

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

II. 共聚物膜的基本性能及分离实验*

梁 良 金咪花 万雨南 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

本文研究了以辐照聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物为膜基体所制成的嵌镶离子交换膜的基本性能。研究表明所制备的嵌镶膜在两端浓度分别为 0.1 及 0.001 mol/L KCl 中的水渗析系数及电解质渗析系数分别是 $2.40 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^2 \cdot \text{min}$ 及 $2.10 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。用所制备的嵌镶离子交换膜测试了牛血清白蛋白 ($M_r = 67,000$) 与 KCl 混合溶液, 蔗糖 ($M_r = 343$) 与 KCl 混合溶液的膜分离效果。实验表明对上述两种非电解质均不能通过膜, 而电解质 KCl 则可以。上述两种混合溶液中 KCl 渗透系数分别为 J_{KCl} (牛血清白蛋白) $= 1.08 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ 及 J_{KCl} (蔗糖) $= 1.10 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。

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

嵌镶膜是由阴离子交换单元及阳离子交换单元并联交替排列的离子交换膜。Sollner 曾预言这种模型化合物及其在生物科学研究应用的可能性^[1]。近年来的研究表明嵌镶膜具有脱盐、分离生化物质、食品添加剂等功能^[2,3]。嵌镶膜可望用于压渗析之中, 而压渗析就脱盐而言具有超过电渗析及反渗透的能力^[4]。以聚异戊二烯-苯乙烯-异戊二烯-4-乙烯基苯-2-甲胺基-异戊二烯五嵌段共聚物为基体的嵌镶离子交换膜已获得优良性能, 其主要性能之一电解质渗透系数已达 $10^{-3} \text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ ^[5]。但是五嵌段共聚物一般要在高真空体系中合成, 条件苛刻、操作复杂, 极大地限制了这一方法的应用。再则上述单体合成的五段段共聚物, 在辐照的作用下将发生破坏^[6], 而用化学交联方法, 聚合物交联不完全, 其强度及耐化学试剂性能都受到很大影响^[7]。本文则以聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物为膜基体, 经辐照、化学改性等步制备了嵌镶离子交换膜, 并对嵌镶膜的性能进行了研究。上述三嵌段共聚物用阴离子顺序加料法在小瓶中即可合成, 制备简易。因聚合物在辐照下不会产生破坏。采用辐照方法使聚合物大部分交联后, 聚合物具有良好的力学性能及耐化学试剂性能。这些优点都使得该法具有良好的应用前景。

* 1990年7月23日收到;上海市青年科学基金资助项目。

实 验 部 分

1. 聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶三嵌段共聚物的合成及辐照见文献[8,9]。嵌膜的制备、膜的电导率、膜电位及交换当量测定同文献[10]。嵌膜的基本特征见表1。

2. 电解质迁移量的测定: 电解质通过膜的迁移量是在图1的装置中进行的。池两端分别注入浓度为 C_1 及 C_2 的电解质溶液, 若 $C_1 > C_2$, 则在渗析池中夹入离子交换膜后, 电解质将在浓差化学位的推动下向浓度低的一端迁移, 电解质浓度的变化则可通过电解质电阻的变化得知。电解质电阻的变化用 ZL-2 型自动原件测量仪测定(上海沪光仪表厂)。从不同时刻电解质迁移量与时间的关系图中, 可以求出膜的电解质迁移系数。

3. 水迁移量的测定: 水迁移量的测定是在图2的装置中进行的。将膜夹入池中, 两端注入 C_1 、 C_2 浓度的电解质溶液后, 水将在膜两侧水的化学位差的推动下而发生迁移。水迁移方向及水的迁移量可从池两端的毛细管中读出, 从不同时刻水迁移量与时间的关系图中, 可求出膜的水迁移系数。

