

乙丙三元橡胶磺酸钴离聚体膜的富氧性能研究*

张子勇

(华南理工大学高分子材料科学与工程系 广州 510641)

林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 通过磺化、中和反应制备了乙丙三元橡胶(EPDM)磺酸钴离聚体($\text{Co}^{(\text{II})}$ -S-EPDM)膜并研究了其富氧性能.结果发现,该膜对分子氧具有促进输送作用,其原因被认为是在离聚体中可能形成了一种高分子钴络合物结构.这种络合物在其空位上能够与分子氧进行快速可逆的结合.ESR谱提供了钴氧结合的证据.

关键词 富氧膜,离聚体膜,EPDM磺酸钴盐,氧的促进输送

从空气中分离和富集氧气的富氧膜是气体分离膜研究的重要内容^[1-3].由于氧气和氮气的分子尺寸较为接近^[4],富氧膜研究往往面临比其它气体分离膜更明显的一个难题:透氧系数和氧氮分离系数很难同时提高.近年来,有机金属络合物用于高分子富氧膜的研究是一种有益的尝试^[5].利用某些有机金属络合物,如钴的 Schiff 碱或卟啉络合物,对氧的可逆结合性能,将其分散在分子膜中,或键接到高分子链的侧基上^[6-9].这类富氧膜氧的透过除按照溶解扩散机制进行外,还可以借助氧与钴络合物的络合与解离,实现对氧的促进输送.在气体压差较低时,可使氧透过系数和氧氮分离系数同时提高.

高分子膜的富氧性能与其化学结构和凝聚态结构密切相关.一般说来,分子链柔顺的橡胶态高分子可以形成大的链间空隙,比链段冻结的玻璃态高分子有较高的透过速率,但分离选择性较低.而某种类型的适度交联,例如离聚体中的离子交联,可限制链间空隙的形成,导致膜的透气系数降低,分离选择性提高^[10].

基于上述考虑,本文选择并合成了乙丙三元橡胶(EPDM)磺酸钴离聚体($\text{Co}^{(\text{II})}$ -S-EPDM)作为膜材料,并进行了氧、氮透气性能研究.该离聚体膜既处于橡胶态又有离子交联,显示出较好的渗透选择性,而二价钴离子可能形成的络合物结构对分子氧表现出促进输送作用.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

EPDM:日本三井 EPT4045,第三组分为乙叉降冰片烯(ENB),含量为 0.9 mmol/g 胶, $[\eta] = 1.45 \text{ dl/g}$ (十氢萘, 135℃).

硫酸、乙酸酐、乙酸钴、乙酸钠及各种溶剂均为化学纯试剂. S_2Cl_2 按照文献方法^[11]

* 1995-04-21 收稿;1996-01-30 修稿

制备。

1.2 $\text{Co}^{(I)}$ -S-EPDM 离聚体及其膜的制备

5 g EPDM 溶于 50 ml 石油醚(b. p. 60~90℃)中,室温下缓慢滴加 0.06 ml 浓硫酸,待完全分散均匀后加入 0.15 ml 乙酸酐,磺化反应约 30 min,加入适量乙醇终止反应,加入过量乙酸钴(溶于少量水中)进行中和,滴入沸水中除去溶剂,真空干燥,得粉红色弹性体。硫元素分析测得样品的磺化度为 20 mmol/100 g。

将 $\text{Co}^{(II)}$ -S-EPDM 离聚体溶于甲苯/四氢呋喃(体积比:85/15)混合溶剂,滤去少量不溶部分,配制成 2.00 wt% 的淡红色溶液,利用框架在玻璃板上浇铸成膜,小心将膜剥离,室温下真空干燥一天,得到厚度约为 50 μm 的透明柔韧膜。

Na-S-EPDM 膜以相同的方法制备。

EPDM 膜的制备是将 EPDM 的四氢呋喃溶液浇铸成膜,为使其具有测定强度,将其放入盛有 S_2Cl_2 的容器中利用蒸气硫化,在 40℃ 硫化 30 min,水洗、剥离、真空干燥。

