

聚 N-乙基吡咯烷酮对癸二酸- 二苯并-18-冠-6 共聚物薄膜性能的影响*

周庆业 鹿秀山 宋谋道** 张邦华 郝广杰 张莹 何炳林

(南开大学高分子化学研究所 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 分子量较高的癸二酸-二苯并-18-冠-6 共聚物可以制成具有一定韧性的薄膜,但该薄膜的透过性不好,当加入少量的水溶性聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)后,薄膜的离子络合速度大幅度加快,并保持了对 K^+ 较高选择性.同时研究了合金膜中 PVP 的溶出量与温度及时间关系,以及合金膜的动态力学行为.

关键词 酮型冠醚聚合物,聚乙烯吡咯烷酮,离子络合平衡

脂肪族二元酸与二苯并-18-冠-6 在多聚磷酸(PPA)的催化作用下可以发生缩合聚合,生成酮型冠醚聚合物^[1].该方法具有简便易行,产率较高的优点.通过对聚合条件的合理选择,可以制得具有较高分子量的癸二酸-二苯并-18-冠-6 共聚物^[2],这种聚酮型冠醚聚合物可以制成薄膜,并具有一定的韧性.该薄膜可方便地用作离子交换膜及离子选择性电极等方面.但由于聚合物薄膜的亲水性不好,需要较长的时间才能达到络合平衡,这影响了聚合物的使用性能.本文采用向薄膜中填加少量水溶性聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的方法,大幅度提高了薄膜的透过性,使络合平衡所需要时间缩短为原来的 25%,大大改善了薄膜的使用性能.

1 实验部分

试剂 癸二酸-二苯并-18-冠-6 共聚物(CEP-1)自制^[2],熔点 $158 \sim 160^\circ\text{C}$, $[\eta] = 99.8 \text{ mL/g}(\text{CHCl}_3, 25^\circ\text{C})$.

2 结果与讨论

在研究聚酮型冠醚聚合物薄膜对阳离子的络合平衡的实验中,该薄膜达到络合平衡所需的时间较长,这在实际应用中是一个很不利因素,它将延长离子分离操作的周期,降低工作效率,影响材料的可用性. Feigenbaum 等人^[3]在用聚酰胺型冠醚聚合物制备反渗透膜时,也遇到反渗透膜透过性过低的问题,为了克服这一缺点,他们向薄膜中填加了近 30% 的水溶性聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP),结果使薄膜的透过性提高了 10 倍,大大提高了聚合物薄膜的使用性能.在本文中,我们借鉴了这一做法,并研究了 PVP 在薄膜中

* 1998-04-03 收稿,1998-07-06 修稿;天津市廿一世纪青年科学基金及吸附分离功能高分子材料国家重点实验基金资助项目; ** 通讯联系人

的稳定性及加入后对薄膜动态力学行为的影响。

2.1 聚乙烯吡咯烷酮的加入对聚合物薄膜络合平衡的影响

实验中,我们在聚酮型冠醚聚合物(癸二酸)的薄膜中加入了少量 PVP,以溶液共混的方法制得了二者的合金膜。结果发现 PVP 虽然对聚合物的最大络合量没有显著贡献,但却能使聚合物对金属盐的络合更快地达到平衡,见表 1。

无 PVP 的冠醚聚合物膜要经过 48h 才达到 54% 的成络百分比,而当在膜中引入 5% 的 PVP 时,只需 24h 即可达到这一指标,而当 PVP 的含量达到 10% 时,合金膜中的冠醚单元达到 54% 的成络百分比仅需 12h。这预示着聚乙烯吡咯烷酮加快了金属离子在膜中的扩散速度。由于酮型冠醚聚合物的亲水性不好,当其薄膜浸渍于金属盐的水溶液中时,膜中的水含量很低,这使金属离子在薄膜中的扩散