4. 非电解质与电解质混合溶液的分离实验: 分离实验是在图1的装置中测定的。池一端注入浓度为 C_1 及 C_2 的电解质与非电解质混合溶液, 另一端注入蒸馏水。在池内夹入膜后, 电解质及非电解质将在浓差化学位的推动下向浓度低的一侧迁移。电解质浓度的变化可通过溶液电阻的变化得知, 电阻的变化用 ZL-2 型自动原件测量仪测定, 非电解质的浓度变化则可用紫外分光光度计来测定^[11]。从不同时刻电解质和非电解质迁移量与时间的关系图中, 可求出膜的电解质与非电解质迁移系数。

表1 辐照嵌段嵌膜的基本性能

膜基体	聚苯乙烯-丁二烯-4-乙烯基吡啶
交联区域	聚丁二烯
离子交换基团	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{CH}_2\text{Cl}$
阳离子交换当量	1.0 meq/g 干膜
阴离子交换当量	1.2 meq/g 干膜
厚度	80 μm

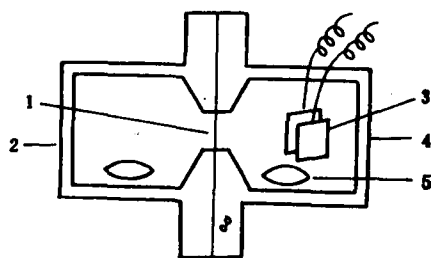


图1 膜渗析池示意图

1: 膜 2, 4: 左右油体; 3: 铂金片; 5: 搅拌子。

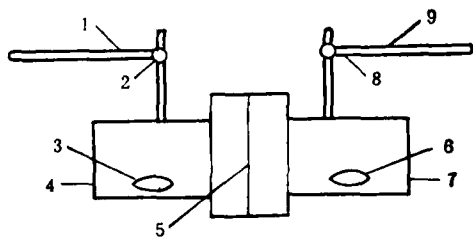


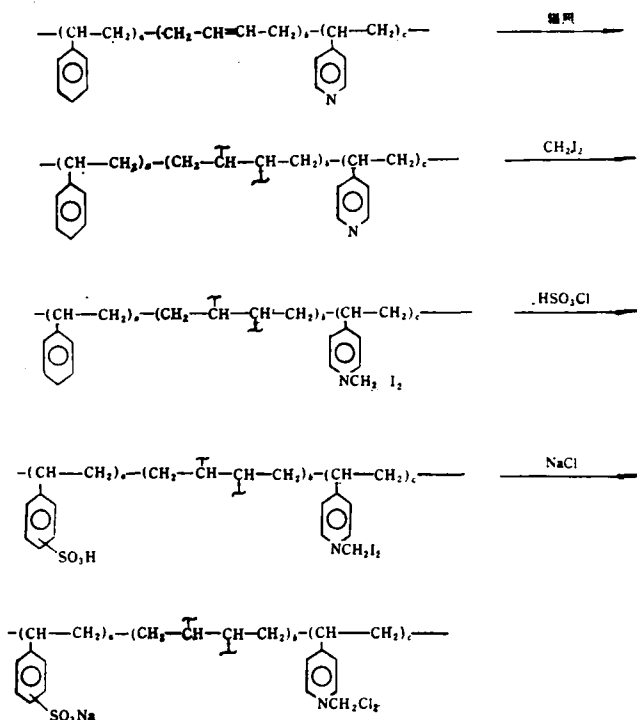
图2 水迁移量测定池

1, 9 左、右毛细管; 2, 8: 三通考克; 4, 7: 左右油体; 3, 6: 搅拌子; 5: 膜

结 果 与 讨 论

1. 嵌镶膜的制备

嵌镶膜的制备过程可用下式来表示^[12]:



上式仅示意地说明了辐照对聚丁二烯部分的影响,辐照对双键的影响一方面使双键打开形成自由基,同时所形成的自由基可进一步与氢原子或其它自由基偶合形成交联。辐照也可使聚苯乙烯、聚 4-乙烯基吡啶区域形成部分交联。此外用二碘甲烷为季铵化试剂时,在聚 4-乙烯基吡啶区域可形成微量交联^[13]。这些因素都有利于稳定阳离子、阴离子区域。