1.3 透气性测定

膜的透气性按照 Stern 体积法测定^[12],调节进气管的压力并恒定,在气体渗透达到平衡后,记录气体充满毛细管定体积刻度($\Delta V, \text{cm}^3$)的时间($\Delta t, \text{s}$),将求得的($\Delta V/\Delta t$)值换算成标准状态值后代入公式计算气体的透过系数。

$$P = (\Delta V/\Delta t) \cdot l/\Delta p \cdot A$$

式中, P 为透气系数,单位为 Barrer ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot 1.333 \text{ KPa}$); l 为膜的厚度(cm), A 为膜面积(cm^2); Δp 为膜两侧的气体压力差(Pa)。

1.4 电子自旋共振(ESR)谱测定

将 $\text{Co}^{(II)}$ -S-EPDM 的甲苯-四氢呋喃溶液置于样品管内,经多次抽真空、充氮后密闭,进行 ESR 测定;然后打开样品管,与空气接触后,在同样条件下测定。顺磁共振仪为德国 BRUKER ECS-106 仪器,操作条件为 X 波段、0℃。

2 结果与讨论

2.1 温度对钴离聚体膜富氧性能的影响

$\text{Co}^{(II)}$ -S-EPDM 膜的 O_2 、 N_2 透过的 Arrhenius 图和氧氮分离系数($\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$)与温度的关系如图 1 所示。可以看出,在两种压差下(0.05 MPa, 0.4 MPa)测得的 P_{O_2} 、 P_{N_2} 的 Arrhenius 图基本呈直线关系。升温使扩大高分子链间空隙的热运动加剧,有利于气体分子通过膜的渗透,故透气系数增大。钴离聚体经 DSC 测定,在透气性测定的温度范围内并无相变过程,因此可认为, O_2 、 N_2 对钴离聚体膜的渗透在该温区各自保持相同的机理。此外,两种压差下测得的 N_2 的 Arrhenius 线基本重叠,而 O_2 却不同,压差小的 Arrhenius 线明显为高。由直线的斜率计算的 O_2 、 N_2 在钴离聚体膜上的活化能系别为 18.6(压差 0.05 MPa)、28.4(压差 0.4 MPa)和 36.6(压差 0.05 和 0.4 MPa)。这表明不仅 O_2 、 N_2 在钴离聚体膜上的渗透位垒是不同的,而且 O_2 在不同压差下的渗透位垒也是不同的。

氧氮分离系数受温度影响的情况如图中曲线 5 和 6 所示。 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 随温度升高而下降,符合温度对高分子膜影响的一般规律,升温在扩大分子链间隙的同时,必然会降低对气体分子

的“筛分”能力. 由于受 P_{O_2} 的影响, α_{O_2/N_2} 也受到气体压差的影响, 两条曲线的差别说明了这一点.

2.2 气体压差对钴离聚体膜富氧性能的影响

上述讨论表明, 钴离聚体膜的 P_{O_2} 除受温度影响外, 还受氧气压差的影响. 钴离聚体膜的 P_{O_2} 、 P_{N_2} 及 α_{O_2/N_2} 与膜两侧气体压差关系的进一步研究结果如图 2 和图 3 所示.

首先可看出, 钴离聚体膜在室温下有较好的富氧性能. 例如在 25℃, 当压差为 0.05 MPa 时, $P_{O_2} = 22.4$ Barrer, $\alpha_{O_2/N_2} = 6.79$. 这一结果优于未改性的天然橡胶, $P_{O_2} = 17.7$ Barrer, $\alpha_{O_2/N_2} = 2.89^{[13]}$ 和顺丁橡胶, $P_{O_2} = 19.0$ Barrer, $\alpha_{O_2/N_2} = 2.95^{[14]}$. 钴离聚体膜的 α_{O_2/N_2} 不仅达 6.79, 高于