Table 1 Complex rate of PVP/CEP-1(sebacic acid) alloy membranes

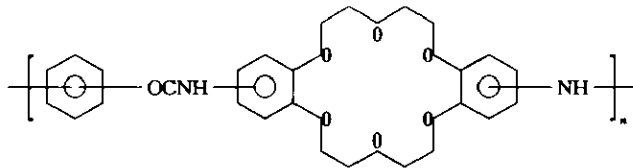
Sample	t (h)			
	4	12	24	48
P ₀	8	32	47	54
P ₅	14	43	54	54
P ₁₀	38	55	56	56
P ₁₅	40	55	55	57

* The number mean the content of PVP(polyvinyl pyrrolidone) in alloy membranes
[KCl] = 20% (wt%), T = 25°C

比较困难,因而就需要较长的时间才能达到络合平衡;而当在膜中引入一定量的 PVP 时, PVP 良好的亲水性使薄膜中的水含量有所提高,分散于薄膜中的 PVP 与进入薄膜中的水形成一个个“微溶液”体系,薄膜中的冠醚单元就通过这样的“微溶液”而彼此联系在一起,薄膜表面冠醚单元捕获的阳离子可以通过“微溶液”而被传递到薄膜内部,于是金属离子在薄膜中的扩散变得相对容易,只需用较短的时间即可在薄膜中的冠醚单元之间达到络合平衡。

2.2 冠醚聚合物对阳离子的配位选择性

冠醚化合物的配位选择性是指冠醚在两种或两种以上的不同阳离子中有区别某一种离子的能力。我们研究了酮型冠醚聚合物薄膜对阳离子的配位选择性,并与文献[3]中报道的聚酰胺型冠醚聚合物 CEP-2(见图 1)进行了对比。同时还考察了聚合物薄膜中掺杂聚乙烯吡咯烷酮 PVP)后对离子选择性的影响。



CEP-2

Fig.1 Polyamide type crown ether polymer CEP-2

将冠醚聚合物溶于氯仿制成溶液,浇铸成厚度约数十微米的薄膜。把这种薄膜浸渍于浓度为 20% 的金属氯化物水溶液中,在 50°C 恒温下保留 10h,然后测定薄膜中的氯含量,由此得出冠醚聚合物薄膜中金属氯化物的含量及薄膜中冠醚单元的成络百分比。

$$\text{成络百分比} = (A/35.5)/[(1 - A/35.5 \times M_{\text{盐}})/M_{\text{冠}}] \tag{2}$$

其中, A 为薄膜中的氯含量, $M_{\text{盐}}$ 为所选盐的分子量, $M_{\text{冠}}$ 为聚合物中重复单元的分子量.

Table 2 Complex abilities of different membranes

Cation	Diameter(nm)	% Complex crown units		
		CEP-1	10% PVP* /90% CEP-1	CEP-2**
Li ⁺	12.0	14	15	20
Na ⁺	19.0	33	34	56
Ca ⁺⁺	19.8	0	0	0
K ⁺	26.6	54	53	64
Ba ⁺⁺	27.0	0	0	0

* $T = 25^{\circ}\text{C}$; ** From refrence[3]

从表 2 中的数据可以看出, 聚酮型冠醚聚合物薄膜对 K^+ 的络合能力是最大的, 其次是 Na^+ 和 Li^+ , 从这一点上来讲, 它基本保留了其小分子模型化合物二苯并-18-冠-6 的成络规律. 但我们发现该薄膜对金属离子具有更高的选择性, 作为冠醚聚合物基本单元的二苯并-18-冠-6 与 Ca^{++} 和 Ba^{++} 可以形成稳定的配合物, 而在生成冠醚聚合物以后却丧失了对这两种离子的络合能力. 这是由于聚酮型冠醚聚合物中的羰基对苯环起了一定的钝化作用, 使冠醚环的络合能力有所降低. 此外, 在形成聚合物以后, 冠醚环不可能再象小分子化合物那样在空间自由排布, 不再能与尺寸较大的离子形成 2:1 的络合物. 同时可以看出, PVP 的加入对聚合物的配位络合没有显著性影响. CEP-1 和合金膜与 CEP-2 相比在离子的配位能力上有所降低, 但对 K^+ 的选择性却比后者要高.

