

PVDF 基两性离子交换树脂的辐射合成及性能*

马 骏¹ 胡国文² 彭 静¹ 王 玉¹ 李久强¹ 翟茂林^{1**}

(¹北京大学化学与分子工程学院 北京分子科学国家实验室 北京 100871)

(²湖北科技学院核工程与技术学院 咸宁 437000)

摘 要 以聚偏氟乙烯(PVDF)树脂为基材,采用共辐射接枝方法,在 PVDF 树脂上接枝苯乙烯(St)/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)二元单体,随后对接枝产物进行磺化和质子化反应引入磺酸基和叔氨基正离子得到了一种新型的 PVDF 基两性离子交换树脂. 红外光谱、X 射线光电子能谱(XPS)、热重和扫描电镜(SEM)分析证明了辐射引发接枝共聚及功能化反应的成功进行. 接枝反应条件如溶剂、剂量和二元单体浓度对接枝率(GY)有明显的影响. 随着接枝率的增加,功能树脂的离子交换容量随之增大,但接枝链 St 与 DMAEMA 的摩尔比不变,其阳离子及阴离子交换容量最大分别可达 2.16 mmol/g,1.06 mmol/g.

关键词 两性离子交换树脂,聚偏氟乙烯,辐射接枝,苯乙烯,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种常见的半结晶性含氟高分子材料,具有良好的化学稳定性、耐热性和易加工等优点^[1,2],被广泛应用于涂料^[3,4]、水处理^[5,6]以及电池隔膜^[7-9]等领域.但是 PVDF 是疏水材料,其本身不带有功能性化学基团,在一定程度上限制了其应用.

辐射接枝作为一种材料功能化改性的重要手段已经得到了广泛的应用^[10,11].通过选择不同的高分子基材和功能性单体,或改变接枝过程的条件,控制不同的接枝率,可以很方便地对所合成材料的结构和性能进行调控.因此,通过对 PVDF 进行辐射接枝改性可以拓展其应用范围.最近, Li 等^[12-15]采用预辐射接枝方法,在 PVDF 树脂上接枝了包括苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯在内的一系列一元单体,并将其中部分接枝后的树脂制备成滤膜或离子交换膜,成功解决了接枝链在膜垂直方向分布不均匀的问题.本文作者所在课题组一直致力于采用辐射接枝技术开发适用于钒液流电池的离子交换膜材料,在之前的研究中采用共辐射接枝方法在含氟聚合物膜上接枝了 St/DMAEMA 二元单体,进一步磺化和质子化后,得到了兼具优良电导率和阻碍钒离子渗透性能的两性离子交换膜^[16,17].上述经接枝改性的两性离子交换膜在阻碍钒离子渗透方面与商业膜 Nafion 117 相比有了很大的提高(钒渗透系数为 Nafion

117 膜的 1/30),并且具有与 Nafion 117 膜相当的电导率.然而上述膜材料还存在接枝不均匀的问题,特别是当接枝率低于 20% 时,接枝链并没有均匀地穿透膜基材,导致其机械性能和质子传导能力不佳^[11].因此,以 PVDF 树脂为基材,通过辐射接枝技术将 St/DMAEMA 二元单体接枝到 PVDF 树脂上,功能化后铸成膜材料的新制备工艺有助于解决接枝链在膜垂直方向上分布不均匀的问题,从而为钒液流电池离子交换膜的制备开辟新的途径.

另一方面,采用辐射接枝技术,在硅胶基材上接枝 DMAEMA 单体并质子化后可以制备一种新型的阴离子吸附剂^[18].该吸附剂的最大阴离子交换容量为 1.30 mmol/g,最大 Cr(VI)离子吸附容量可达到 68 mg/g,并在 40 min 内就能达到吸附平衡,可以应用于含重金属离子的废水处理.同时,聚苯乙烯磺酸钠树脂又是目前应用最为广泛的阳离子交换树脂.因而在化学稳定性好的 PVDF 树脂上接枝 St/DMAEMA 二元单体,质子化后可以引入叔氨基正离子用以吸附 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等重金属阴离子,磺化后又可引入磺酸根用以吸附 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 等重金属阳离子.