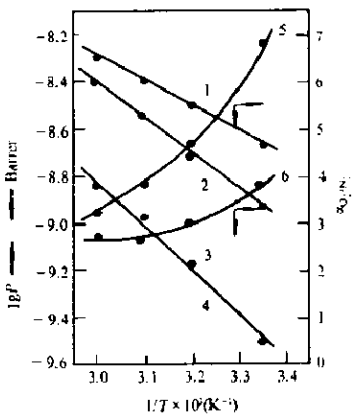


Fig. 1 The Arrhenius diagrams of P_{O_2} (1, 2) and P_{N_2} (3, 4) at pressure difference 0.05 MPa (1, 3) and 0.4 MPa (2, 4) and relationship between α_{O_2/N_2} and temperature at pressure difference 0.05 MPa (5) and 0.4 MPa (6)

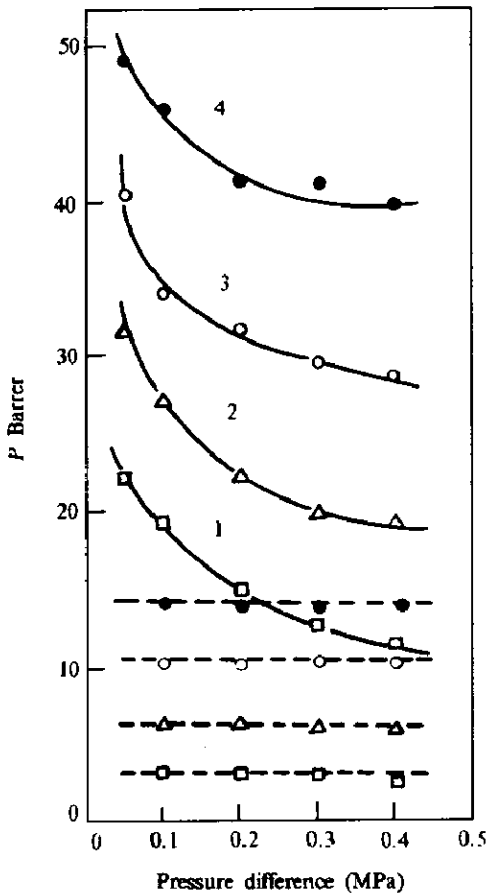


Fig. 2 Effect of pressure difference on P_{O_2} (—) and P_{N_2} (---) for $Co^{(III)}$ -S-EPDM membrane: at 25℃ (1), 40℃ (2) 50℃ (3), 60℃ (4)

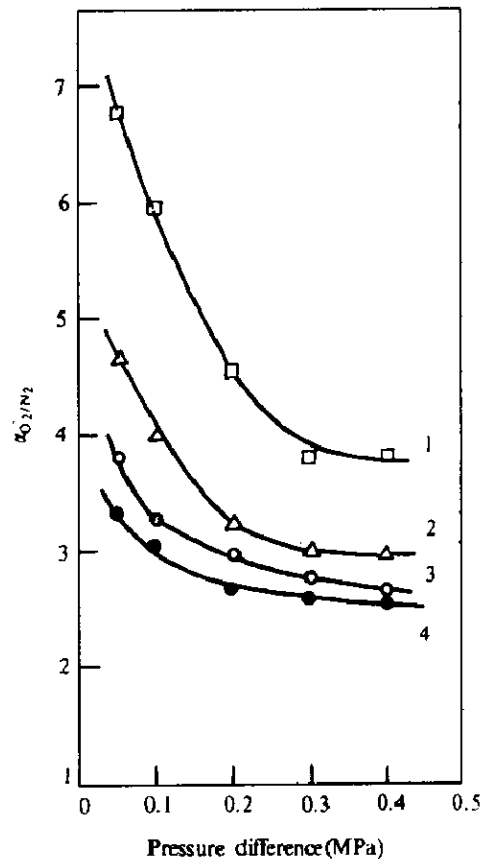


Fig. 3 Effect of pressure difference on permselectivity (α_{O_2/N_2}) for $Co^{(III)}$ -S-EPDM membrane: at 25℃ (1), 40℃ (2), 50℃ (3), 60℃ (4)

