桐文), Yang Weihua(杨伟华). Membrane Science and Technology(膜科学与技术) 2002, 22(6): 42 ~ 47
- 12 Fu R Q, Xu T W, Cheng Y Y, Yang W H, Pan Z X. J Membr Sci, 2004, 240: 141 ~ 147
- 13 Huang Z X, Chen R Y, Zheng X. Chin Chem Lett, 2007, 18(12): 1411 ~ 1415
- 14 Xu C X, Chen R Y, Zheng X J. Membr Sci, 2008, 307: 218 ~ 224
- 15 Strathmann H, Krol J J, Rapp H J. J Membr Sci, 1997, 125: 123 ~ 126
- 16 Wu Zonghua(吴宗华), Chen Shaoping(陈少平). Fine Chemical(精细化工) 2001, 18(2): 98 ~ 99
- 17 Wu Zonghua(吴宗华), Chen Shaoping(陈少平). Journal of Analytical Science(分析科学学报) 2001, 78(3): 207 ~ 210
- 18 Chen Haofar(陈浩凡), Pan Shirong(潘仕荣), Hu Yu(胡瑜). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报) 2003, 22(6): 70 ~ 74
- 19 Yang Yat(杨亚提), Zhang Yiping(张一平), Zhang Xingfu(张兴福). Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry(西北农林科技大学学报) 2002, 30(1): 47 ~ 51
- 20 Wang Fang(王方). Ion Exchange Application Technology(离子交换应用技术). Beijing(北京): Beijing Technology Press(北京科学技术出版社), 1990. 2 ~ 12
- 21 Wang Zhenfang(王振). Ion Exchange Membrane-Preparation, Performance and Application(离子交换膜-制备、性能及应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1986. 11 ~ 13
- 22 Jiang W H, Han S J. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998, 36: 1275 ~ 1281
- 23 Guo Yuanqiang(郭元强), Tong Zher(童真), Chen Mingca(陈鸣才), Liang Xuehai(梁学海). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程) 2003, 19(6): 187 ~ 190
- 24 Wilhelm F G, van der Vegt N F A, Wessling M, Strathmann H. J Electroanal Chem, 2001, 502: 152 ~ 166

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF mCMC-PEG/mCS-PEG BIPOLAR MEMBRANE

CHEN Nina^{1,2}, CHEN Riyao², ZHENG Xi², CHEN Xiao², CHEN Zhen²

(¹ Department of Biological and Environmental Engineering, Zhangzhou City University, Zhangzhou 363000)

(² College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract A bipolar membrane is a polymeric layered structure composed of a cation ion-exchange layer and an anion ion-exchange layer. With respect to commercial applications, a bipolar membrane has high selectivity, low potential drop, acid and base resistance, solvent resistance, a wide pH range and good mechanical strength. mCMC-PEG/mCS-PEG bipolar membrane was prepared by a paste method, which was prepared by a blend of sodium

carboxymethyl cellulose-polyethylene glycol (CMC-PEG) and a blend of chitosan-polyethylene glycol (CS-PEG), which were modified by Fe^{3+} and glutaraldehyde (GA) as linking reagents, respectively. FTIR was applied to analysis the function groups of the bipolar membrane. Furthermore, the cross-section SEM photographs of the bipolar membrane illustrated a structure that consists of anion layer (mCS-PEG membrane) and cation layer (mCMC-PEG membrane). The charge densities of mCMC-PEG and mCS-PEG solutions were determined by the colloid titration. The water ratio, ion exchange capacity and swelling degree of mCMC-PEG membrane and mCS-PEG membrane were investigated. The current-voltage ($I-V$) curve across mCMC-PEG/mCS-PEG bipolar membrane was measured. The experiment results showed that CS-PEG and CMC-PEG blends appeared better compatibility and the introduction of PEG was beneficial to enhance the ionic exchange capacity and decrease the swelling degree of membrane. When mass ratio of CMC/PEG was 10/1 and CS/PEG was 2/1, mCMC-PEG layer and mCS-PEG layer were agglutinated tightly. The mCMC-PEG/mCS-PEG bipolar membrane appeared excellent electrochemical properties and high mechanical strength in acid and alkali solution. Meanwhile TG analysis of mCMC-PEG/mCS-PEG bipolar membranes exhibited a good thermal stability. mCMC-PEG/mCS-PEG bipolar membranes were used as the separator in the electrolysis cell for electro-generation organic acid.

Keywords Bipolar membrane, Sodium carboxymethyl (CMC), Polyethylene glycol (PEG), Chitosan (CS)