2. 不同离子交换膜的 FTIR 谱图

图 3 是季铵化、磺化后形成的阴、阳离子交换膜及先季铵化,后磺化形成的嵌镶离子交换膜的 FTIR 谱图。从 FTIR 谱图中可以看出各类离子交换基团的存在。磺化后的离子交换膜在 1040cm^{-1} 处有一 SO_3H 基团特征吸收峰而季铵化后的离子交换膜在 1630cm^{-1} 处有季铵盐的特征吸收峰^[14]。嵌镶膜在上述波数均有吸峰存在。表明在嵌镶膜中既有磺酸基团也有季铵盐基团。

3. 嵌镶膜的膜电导率与膜电位

季铵化反应后,再磺化反应的离子交换膜的膜电位与膜电导率与磺化时间的关系见图 4。

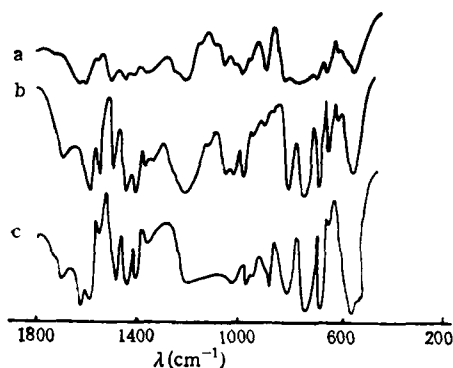


图3 不同离子交换膜的 FTIR 谱图

a: 阴离子交换膜; b: 阳离子交换膜;
c: 嵌镶离子交换膜

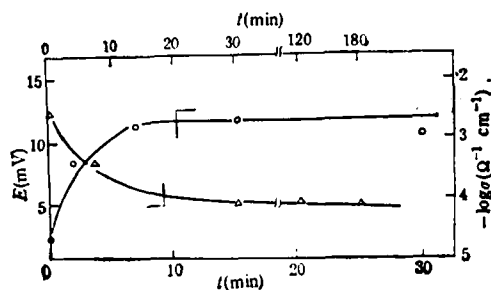


图4 离子交换膜膜电位、膜电导率与磺化反应时间的关系

季铵化反应: 50% 二碘甲烷氯仿溶液, 30℃, 15 小时。

磺化反应: 5% 氯磺酸氯仿溶液, 30℃, 15 分

从图中可以看到随磺化反应时间增加,膜电位下降,这是嵌镶离子交换膜的特征。其原因在于浓差膜电位与膜内阴离子或阳离子迁移数有关。当膜内兼有阴、阳离子交换基团时,其离子迁移数归一化原团均要下降,故此时膜电位则下降。从图中还可以看出嵌镶膜的膜电导率则由未磺化时的电导率值 $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 上升至 $4 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。磺化的效果使得膜的离子交换当量提高,故膜的电导率上升。

4. 不同离子交换膜的水迁移量对比

图5是不同离子交换膜在相同条件下的水迁移量与渗析时间的关系。表2则是从图中直线斜率所求不同离子交换膜的水迁移系数。从表中系数可知嵌镶膜的水迁移系数是均一阴、阳离子交换膜水迁移系数的 $1/10$ 。这与文献报道值基本一致^[13]。水迁移系数的大小可间接反映盐渗析的多少。水的迁移是由于两种因素引起的,第一种因素是由于水的化学位差所至;第二种因素是由于电解质在透过时,由于和水的相互作用,带动水向着和水的化学位差反方向迁移所至。如果第一种因素影响较大,则水的迁移量较大,而当第二种因素影响较大时,则水的迁移量就下降。故可以认为嵌镶膜的水迁移量较低这一事实是膜对电解质的迁移远较均一离子交换膜为大这一因素所造成。

