

辐照三嵌段聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶共聚物 离子交换膜性能的研究

I. 季铵化、磺化试剂、反应温度对膜性能的影响*

梁 良 应圣康

(华东化工学院材料科学研究所, 上海, 邮政编码: 200237)

摘 要

本文分别研究了以氯磺酸、浓硫酸为磺化试剂及一碘甲烷、二碘甲烷为季铵化试剂所制备的辐照聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶离子交换膜的膜交换当量、吸水率、膜电位及膜电导率的性能。研究表明以氯磺酸为磺化试剂所制备的离子交换膜其离子交换当量比以浓硫酸为磺化试剂的要高。以一碘甲烷为季铵化试剂制备的离子交换膜其离子交换当量要比以二碘甲烷为季铵化试剂的要高, 但机械强度差。在相同条件下, 提高反应温度, 有利于膜的季铵化反应, 而不利膜的磺化反应。所制备的阴、阳离子交换膜膜交换当量、膜电导率、吸水率及膜电位四者的关系是膜交换当量高则膜电导率、含水率高, 而膜电位则下降。

关键词 聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶、辐照、离子交换膜、嵌镶膜、季铵化、磺化

嵌段法制备的离子交换膜极有可能获得性能优异的嵌镶离子交换膜^[1]。在制备嵌镶膜的过程中须经磺化、季铵化等化学反应, 磺化、季铵化试剂及反应时间、反应温度对膜性能有较大影响, 此外膜的各种性能之间又有相互关联^[2,3]。因而要获得性能优异的嵌镶膜, 须研究经磺化、季铵化等步所制备的阴、阳离子交换膜的性能及外界因素对其的影响。本文采用辐照聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物为膜基体, 分别以氯磺酸、浓硫酸为磺化试剂; 一碘甲烷、二碘甲烷为季铵化试剂, 研究了上述化学试剂及反应温度对膜性能的影响及不同离子交换膜性能之间的关系。

实 验 部 分

1. 聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物的合成及辐照见文献[4, 5]。嵌段共聚物的主要特征见表1。

* 1990年7月13日收到; 上海市青年科学基金资助项目。

2. 阳离子交换膜的制备

将辐照剂量为 10^5Gy 的三嵌段共聚物(厚约 $80\mu\text{m}$),置于 5% 氯磺酸氯仿溶液(或 1% Ag_2SO_4 浓硫酸溶液),在一定温度下反应到所需时间后,将膜浸入 THF 溶剂中(4 小时),以除去膜内残余酸液。之后转入 0.1mol/l NaOH 甲醇溶液,蒸馏水各浸泡 12 小时,最后转入 0.5mol/l NaCl 溶液中浸泡。

3. 阴离子交换膜的制备

将辐照剂量为 10^5Gy 的三嵌段共聚物膜(厚约 $80\mu\text{m}$),置于 20% 二碘甲烷氯仿溶液(或 20% 一碘甲烷氯仿溶液)中,搅拌,加热至所需温度后反应至一定时间,再将膜取出浸入丙酮溶剂中浸泡 4 小时,以除去膜内残余季铵化试剂,再将膜转入蒸馏水及 0.5mol/l NaCl 溶液中浸泡。

4. 嵌镶膜的制备

将辐照剂量为 10^5Gy , 厚度约为 $80\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物浸入 50% 二碘甲烷氯仿溶液中,在 30°C 恒温水浴中反应 15 小时后,将膜取出转入丙酮试剂中淋洗,再用氯仿溶剂淋洗。磺化反应是将季铵化反应后的膜浸入 5% 氯磺酸氯仿溶液中,在 30°C 下反应 15 分钟,之后膜分别用 0.1mol/L NaCl 的甲醇溶液中浸泡 12 小时, 0.1mol/l NaOH 溶液浸泡 24 小时,再转入 0.5mol/l KCl 溶液中。

表 1 聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物基本特征

	PS	PSB	PSBP
特性粘数 (ml/g) ^[a]	44.25	60.89	295.53
理论分子量($\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$)	3.0	3.0	3.0
玻璃化温度($^\circ\text{C}$) ^[b]	—	—	-35, 132
断裂应力 (mol/l/mm^2) ^[b]	—	—	22.92
断裂应变(%) ^[b]	—	—	11.25
分解活化能 (kcal/mol) ^[b]	—	—	50.0