本文拟采用共辐射接枝方法,在 PVDF 树脂上接枝 St/DMAEMA 二元单体,磺化和质子化后引入磺酸基和叔氨基正离子,得到兼具阳离子和

* 2012-02-20 收稿,2012-04-05 修稿;国家自然科学基金(基金号 20973014)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

阴离子交换功能的两性离子交换树脂,其制备流程及树脂样品的化学结构见图 1. 该功能性树脂可作为一种新型的吸附剂应用于含重金属离子的

废水处理,也可将其铸成膜后用作钒液流电池的离子交换膜.

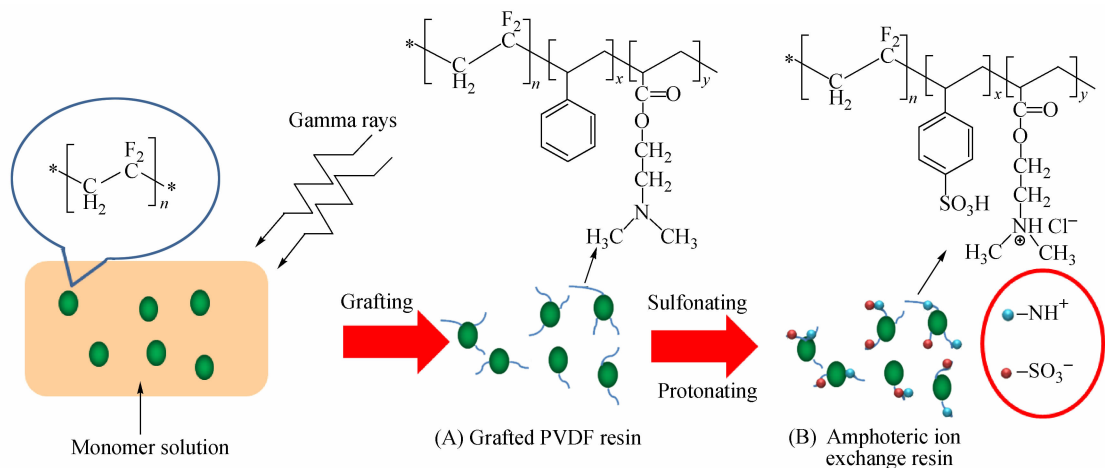


Fig. 1 Preparation route of amphoteric ion exchange resin

1 实验部分

1.1 实验材料

St (Acros, 纯度大于 99%), DMAEMA (Acros, 纯度大于 99%). 氯磺酸 (AR), 二氯甲烷 (AR), 丙酮 (AR), 甲苯 (AR) 均购于国药集团化学试剂有限公司, 使用前未经过进一步处理. PVDF 树脂为 Solvay-1030 型 (粒径约 100 μm). 实验用水均为去离子水.

1.2 共辐照接枝聚合

将 PVDF 树脂与一定浓度的 St/DMAEMA 单体溶液混合于辐照管中, 通入 N₂ 除掉溶液中的溶解氧, 随后放入 ⁶⁰Co 辐照室中进行辐射接枝共聚反应. 辐射源活度为 7000 Ci, 剂量率为 30 Gy/min. 通过调节吸收剂量和单体浓度得到不同接枝率的改性 PVDF 树脂, 反应完毕后置于索氏提取器中用甲苯回流洗涤 8 h 除去吸附在树脂表面的未反应单体及均聚物, 最后在 80℃ 下真空干燥 24 h.

1.3 两性离子交换树脂的合成

将接枝后的 PVDF 树脂置于 1 mol/L 氯磺酸的二氯乙烷溶液中室温下磺化 12 h. 磺化后将其浸泡于 60℃ 去离子水中水解 6 h, 随后在 1 mol/L 盐酸中进行质子化反应直到平衡, 最后置于真空箱中进行干燥.

1.4 接枝率的测定以及接枝链成分的分析

采用 Elementar Vario MICRO (德国) 型元素分析仪对接枝树脂的元素含量进行测定. 扣除 C,

H, N, O 的元素百分含量后, 可以得到树脂样品的氟百分含量, 进而求得 PVDF 树脂的接枝率, 计算公式如下^[12]:

$$GY(\%) = \frac{F_o - F_g}{F_g} \times 100 \quad (1)$$

式中 GY 为接枝率, F_o 为原始 PVDF 中氟元素的质量分数, F_g 为接枝后 PVDF 树脂中氟元素的质量分数.