表2 不同离子交换膜的水迁移量

膜类型	阳膜	阴膜	嵌镶膜
水迁移系数*	1.86×10^{-4}	1.18×10^{-4}	2.40×10^{-5}

* 水迁移系数单位为 $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$

5. 不同离子交换膜电解质迁移量对比

图6是不同离子交换膜在相同的渗析条件下的浓差渗析结果。显而易见,嵌镶膜透过电解质与时间的变化关系远大于均一的阴离子、阳离子交换膜。不同离子交换膜的氯化钾迁移系数见表3。

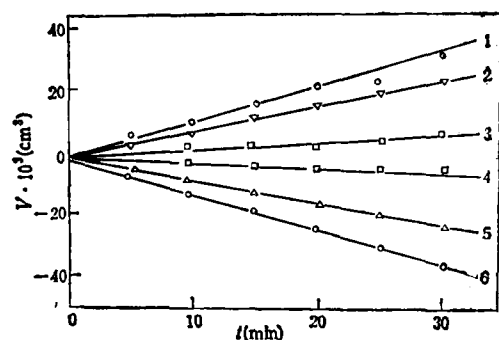


图5 不同离子交换膜的水迁移量对比

1、6: 阳离子交换膜池两端体积变化;

2、5: 阴离子交换膜池两端体积变化;

3、4: 嵌镶离子交换膜池两端体积变化;

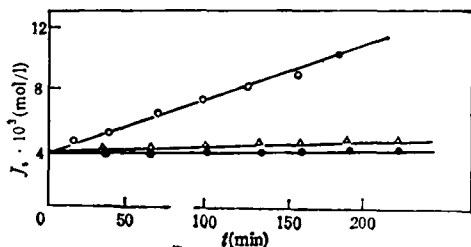
池两端浓度分别为 10^{-1}NKCl 及 10^{-3}NKCl , 20°C 

图6 不同离子交换膜电解质迁移量对比

—○— 嵌镶膜;

—△— 阳离子交换膜;

—●— 阴离子交换膜; 20°C

表3 不同离子交换膜的电解质迁移系数

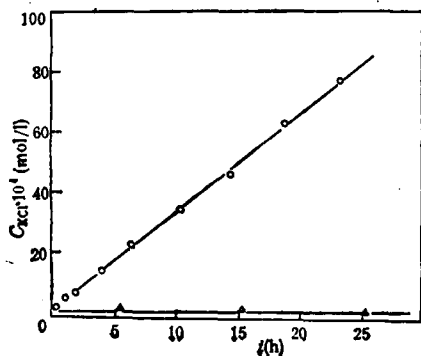
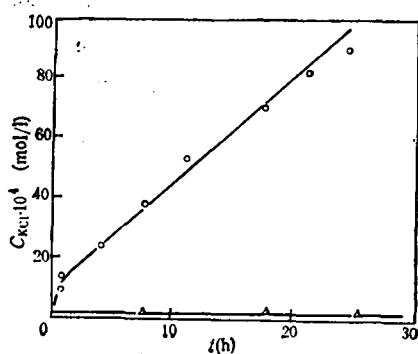
膜 类 型	阳 膜	阴 膜	嵌 镶 膜
电解质迁移系数*	7.81×10^{-10}	$.78 \times 10^{-10}$	2.10×10^{-8}

* 单位为 $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$

嵌镶膜电解质迁移系数较大的原因是由于在膜内存在环电流所造成。在嵌镶膜中因电解质溶液中的阴、阳离子可按各自不同的通道沿着电解质浓差的方向迁移,而形成了环电流,环电流的存在又加大了电解质的迁移量^[2]。水迁移量与电解质迁移量对比说明,嵌镶膜的分离机理与均一阴、阳离子交换膜完全不同。

6. 嵌镶膜的渗析分离实验

图7是嵌镶膜分离牛血清白蛋白 ($M_n = 67,000$) 与 KCl 混合溶液的实验结果。池的一端为 0.1mol/l KCl 和 $0.1\text{g}/100\text{ml}$ 牛血清白蛋白混合溶液,另一端为蒸馏水。