通常的膜材料,而且与其他金属离子中和的离聚体一样^[15],具有好的成膜性和膜强度。

其次,膜两侧气体压差的大小对 P_{O_2} 表现出明显的影响。 P_{O_2} 随压差降低而增大,这在压差较低时尤为显著。例如在室温附近,压差由 0.40 MPa 降至 0.05 MPa 时, P_{O_2} 增大了约 10 Barrer。氮气透过行为并无这种特征, P_{N_2} 与氮气压差的大小基本无关。这种 P_{O_2} 、 P_{N_2} 受气体压差影响的明显差异,使得 α_{O_2/N_2} 随压差降低而增大。图 3 清楚地显示了这种变化趋势。钴离聚体膜在压差较低时,呈现出 P_{O_2} 和 α_{O_2/N_2} 同时升高的现象。这与含有钴络合物的高分子膜的富氧行为相似。

2.3 与其它金属离聚体膜的比较

钴离聚体膜的富氧性能受气体压差影响的现象是本身结构特有的,还是其它金属离聚体膜共同的性质,这是需要探究的。为此,将 $Co^{(II)}$ -S-EPDM 膜与 EPDM 膜, Na-S-EPDM 膜以及 Zn-S-EPDM 膜^[15]进行了比较。

图 4、图 5 和图 6 分别为 EPDM、Na-S-EPDM 和 Zn-S-EPDM 三种膜的 P_{O_2} 和 α_{O_2/N_2} 随氧气压差变化的关系曲线。可以看出,EPDM 和 Na-S-EPDM 膜的 P_{O_2} 、 P_{N_2} 和 α_{O_2/N_2} 值均不受气体压差的影响,与压差的关系基本为直线,而文献 Zn-S-EPDM 膜的 P_{O_2} 在实验压差下也不受压差的影响, α_{O_2/N_2} 则有不同。这三种膜并不具有 $Co^{(II)}$ -S-EPDM 膜的 P_{O_2} 、 α_{O_2/N_2} 随气体压差降低而升高的现象,说明这种特殊的透过机制可能正是 Co^{II} 离子的引入所造成的。

将三图与图 2 相互比较后发现,三种膜的 P_{O_2} 都低于 $Co^{(II)}$ -S-EPDM 膜在 40℃ 水平,其次序为 $Co^{(II)}$ -S-EPDM > EPDM > Zn-S-EPDM > Na-S-EPDM。(当然,应当注意到文献值因实验条件不同造成的差异)。但总的说来,极性金属离子基团的离子键合或基团离子簇会使气体的透过性降低,故 Zn 和 Na 离聚体膜的 P_{O_2} 低于 EPDM 是可以理解的。而 $Co^{(II)}$ 离子的引入使其 P_{O_2} 高于 EPDM 和其它金属离聚体膜,这可能与其特殊的透氧机制有关。

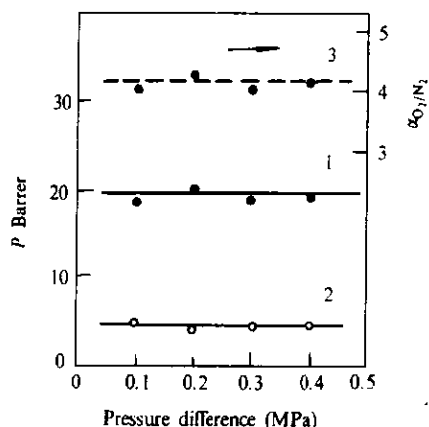


Fig.4 Effect of pressure difference on P_{O_2} (1), P_{N_2} (2) and α_{O_2/N_2} (3) for EPDM membrane at 40℃; vulcanized in S_2Cl_2 vapor at 40℃ for 30 min

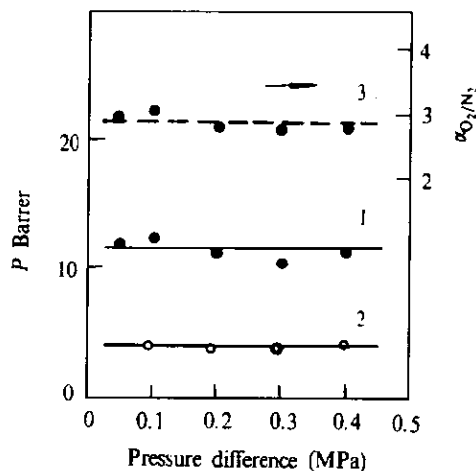


Fig.5 Effect of pressure difference on P_{O_2} (1), P_{N_2} (2) and α_{O_2/N_2} (3) for Na-S-EPDM membrane at 40℃