接枝 PVDF 聚合物的接枝链包含了 St 和 DMAEMA 两组份, 其摩尔比可按照下列公式计算^[16]:

$$\frac{n_{DMAEMA}}{n_{St}} = \frac{104(100 + GY)P_N}{14GY - (100 + GY)P_N157} \quad (2)$$

式中 P_N 为树脂中 N 元素的质量分数.

1.5 红外光谱分析

树脂样品的 FTIR 光谱采用 Nicolet (Magna-IR 750) 型傅立叶显微红外光谱仪进行表征, 扫描范围为 4000 ~ 600 cm⁻¹.

1.6 XPS 分析

XPS 数据采集于 AXIS Ultra (英国 Kratos 公司), 使用带单色器的铝靶作为 X 射线源 (AlK α , $h\nu = 1486.7$ eV), 其功率约 225 W (工作电压 15 kV, 发射电流 15 mA). 污染碳 (内标) 为 284.8 eV; 最小能量分辨率为 0.48 eV (Ag 3d_{5/2}), 最小 XPS 分析面积为 15 μm; 数据处理使用 Vision (PR2.1.3) 和 Casa XPS (2.3.12Dev7) 软件.

1.7 热重分析

树脂样品的 TGA 曲线采用 TA 600 型热重分

析仪表征. 热分解过程在氮气气氛中进行, 气流速度为 100 mL/min, 加热速度 10 K/min, 加热温度范围为室温至 800℃.

1.8 SEM

树脂样品的 SEM 谱图采用 Nova Nano SEM 430 型高性能肖特基场发射扫描电子显微镜进行观测. 测试条件为低真空模式, 加速电压为 200 V ~ 30 kV, 连续可调.

1.9 离子交换容量的测定

将一定质量的干燥的两性离子交换树脂置于 0.05 mol/L 的盐酸溶液中 24 h, 随后用 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液返滴定测定消耗盐酸的物质的量, 得到阳离子交换容量.

将一定质量的干燥两性离子交换树脂置于 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液中 24 h, 然后用 0.05 mol/L 的盐酸溶液返滴定测定消耗 NaOH 的物质的量, 得到阴离子交换容量, 单位为 mmol/g.

2 结果与讨论

2.1 PVDF 基两性离子交换树脂的辐射合成

接枝率随吸收剂量的变化曲线如图 2 所示. 起初, 接枝率随吸收剂量的增加而迅速增大, 但当吸收剂量达到 20 kGy 以后, 接枝率值便趋于恒定. 共辐射接枝反应是在单体的存在下, 依靠伽马射线引发的一种自由基接枝聚合反应, 吸收剂量增加会导致高分子基材上产生的自由基的数量增大, 从而能加速单体接枝聚合反应的进行. “接枝平台”的出现可能主要由两方面原因造成. 一方面在接枝反应发生的同时自由基也会引发单体发生均聚, 此时反应体系的黏度会增大, 影响单体向接枝基材的扩散从而减缓接枝反应的进行^[10]. 另一方面, 单体的浓度的减小也会阻碍接枝反应的进一步进行^[11].

辐射接枝反应的溶剂对接枝过程有很大的影响, 从图 2 中可以看出, 以丙酮作为溶剂时, 随吸收剂量增大接枝率缓慢增加, 最大接枝率不超过 20%. 但同样的体系以二氯甲烷作为溶剂, 接枝率有了很大的提高, 最高可以达到 75%. 以二氯甲烷作为溶剂更有利于接枝反应的原因可能是由于在 高分子基材上引发单体接枝聚合是一种非均相反应, 溶剂对高分子基材的溶胀度越好, 单体扩散到接枝位点进行反应的几率也越高, 从而可以大大提高聚合物基材的接枝率^[10, 19].