注: [a]: 在 25°C , 氯仿溶剂中测定; [b]: 辐照后性能; PS、PSB、PSBP 分别代表聚苯乙烯, 聚苯乙烯-丁二烯, 聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶。

5. 离子交换膜性能测试

(1) 膜吸水率的测试: 将所测膜在蒸馏水中充分平衡, 然后从溶液中取出, 用干燥的滤纸揩去膜表面的附着水。称重后, 将膜放入约 100°C 的烘箱中干燥数小时至恒重, 从干燥前后的重量变化可求出吸水率。

(2) 膜电位测试: 膜电位测试是在膜电位池中进行的。将待测膜浸泡于 0.15mol/l KCl 溶液中 24 小时后, 夹入膜电池中, 两端池的浓度分别为 0.1mol/l 、 0.2mol/l KCl, 测温为 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。KCl 溶液从高位槽中以 1.7L/H 流速不断进入池内, 以保持两端的浓度不变及消除膜表面的浓差极化。挑选两支性能基本一致的甘汞电极 (SCE), 分别插入两池中, 以构成一可逆浓差电极, 则从 UJ36 型 DS 电位差仪(上海电工仪表厂)测出的电位就是膜电位。

(3) 膜电导测定: 将待测膜浸泡于 0.1mol/l NaCl 溶液中 24 小时后, 夹入膜电导池中的两铂金片之间, 两端池分别从高位槽中通入 0.1mol/l NaCl 溶液, 流速为 1.7L/H , 测温 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 电极两端连接 ZL-2 型自动原件测量仪(上海沪光仪表厂), 试测频率 1000Hz , 膜电导率可用下式计算:

$$\sigma = \frac{l}{(R_1 - R_0)A}$$

上式中 σ 为膜电导率, l 为膜厚度, A 为膜测试面积, R_1 、 R_0 分别为溶液与膜的电阻、溶液电阻。

(4) 离子交换当量测定: 将钠型膜浸入 1mol/l HCl 中浸泡、搅拌数小时后, 倾出溶液, 再加入 1mol/l HCl 溶液, 进行同样操作, 收集几次的洗液。用 Na^+ 选择电极在 ZL-2 型自动电位滴定仪(上海雷磁仪表厂)上定量测出溶液中 Na^+ 离子电位, 由此求出 Na^+ 离子浓度及换算成阳离子交换当量。阴离子交换当量的测试是将待测膜用 1mol/l NaCl 溶液浸换数次, 放置一天, 使膜完全转成 Cl 型, 然后用蒸馏水洗涤, 排出由于膜内的道南吸附的 NaCl , 加入 1mol/l Na_2SO_4 使之完全浸泡膜, 搅拌放置数小时后, 倾出溶液, 再加入 Na_2SO_4 溶液, 进行同样的操作, 收集几次的洗液, 用 Cl^- 离子选择电极在 ZL-2 型自动电位滴定仪上定量测定溶液中的电位, 再据此求 Cl^- 离子浓度及换算成阴离子交换当量。

结果与讨论

1. 磺化试剂对离子交换膜性能的影响

图 1 是分别以氯磺酸、浓硫酸为磺化试剂, 磺化反应时间与膜的离子交换当量之间的关系。可以看到以氯磺酸为磺化试剂反应所得膜的交换当量较以浓硫酸为磺化试剂为大。Roth^[6,7] 曾研究了聚苯乙烯在各种磺化试剂、温度、反应时间下的磺化过程。研究表明在上述磺化过程中, 聚苯乙烯中有砜键形成, 而这种砜键的形成, 相当于交联网络, 同