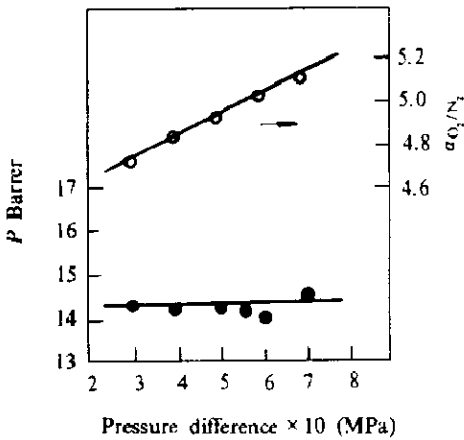


Fig. 6 Effect of pressure difference on P_{O_2} and α_{O_2/N_2} for Zn-S-EPDM membrane at 25°C (degree of sulfonation, 28 mmol/100 g, vulcanized for 30 min)^[15]

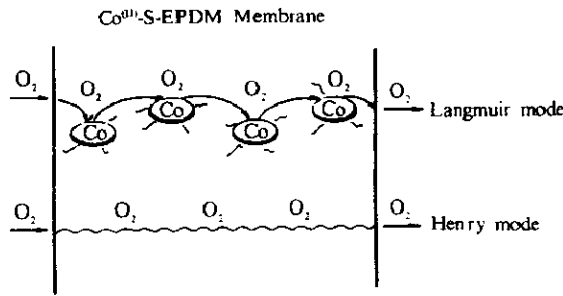


Fig. 7 Dual-mode transportation of molecular oxygen through $Co^{(II)}$ -S-EPDM membrane

2.4 钴离聚体膜的透氧机制

钴离聚体膜的 P_{O_2} 随压差降低而增大的特殊透氧行为与含有钴络合物的膜相似^[6-8]. 因此认为, 在 $Co^{(II)}$ -S-EPDM 离聚体中, 二价钴离子可能与磺酸基形成了一种高分子络合物, 钴离子的空轨道可与 O_2 进行可逆络合. 这样分子氧透过钴离聚体膜的途径除按照溶解扩散机制外, 还增加了与大分子钴络合物可逆结合的方式. 可以用双重吸附模型解释氧的输送机理^[6-9], 如图 7 所示.

图中, O_2 在一定压差下从高压侧透过膜到低压侧, 同时存在两种输送方式. 一是按照符合 Henry 定律吸附溶解以及对应于膜内 O_2 的浓度梯度进行扩散的输送方式. 氧的透过系数为膜对 O_2 的溶解度系数和扩散系数的乘积. 另一方式是按照符合 Langmuir 吸附式进行的. O_2 借助于与钴络合物的络合与解离, 实现对膜体另一途径的透过. 这一部分的氧透过系数与高压侧 O_2 压力成反比, 因此总的 P_{O_2} 随压差降低而升高. 双重吸附理论较早是由 Paul 等人^[16,17] 研究玻璃态高分子时提出的, 后被认为这种吸附是所有玻璃态高分子的普遍行为. EPDM 和钴离聚体膜经 DSC 测得的玻璃化转变温度分别为 $-54.6^{\circ}C$ 和 $-55.3^{\circ}C$, 在室温下为橡胶态, 因此可以认为钴离聚体膜的双重吸附行为可能正是钴离子对氧的吸附所引起的. 而且, 过渡金属在离聚体中可以形

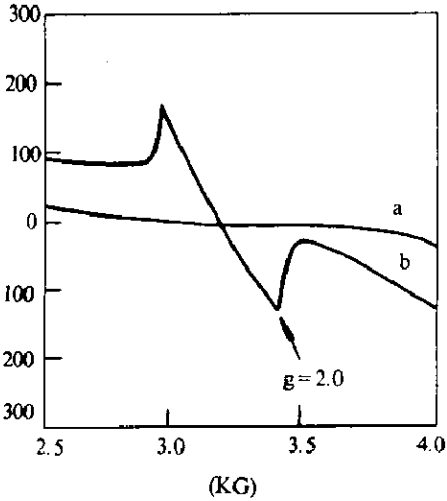


Fig. 8 Reversible ESR spectral change of $Co^{(II)}$ -S-EPDM in toluene-tetrahydrofuran (vol./vol. = 85/15) at 0°C : in N_2 (a); in air (b)