从图 3 中可以看出, 随着单体浓度增加, 接枝

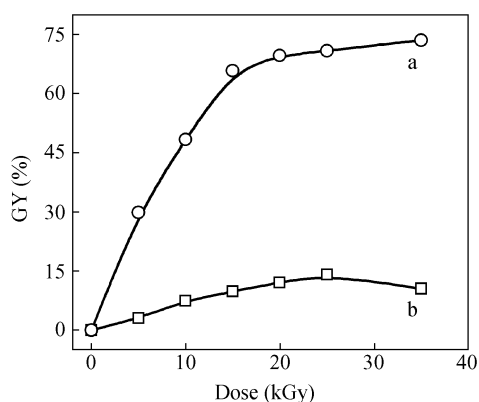


Fig. 2 Effect of dose on grafting St/DMAEMA monomers onto PVDF resins in dichloromethane (a) and acetone (b) solutions

Total monomer concentration = 4 mol/L and the molar ratio of St to DMAEMA = 1:1.

率近似于直线增长. 这是由于单体的浓度增大时, 自由基聚合反应速率就会加速, 高分子基材上接枝的聚合物链就越长, 接枝率就能迅速增大. 一般而言, 当浓度增加到一定程度时, 接枝率反而会随着浓度的进一步增加而减小, 这是由于单体浓度太高导致均聚反应太严重, 进一步增大体系黏度的原因造成. 但是在以 PVDF 树脂接枝二元单体接枝的反应中, 由于 St 与 DMAEMA 反应的均聚物的黏度比较低, 所以其接枝率在所用浓度范围内没有出现峰值^[19].

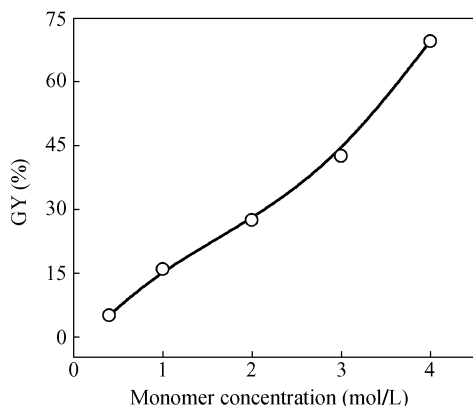


Fig. 3 Grafting yield as a function of comonomer concentration of St and DMAEMA in dichloromethane solution

The molar ratio of St to DMAEMA = 1:1 and dose = 20 kGy.

采取元素分析法, 按照公式 (2) 可以计算得到接枝链中 St 和 DMAEMA 的摩尔比, 结果见表 1. 从表 1 中可以看出, 不同接枝率的 PVDF 接枝聚合物中 St 和 DMAEMA 的摩尔比几乎不变, 这和前期报道^[17]在 PVDF 膜上辐射接枝这 2 种二

元单体的现象是一致的. 根据 Fineman-Ross 方法计算得到 St 和 DMAEMA 的竞聚率分别为 $r_1 = 0.510$ 和 $r_2 = 0.716^{[20]}$, 因此 St 和 DMAEMA 倾向于相互反应, 在 PVDF 上接枝形成交替共聚物.

Table 1 Effect of GY on the composition of grafted PVDF

DMAEMA/St in the feed	Weight percent (%)			GY (%)	DMAEMA/St in the grafted powder
	C	N	H		
1:1	41.38	0.48	3.63	10.9	0.86
1:1	42.54	0.62	3.78	16.9	0.81
1:1	46.64	1.06	4.20	25.5	0.88

2.2 PVDF 基两性离子交换树脂的表征

PVDF、接枝后的 PVDF 以及功能化 PVDF 基树脂的 FTIR 图谱如图 4 所示. 相比于未接枝 PVDF 的 FIIR 图谱,图 4 谱线 b 中新出现的 701 cm^{-1} 是苯环上五个质子面外变形振动峰,为单取代苯的典型吸收峰^[16],1450 和 1490 cm^{-1} 是苯环的骨架振动峰,1720 cm^{-1} 是羰基的伸缩振动峰^[17],由此可见,二元单体 St/DMAEMA 被成功地辐射引发接枝到 PVDF 分子骨架上. 图 4 谱线 c 中新出现的 1030 和 1050 cm^{-1} 是硫氧键的伸缩振动峰,表明磺化成功地引入了磺酸根离子交换基团^[16],同时 701 cm^{-1} 处的单取代苯吸收峰消失了,表明接枝聚合物被完全磺化. 值得注意的是磺化反应后,1720 cm^{-1} 处羰基的伸缩振动峰变宽,这可能是由于磺化试剂的强氧化性导致部分 DMAEMA 单元的降解造成的.