2.3 合金膜中 PVP 的溶出量与时间及温度的关系

为了研究冠醚聚合物 CEP-1/PVP 合金膜的稳定性, 我们测定了常温下 PVP 溶出量随时间的变化情况, 见表 3. 水溶液中 PVP 的含量采用吸光光度法^[4]进行测定. 将 2mL 乙酸和 5mL 碘试剂($2.5 \times 10^{-3} \text{mol I}_2$ 、 $1.3 \times 10^{-2} \text{mol KI}$ 的 2.5% ZnSO_4 水溶液配制)加入到 8mL 待测水溶液中. 以空白作参比, 测定该溶液在最大吸收 432nm 处的吸光度. 这种方法可以检测到的 PVP 最低限量为 $\delta = 0.5$, 对金属盐类及有机溶剂(如 DMF)的抗干扰性都比较好.

从表 3 可以看出, 在常温状态下, PVP 与聚酮型冠醚聚合物的合金膜是相当稳定的. 对于 PVP 含量为 15% 的合金膜来说, 经过 48h 之后, 仅有 0.13% 的 PVP 被萃取出来. 水溶液中很少量的 PVP 可能来自合金膜的表面及 PVP 组分中分子量较小的那部分. 图 2 是用小角激光散射法测定的 PVP 在水溶液中的光强—粒径关系曲线, 经 Coutin(V5.0)算法处理.

Table 3 Weight percentage of PVP extracted from alloy membranes under room temp

Time(h)	Sample		
	P_5^*	P_{10}	P_{15}
24	—	—	0.10
48	—	0.08	0.13
72	—	0.12	0.20

* The number means wt% PVP in alloy membranes, $T = 25^{\circ}\text{C}$

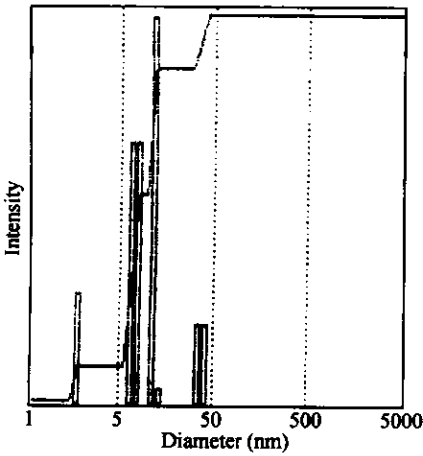


Fig. 2 Relationship between intensity and diameter
Mean = 17nm; Var. = 0.573; Skew = 1.896;
RMS = 5.06E-04

	Lower	Upper
Percent		
By Inten.	22	78
By Weight	95	5
By Number	100	8

从图 2 中可以看出, PVP 的粒径分布比较分散, 大部分在 5~50nm 之间, 有少量小于 5nm, 因而当合金膜用水处理时, 分布在薄膜表面的及分子量较小的那部分就会较快溶出。

为了研究温度对合金膜中 PVP 稳定性的影响, 测定了不同温度下的 PVP 溶出量, 发现 PVP 对温度的升高很敏感, 见表 4。

Table 4 Weight percentage of PVP extracted from alloy membranes under different temperature

Temperature $^{\circ}\text{C}$	Sample		
	P_5^*	P_{10}	P_{15}
25	—	—	0.1%
45	4%	5%	8%
70	20%	28%	44%

* The number means wt% PVP in alloy membranes

$T = 24 \text{ h}$

从表 4 的对比可以看出, 水溶液的温度升高对合金膜中 PVP 的稳定性极为不利, 这可能有两方面的原因, 一是温度升高加大了对 PVP 的萃取强度, 二是温度较高时合金膜出现软化, 加快了 PVP 的释放, 二者的综合作用使 PVP 的溶出速度有了数量级的变化. 由此可以看出, 该合金膜适合在较低的温度场合作用, 温度升高后性能变差。

2.4 PVP 对癸二酸-二苯并-18-冠-6 共聚物的动态力学行为的影响

我们将适量的癸二酸-二苯并-18-冠-6 共聚物溶于三氯甲烷, 在室温下于样品柜中自然挥发成膜, 然后在常温下于真空烘箱中干燥处理 48h 以上. 膜的厚度大约数十微米. 用 RHEOVIBRON-DDV-II-EA 型粘弹谱仪, 工作频率 110HZ, 升温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试了该种膜的动态力学谱(DMA), 并与 PVP 掺杂后的共混薄膜进行了对比, 见图 3。