成络合物结构已被 Han^[18]近来的研究结果初步证实。

为了进一步证实钴离聚体膜对 O₂ 的吸附作用,则进行了电子自旋共振(ESR)研究。钴离聚体的甲苯—四氢呋喃溶液分别在脱氧(反复抽真空充 N₂)和与空气接触条件下,于 0℃ 测得的 ESR 谱如图 8 所示。可以看出,当与空气中的 O₂ 接触后(曲线 b),在 $g=2.0$ 附近出现了一个强信号,而充 N₂ 的情况下曲线 a 在这一区域则为一平线。文献[7]认为,这一波谱变化正是钴络合物与分子氧形成加成物所致。

REFERENCES

- 1 Koros W J, Fleming G K. *J Memb Sci*, 1993, 83: 1~80
- 2 Stern S A. *J Memb Sci*, 1994, 94: 1~65
- 3 Lin X, Chen J, Xu J. *J Memb Sci*, 1994, 90: 81~89
- 4 Berens A R, Hopfenberg H B. *J Memb Sci*, 1982, 10: 283~303
- 5 Zhang Ziyong (张子勇), Lin Shangan (林尚安). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1994, (4): 200~207
- 6 Nishide H, Ohyanagi M, Okada, et al. *Macromolecules*, 1986, 19: 494~496
- 7 Tsuchide E, Nishide H, Ohyanagi M, et al. *Macromolecules*, 1987, 20: 1907~1912
- 8 Nishide H, Kawakami H, Suzuki A, et al. *Macromolecules*, 1990, 23: 3714~3716
- 9 Yang J M, Hsiue G H. *J Memb Sci*, 1994 87: 233~244
- 10 Chen W J, Martin C R. *J Memb Sci*, 1994, 95: 51~61
- 11 Japanese Chem Soc, *Handbook of Preparative Inorganic Compounds*, Perking: Chem Industry Press, 1983, 1, 154~155
- 12 Stern S A, Sinclair T F, Gareis P J. *Mod Plast*, 1964, 42(2): 154~158
- 13 Nakagawa T. *Hyomen*, 1988, 26(7): 499~509
- 14 Kusuki Y, Nakagawa K. *Hyomen*, 1990, 28(12): 913~923
- 15 Chen Xuexin (陈学信), Liang Shaowen (梁少文), Lin Shangan (林尚安). *J Functional Polym(功能高分子)*, 1993, 6(2): 163~168
- 16 Paul D R, Koros W J. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1976, 14: 675~685
- 17 Koros W J, Paul D R, Rocha A A. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1976, 14: 687~702
- 18 Han K, Williams H L. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(7): 1845~1859

STUDIES ON OXYGEN ENRICHMENT PROPERTIES OF COBALT-NEUTRALIZED SULFO-EPDM IONOMER MEMBRANE

ZHANG Ziyong

(Department of Polymer Materials Science and Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510641)

LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Cobalt-neutralized sulfo-EPDM ($\text{Co}^{(\text{II})}$ -S-EPDM) ionomer has been synthesized by sulfonation and neutralization of EPDM. The oxygen permeability and O_2/N_2 permselectivity of $\text{Co}^{(\text{II})}$ -S-EPDM membrane were investigated. It was found that the membrane exhibited facilitated transport for molecular oxygen. This is suggested that a kind of polymer complexes was formed in the ionomer, which could bind molecular oxygen rapidly and reversibly through their other vacant coordination sites. The oxygen-binding evidence was given by ESR spectral change.

Key words Oxygen enrichment membrane, $\text{Co}^{(\text{II})}$ -neutralized sulfo-EPDM, Ionomer, Facilitated oxygen transport