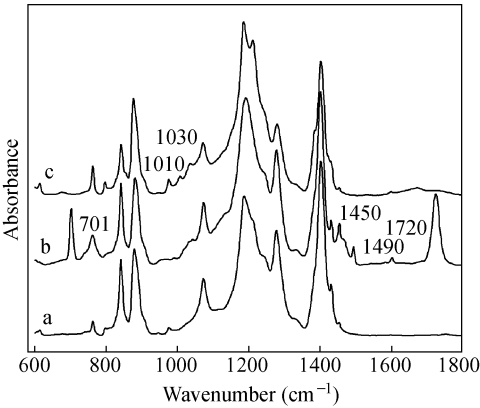


Fig. 4 FTIR spectra of pristine PVDF (a), grafted PVDF (b) and amphoteric ion exchange resin based on functionalized PVDF (c) (GY = 25%)

上述 3 种树脂的 XPS 分析(图 5)可以进一步证实接枝反应和磺化过程的成功进行. 如图 5 谱线 b 所示,新出现的 N1s 峰表明 PVDF 分子骨架中引入了含 DMAEMA 单元的接枝链^[17]. 图 5 谱线 c 中 S2p,S2s 峰的出现表明磺酸根离子交换

基团的存在^[17]. 总之,通过 XPS 和 FTIR 图谱的分析可以证实辐射引发二元单体 St 和 DMAEMA 接枝反应以及功能化反应在 PVDF 上成功进行.

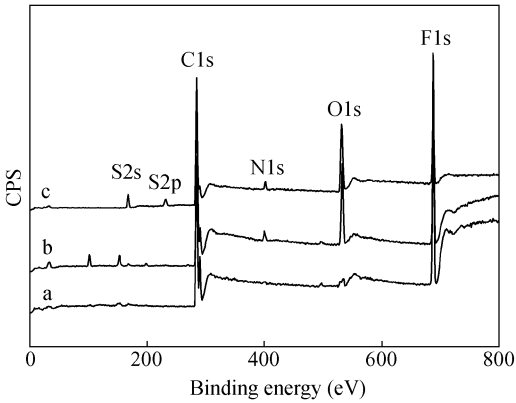


Fig. 5 XPS spectra of pristine PVDF (a), grafted PVDF (b) and amphoteric ion exchange resin based on functionalized PVDF (c) (GY = 25%)

2.3 PVDF 基两性离子交换树脂的热稳定性

接枝聚合物和两性离子交换树脂的热稳定性如图 6 所示. 当二元单体接枝到 PVDF 树脂上后,接枝聚合物呈现出典型的两段分解过程(图 6 曲线 b),310 ~ 420℃ 和 450 ~ 600℃ 的降解过程分别是接枝链和 PVDF 主链骨架的热分解过程. 两性离子交换树脂的热重曲线分解过程是多步分解过程(图 6 曲线 c). 首先,从 80℃ 到 150℃ 的降解,是与磺酸根基团形成了氢键的水分子的降解^[12]. 从 310℃ 到 420℃ 是离子交换树脂中的耐热稳定性差的 St 中苯环和 DMAEMA 中的碳氢烷基链的热分解以及磺酸基的脱落过程. 由此可见,二元单体 St/DMAEMA 被成功地辐射引发接枝到 PVDF 分子骨架上. 据报道^[17, 21],将 PVDF 基树脂转化成高分子膜材料有两种方法,一种是溶液铸膜法,也就是将接枝后的聚合物溶解于 NMP(氮甲基吡咯烷酮)和 DMF(二甲基甲酰胺)等常见有机溶剂中得到均相溶液,随后将溶液平铺于玻璃板上,控温烘干溶剂后成膜;另外一种是采用热压法,把

聚合物置于热压机中,升温到 PVDF 树脂熔点 (170°C) 以上热压成膜片. 然而,研究发现当接枝聚合物的接枝率大于 30% 时,它很难溶解于常用的有机溶剂中而无法成膜. PVDF 上接枝链的热分解温度约为 310°C ,远大于 PVDF 粉体的熔点 (170°C)^[22],因此,采用热压法将接枝聚合物转化成膜材料将是一种很有应用前景的成膜工艺.