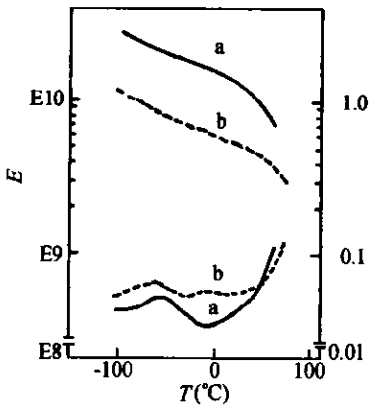


Fig. 3 DMA spectra of CEP-1(sebacic acid)/PVP blend
a) 100/0; b) 90/10

从图 3 可见, 聚合物薄膜在低温 -57.3°C 有一转变峰, 这应该属于次级转变; 当温度持续升高到 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 时, 因样条伸长超过仪器允许值而终止测试, 没有得到主转变峰的信息. 当在薄膜中填加 10% 的 PVP 时, 该次级转变峰的位置向低温方向移动了 4°C , 并且在 -6°C 左右出现了另一个次级转变峰. 纯聚合物薄膜中的次级转变峰可能是分子中尺寸较小

的结构单元(如分子链端及分子中的八亚甲基链)的运动造成的,在加入少量 PVP 后,由于 PVP 的掺杂作用,使那些小的运动单元更易运动,而造成损耗峰位置移向低温,而另一些原本不易运动的较大单元也由此得以运动,出现了 -6°C 的损耗峰。

由上图还看出,PVP 的加入使薄膜的模量下降了 2~3 倍,但却使聚合物薄膜在较高温度时的模量下降得到延缓,这可能是由于 PVP 的 T_g 较高(175°C),对薄膜起到了一定的稳定作用。从 $\tan\delta$ 峰移动及 E 的变化还可以看出,CEP-1 与 PVP 之间存在一定的相互作用,CEP-1/PVP 共混物是一种部分相容体系。

REFERENCES

- 1 Ueda M, Kano T L, Waragai T, Sugita H. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1985, 6:847~851
- 2 Zhou Qingye(周庆业), Lu Xiushan(鹿秀山), Song Moudao(宋谋道), Zhang Banghua(张邦华), Hao Guangjie(郝广杰), Zhang Ying(张莹), He Binglin(何炳林). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, 5:549~555
- 3 Feigenbaum W M, Mickel K H. *J Polym Sci, A-1*, 1971, 9:817~820
- 4 Larkin R L, Kupel R E. *Amer Ind Hyg Assoc J*, 1965, 26:558~662

THE INFLUENCES OF PVP ON THE PROPERTIES OF THE CONDENSATION POLYMERS MEMBRANE OF DIBENZO-18-CROWN-6 WITH SEBACIC ACID

ZHOU Qingye, LU Xiushan, SONG Moudao, ZHANG Banghua
HAO Guangjie, ZHANG Ying, HE Binglin

(*Institute of Polymer Chemistry, The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract The high molecular weight condensation polymers(CEP-1) of dibenzo-18-crown-6 (DB-18-C-6) with sebacic acid were good membrane-forming material, which had higher complex selectivities to K^+ , but the permeabilities of the membranes were low. The permeabilities can be improved greatly when CEP-1 was mixed with a little water-soluble poly(vinyl pyrrolidone) (PVP). The experimental result showed that CEP-1/PVP membranes have high complex rate, complex ability, complex selectivity to K^+ . The DMA spectra indicated that the modulus $[E]$ and tangent of the loss angle ($\tan\delta$), were changed, therefore the CEP-1/PVP blends were partially compatible system. It has been found that the amount of PVP dissolved from CEP-1/PVP membrane were increased with temperature of water solution raising.

Key words Ketonic type crown ether polymer, Poly(vinyl pyrrolidone), Ion binding equilibrium