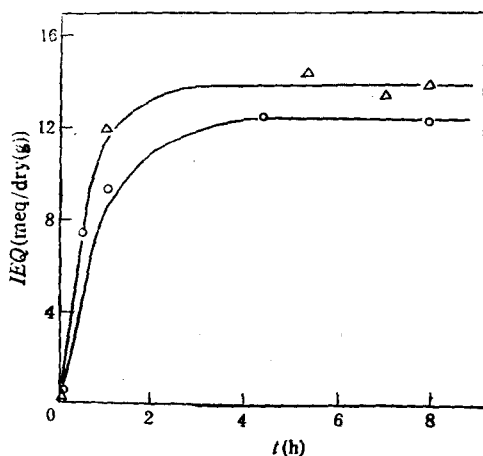


图 1 膜交换当量与反应时间的关系

—“Δ”— 5% 氯磺酸氯仿溶液; —“○”— 1% Ag_2SO_4 浓硫酸溶液; 20°C 。

时在分子间及分子内均可形成交联。其效果都使聚苯乙烯区域固定。然而不同的磺化试剂的磺化效果是不一样的。以浓硫酸为磺化试剂时,随反应时间的进行,反应体系中的水量逐渐增多,实际上是一可逆反应^[3]。而以氯磺酸为磺化试剂时,生成的 HCl 并不影响苯磺酸的生成。故在相同温度下,氯磺酸为磺化试剂得到的离子交换膜的交换当量为高。

图 2、3、4 分别是不同磺化试剂、反应时间与离子交换膜吸水率、膜电位、膜电导率的关系。从图中可以看到反应达 2 小时后,膜的各项性能均达到一个恒定值。

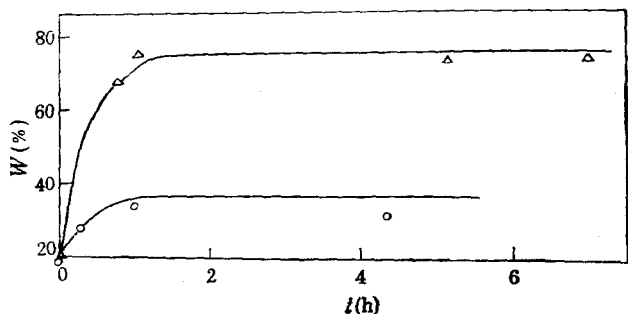


图 2 膜吸水率与反应时间的关系其它说明同图 1。

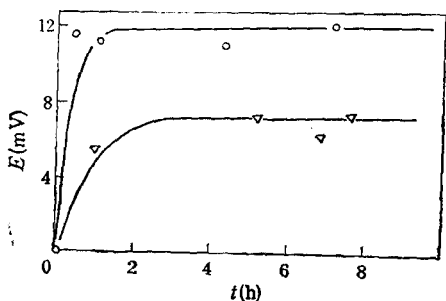


图 3 膜电位与反应时间的关系其它说明同图 1。

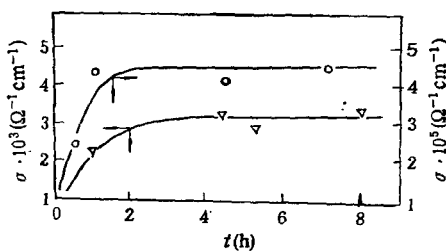


图 4 膜电导与反应时间的关系其它说明同图 1。

膜交换当量、含水率、膜电位及膜电导率四者的关系是交换当量大,则膜吸水率、膜电导率高,但膜电位低。离子交换当量高的膜,由于活性基团的亲水性,相应地吸水率高。膜的导电性,依赖于膜内的相对离子以及由道南吸附而渗入膜内的离子,在 1-1 型电解质溶液中,阳离子交换膜的比电导可用下式来表示^[9]:

$$\sigma = 10^{-3}[\lambda_+ C_+ + \lambda_- (\bar{C}_- + \bar{C}_R)]$$

上式中 λ_+ 、 λ_- 为膜内各离子的当量电导, $\bar{C}_-$ 、 $\bar{C}_+$ 为膜内离子浓度, $\bar{C}_R$ 为道南平衡浓度。从上式可以看到,随膜内固定离子的增高,比电导增大。又当膜的交换当量大时,由于膜吸水率提高,使膜的孔径变大,结果导致电解质溶液容易进入膜内,则降低了膜电位。

2. 季铵化试剂对离子交换膜性能的影响

分别用 CH_3I 、 CH_2I_2 为季铵化试剂对辐照聚苯乙烯-丁二烯-4 乙烯基吡啶共聚物膜进行反应时,实验表明前者的离子交换当量及吸水率均比后者高(见图 5、6)。