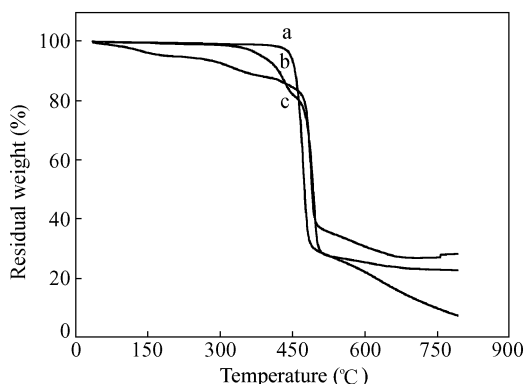


Fig. 6 TGA curves of pristine PVDF (a), grafted PVDF (b) and amphoteric ion exchange resin based on functionalized PVDF (c) (GY = 25%)

2.4 接枝和功能化反应前后的形貌变化

接枝聚合物的形貌直接关系到其应用领域和

性质. 从 SEM 照片 (图 7) 可以发现,未接枝的 PVDF 树脂表面光滑,呈规则的球形. 辐射接枝 St 和 DMAEMA 单体后树脂形貌有了明显的变化,其平均粒径由原始的 $100\ \mu\text{m}$ 左右增加到约 $120\ \mu\text{m}$,表面也变得粗糙 (图 7(b)),但是 PVDF 规则的球形形态没有因为接枝反应和溶剂的溶胀而发生破坏. 根据“接枝前端机理”(grafting front mechanism),接枝反应首先会发生在高分子基材的表面,随着接枝部位在单体溶液中的溶胀,接枝反应逐渐向基材内部扩散^[11]. 因此,原始的球状 PVDF 树脂经过接枝反应后,其结构会变得较为疏松,粒径也相应迅速增大. 在以高分子膜材料作为基材进行辐射接枝反应时,膜基材的厚度和面积通常也会随着接枝反应的进行而增大^[11, 12]. 磺化和质子化后,两性离子交换树脂的表面结构变得更为粗糙不平整,但平均粒径没有明显变化 (图 7(c)),这种表面有缺陷的结构有助于其作为吸附剂应用于含金属离子的废液处理. PVDF 接枝改性后平均粒径的增大以及功能化反应后形貌的改变也间接证实辐射引发二元单体 St 和 DMAEMA 接枝以及功能化反应在 PVDF 树脂上成功进行.

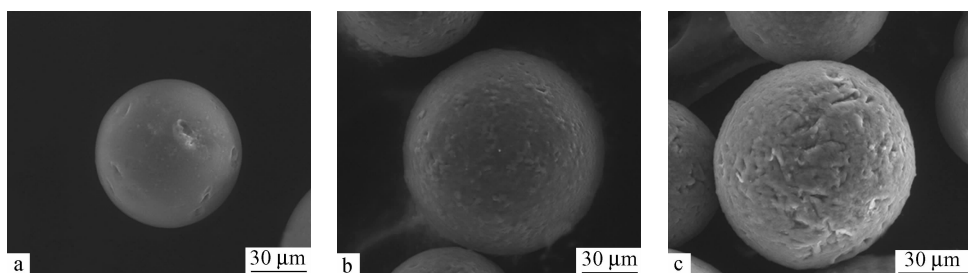


Fig. 7 SEM images of pristine PVDF (a), grafted PVDF (b), and amphoteric ion exchange resin based on functionalized PVDF (c) (GY = 25%)

2.5 两性离子交换树脂的离子交换容量

离子交换容量是离子交换树脂应用的重要参数. 离子交换容量越大意味着树脂的吸附容量越大. 当将树脂转化成高分子膜并应用于钒液流电池时,较高的离子交换容量又会使得离子交换膜材料的电导率以及阻碍钒离子渗透等性质更加优异. 图 8 是接枝率对两性离子交换树脂的阳离子交换容量 (cation IEC) 和阴离子交换容量 (anion IEC) 的影响规律. 随着接枝率的增大,两类离子交换容量同时都呈增大的趋势,这是因为含有苯环和氮甲基的二元单体接枝到 PVDF 基材上越多,功能化后所引入的磺酸根和叔氨基这 2 种离

子交换基团的数目也就越多,从而增大了树脂的离子交换容量. 这种树脂的阳离子和阴离子交换容量最大可以分别达到 $2.16\ \text{mmol/g}$, $1.06\ \text{mmol/g}$. 阳离子交换容量比阴离子交换容量较大是由两方面原因造成的. 一方面,根据表 1 中的数据,当二元单体的配比为 1:1 时,接枝链中 DMAEMA 的摩尔含量要小于 St 的摩尔含量. 另一方面,磺化过程是一种强氧化反应,会对接枝链中的 DMAEMA 造成一定程度的氧化降解^[17]. 在实际的应用中,可以调节单体的配比以及接枝率的大小得到合适的离子交换容量. 预期这种两

性离子交换树脂可望用于含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 等金属离子的废水处理;而当将该树脂铸成离子交换膜材料后,聚合物中的磺酸根基团可以起到质子传导作用,叔氨基正离子可以通过 Donnan 效应有效地阻碍钒离子的渗透^[16,17],因而该树脂在全钒液流电池领域也将具有很好的应用前景.

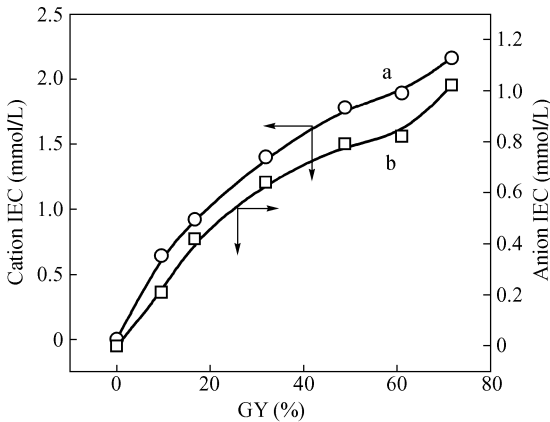


Fig. 8 Effect of GY on cation (a) and anion (b) exchange capacity of amphoteric ion exchange resin based on functionalized PVDF