可以认为当用 CH_3I 为季铵化试剂时, 由于在聚 4-乙烯基吡啶区域中未形成交联,

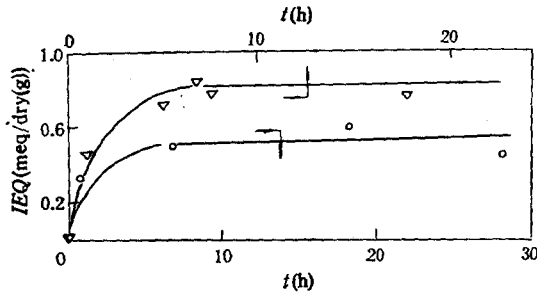


图 5 膜交换当量与反应时间的关系
—“△”— 20% 一碘甲烷氯仿溶液;
—“○”— 20% 二碘甲烷氯仿溶液;
20℃.

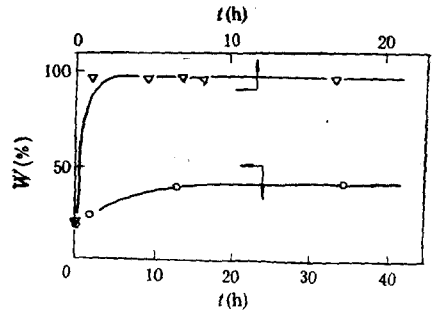


图 6 膜吸水率与反应时间的关系其它说明同图 5

而用 CH_2I_2 为季铵化试剂时, 可在聚 4-乙烯基吡啶区域中形成局部交联^[10], 故前者的吸水率高于后者。然而由于交联的形成, 阻碍了二碘甲烷与 4-乙烯基吡啶的反应, 因而离子交换当量也较低。同时发现以 CH_3I 为季铵化试剂, 膜的吸水率较大, 机械强度极低, 故难以测得膜电导及膜电位。而以二碘甲烷为季铵化试剂时, 因在聚 4-乙烯基吡啶区域形成交联的缘故, 膜具有较好的强度, 测得的膜电导率、膜电位随季铵化反应时间变化的关系见图 7、8。

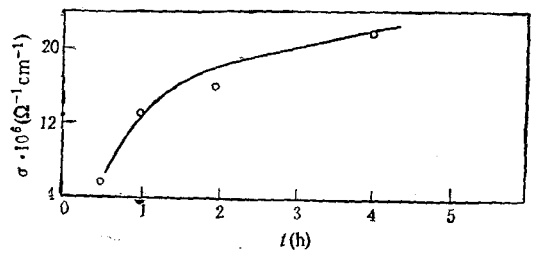


图 7 膜电导率与反应时间的关系
20% 二碘甲烷氯仿溶液, 20℃.

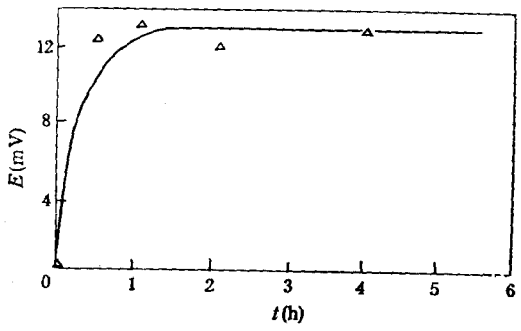


图 8 膜电位与反应时间的关系
其它说明同图 7.

阴离子交换膜的膜电导率、膜电位, 膜吸水率及膜交换当量四者的关系也如同阳离子

交换膜一样,即膜交换当量大,则膜电导率、吸水率大,而膜电位则下降。

3. 磺化反应温度对膜交换当量的影响

图 9 是膜在 5% 氯磺酸氯仿溶液中;分别在 40℃、50℃ 反应温度下进行磺化反应,反应时间与膜交换当量的关系。从图中可以看到在磺化反应时间相同的条件下,反应温度高,则膜交换当量低。一般而言,低温有利于放热反应,从磺化反应的解离能来看该反应为放热反应。故温度降低,膜的交换当量提高。

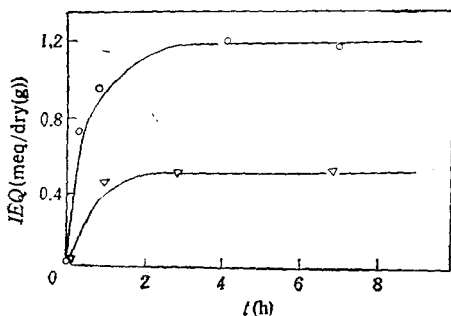


图 9 反应温度对膜离子交换当量的影响

—“○”— 40℃; —“△”— 50℃; 5% 氯磺酸氯仿溶液。

4. 季铵化反应温度对膜交换当量的影响

图 10 是膜在 20% 二碘甲烷氯仿溶液中,季铵化反应时间与膜交换当量的关系(反应温度为 40、50℃)。从图中可以看到在季铵化反应时间相同的条件下,反应温度高则膜的交换当量高。上述季铵化反应为吸热反应,故提高温度不利于反应物的生成,而降低季铵化反应温度,膜的交换当量提高。对相同反应温度下的磺化、季铵化反应,阳离子交换当量可达 1.2meq/干膜,而阴离子交换当量则为 1.0meq/干膜。即阳离子交换当量要比阴离子交换当量大,通过调节磺化、季铵化反应温度,也可达到嵌镶膜中阴、阳离子交换当量相等的要求。

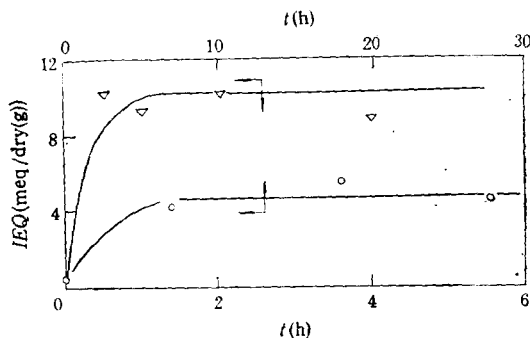


图 10 反应温度对膜交换当量的影响

—“△”— 40℃; —“○”— 20℃; 20% 二碘甲烷氯仿溶液。

参 考 文 献

- [1] 宫木義行、藤本輝雄, 膜, 1983, 3(4), 212.
- [2] Ishizu. K, Inagaki. K and Fujimoto. T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 1099.
- [3] Kawabe. H and Yanagita. M., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1969, 42, 1029.
- [4] 梁良、应圣康, 高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989, 1178.
- [5] 梁良、应圣康, 高分子学术论文报告会预印集, 成都, 1989, 1176.
- [6] Roth. H. H., *Ind. Eng. Chem.*, 1954, 46, 2435.
- [7] Roth. H. H., *Ind. Eng. Chem.*, 1957, 49, 1821.
- [8] 天津大学、华东石油学院编, “有机化学”, 人民教育出版社, 北京, 图1版, 1978, 79.
- [9] Maneck. G and Bonhoeffer. K. F., *Z. Elektrochem.*, 1951, 54, 475.
- [10] Gredali. L, Chiolle. A and Parrini. P., *Die. Makro. Chem.*, 1972, 154, 201.

PROPERTIES OF ION-EXCHANGE MEMBRANE FROM IRRADIATED POLY (STYRENEBUTADIENE-4-VINYLPYRIDINE) TRIBLOCK COPOLYMER

I. EFFECT OF AMINATING, SULFONATING AGENTS AND REACTION TEMPERATURE ON PROPERTIES OF ION EXCHANGE MEMBRANE

LIANG Liang and YING Shengkang

(Institute of Materials Science & Engineering, East China University of Chemical Technology,
Shanghai, Post code: 200237)

ABSTRACT

In this paper, the properties of ion-exchange membrane prepared by irradiating poly(styrene-butadiene-4-vinylpyridine) triblock copolymer, with different sulfonating agents and quaternizing agents were investigated. The results showed that the ion-exchange capacity of membrane sulfonated by chlorosulfonic acid is higher than that of membrane sulfonated by sulfonic acid. Although the ion-exchange capacity of membrane quaternized by methyl iodide is higher than that of membrane quaternized by methylene diiodide, mechanical properties of the former are too poor to form membranes. The ion-exchange membrane with higher ion-exchange capacity will result in lower concentration membrane potential, higher membrane conductivity and water content.

Key words Poly(styrene-butadiene-4-vinylpyridine), Irradiation, amination, Sulfonation, Ion-exchange membrane, Charge-mosaic membrane