3 结论

通过共辐射接枝方法将 St 和 DMAEMA 二元单体接枝到 PVDF 基材上,并通过磺化和质子化反应得到一种新型的两性离子交换树脂.利用红外和 XPS 分析证实了接枝聚合物以及树脂的化学结构.考察了接枝条件(反应溶剂,单体浓度,剂量)对于接枝率的影响,发现当以二氯甲烷作为接枝反应溶剂时,单体浓度越高,剂量越大,越有助于二元单体的接枝反应,且接枝链中 St 和 DMAEMA 的摩尔比不随接枝率的变化而改变.接枝聚合物的热分解曲线为典型的两段分解,第一段分解的起始温度为 310°C ,是接枝链的热分解,而当温度提高至 420°C ,PVDF 主链开始分解. SEM 分析发现,接枝反应的进行使得 PVDF 树脂平均粒径增大,功能化反应后得到的两性离子交换树脂的表面粗糙不平.随着接枝率的增大,辐射合成的树脂的阳离子和阴离子交换容量也随之增大,最大可以分别达到 2.16 mmol/g 和 1.06 mmol/g .这种新型的两性离子交换树脂在含重金属离子废水处理和钒液流电池领域有很好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Hinksman P, Isaac D H, Morrissey P. Polym Degrad Stab, 2000, 68: 299 ~ 305
- 2 Yeow M L, Liu Y, Li K. J Membr Sci, 2005, 258: 16 ~ 22
- 3 Gorelik B A, Voskoboynik M B. J Fluorine Chem, 2000, 104: 73 ~ 77
- 4 Kosar W P, Morris S J. Coat Technol Res, 2007, 4: 51 ~ 58
- 5 Gryta M, Karakulski K. Water Res, 2001, 35: 3665 ~ 3669
- 6 Ahmad A L, Ismail S, Bhatia S. Desalination 2005, 179: 245 ~ 255
- 7 Mokriani A, Huneault M A, Gerard P. J Membr Sci, 2006, 283: 74 ~ 83
- 8 Kumar G G, Kim P, Nahm K S, Elizabeth R N. J Membr Sci, 2007, 303: 126 ~ 131
- 9 Cui Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, Wang J Y, Xi Z Y, Zhu B K. J Membr Sci, 2008, 325: 957 ~ 963
- 10 Dargaville T R, George G A, Hill D J, Whittaker A K. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1355 ~ 1376
- 11 Gubler L, Gursel S A, Scherer G G. Fuel Cells, 2005, 5: 317 ~ 335
- 12 Li L F, Deng B, Ji Y L, Yu Y, Xie L D, Li J Y, Lu X F. J Membr Sci, 2010, 346: 113 ~ 120
- 13 Deng B, Yu M, Yang X X, Zhang B W, Li L F, Xie L D, Li J Y, Lu X F. J Membr Sci, 2010, 350: 252 ~ 258
- 14 Yu M, Zhang B W, Deng B, Yang X X, Sheng K L, Xie L D, Lu X F, Li J Y. J Appl Poly Sci, 2010, 117: 3575 ~ 3581
- 15 Yang X X, Deng B, Liu Z Y, Shi L Q, Bian X K, Yu M, Li L F, Li J Y, Lu X F. J Membr Sci, 2010, 362: 298 ~ 305
- 16 Qiu J Y, Zhang J Z, Chen J H, Peng J, Xu L, Zhai M L, Li J Q, Wei G S. J Membr Sci, 2009, 334: 9 ~ 15
- 17 Qiu J Y, Zhang J Z, Chen J H, Peng J, Xu L, Zhai M L, Li J Q, Wei G S. J Membr Sci, 2009, 342: 215 ~ 220
- 18 Qiu J Y, Wang Z Y, Li H B, Xu L, Peng J, Zhai M L, Li J Q, Wei G S. J Hazard Mater, 2009, 166: 270 ~ 276
- 19 Yan Yu (闫宇), Yi Ming (伊敏), Zhai Maolin (翟茂林), Ha Hongfei (哈鸿飞). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (6): 871 ~ 876
- 20 Yan Yu (闫宇), Yi Ming (伊敏), Peng Jingfen (彭金粉), Zhai Maolin (翟茂林), Ha Hongfei (哈鸿飞). Acta Chimica Sinica (化学学报),

2005,(15):1444~1448

21 Sherazi T A, Ahmad S, Kashmiri M A, Kim D S, Guiver M D. J Membr Sci, 2009, 333: 59~67

22 Kuvshinov A, Pesin L, Chebotaryov S, Kuznetsov M, Evsyukov S, Sapozhnikova T, Mirzoev A. Polym Degrad Stab, 2008, 93: 1952~1955

CHARACTERIZATION OF AMPHOTERIC ION EXCHANGE RESIN PREPARED BY RADIATION-INDUCED GRAFTING POLYMERIZATION

Jun Ma¹, Guo-wen Hu², Jing Peng¹, Yu Wang¹, Jiu-qiang Li¹, Mao-lin Zhai¹

(¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(² College of Nuclear Engineering and technical, Hubei University of Science and Engineering, Xianning 437000)

Abstract A novel amphoteric ion exchange resin was prepared by radiation-induced grafting styrene (St) and dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) onto the poly(vinylidene fluoride) resin, followed by sulfonation and protonation processes. Micro-FTIR, XPS, TG and SEM analyses testified that the grafting and sulfonation of St and DMAEMA units in poly(St-co-DMAEMA) grafts had been carried out successfully as designed. The grafting yield (GY) was greatly influenced by the grafting conditions including the solvent, the total absorbed dose and the monomer concentration, while the composition of the graft chains only depends on the initial molar ratio of St and DMAEMA. The ion exchange capacities (IEC) increases with the increasing of GY, and eventually the maximum cation and anion exchange capacities can reach to 2.16 mmol/g and 1.06 mmol/g, respectively. This type of new ion exchange resin can be used in treatment of heavy metal waste water and as ion exchange membrane material.

Keywords Amphoteric ion exchange resin, Poly(vinylidene fluoride), Radiation-induced grafting, Styrene, Dimethylaminoethyl methacrylate