图7 牛血清白蛋白与 KCl 混合溶液的渗析实验—○—: KCl ; —△—: 牛血清白蛋白;池两端分别为 0.1NKCl 与 $0.1\text{g}/100\text{ml}$ 牛血清白蛋白混合溶液及蒸馏水, 20°C 图8 蔗糖与 KCl 混合溶液的渗析实验—○—: KCl ; —△—: 蔗糖;池两端分别为 0.1mol/LKCl 与 0.1mol/l 蔗糖混合溶液,另一端为蒸馏水; 20°C

从图中可知嵌镶膜对非电解质牛血清白蛋白基本不透过,而对 KCl 却可透过。从图中直线斜率可求得渗透系数 $J_{\text{KCl}} = 1.07 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。图 8 则是嵌镶膜对蔗糖 ($M_r = 342$) 与 KCl 混合溶液的渗析实验结果。池一端为 0.1 mol/l 蔗糖与 0.1 mol/l KCl 混合溶液,另一端为蒸馏水。实验得到 $J_{\text{KCl}} = 1.10 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$, 而蔗糖不透过。表明所制备的嵌镶膜对高分子量的非电解质及低分子量非电解质的电解质溶液均具有良好的分离效果。电解质渗析系数也和同类离子交换膜指标接近^[7]。但本文所制备的嵌镶膜具有制备简便,强度及耐化学试剂性能好等特点,使得其有较好的工业应用前景。

参 考 文 献

- [1] Sollner, K., *Biochem. Z.*, **1932**, 244, 370.
- [2] 宫木義行、藤本輝雄,膜,1983,3(4),212.
- [3] 梁良、李明、应圣康,膜科学与技术,1990,10(4),30.
- [4] 李国庆,海水淡化,1978,2,39.
- [5] Hirahara, K., Takahashi, S., Iwata, M. and Fujimoto, T., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1986**, 25, 305.
- [6] Miller, A. A., Lawton, E. J. and Balwit, J. S., *J. Polym. Sci.*, **1954**, 14, 503.
- [7] Miyaki, Y., Nagamatsu, H., Iwata, M., Ohkoshi, K., Se, K. and Fujimoto, T., *Macromolecules.*, **1984**, 17, 2231.
- [8] 梁良、应圣康,高分子学术论文报告会预印集,成都,1989,1178
- [9] 梁良、应圣康,高分子学术论文报告会预印集,成都,1989,1176.
- [10] 梁良、应圣康,高分子学报,1991,(6), 711
- [11] 蔡武斌,“生物物质常用化学分析法”,科学出版社,第1版,北京,1982,15,102.
- [12] Liang Liang and Ying Shengkang, *ACS. Polym. Chem., Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1989**, 61, 694.
- [13] Credali, L., Chiolle, A. and Parrini, P., *Die. Makro. Chem.*, **1972**, 154, 201.
- [14] Ishizu, K., Bessho, K., Fukutomi, T. and Kakurai, T., *Macromolecules.*, **1983**, 16, 13.
- [15] Tasaka, M., Okano, T. and Fujimoto, T., *J. Phy. Chem.*, **1969**, 78(10), 3181.

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

II. PREPARATION OF CHARGE-MOSAIC MEMBRANE AND DIALYSIS TEST

LIANG Liang, JIN Mihua, WAN Yulan, YING Shengkang

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

ABSTRACT

In present paper, the properties of charge-mosaic membrane prepared from irradiated poly(styrene-butadiene-4-vinylpyridine) triblock copolymer were investigated. The results showed that the fluxes of water and electrolyte through the membrane are $2.40 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$, and $2.10 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ respectively when the concentrations of KCl are 0.1 mol/l and 10^{-3} mol/l on the two sides of membrane. Experimental results of separation showed that charge-mosaic membrane has better dialysis properties for permeation to salt but not to high molecular weight or low molecular weight non-electrolytes. For mixed solution of KCl and protein, KCl and sucrose, the fluxes of KCl are $1.07 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ and $1.10 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ respectively.

Key words Membrane, ion-exchange membrane, Charge-mosaic membrane, Poly(styrene-butadiene-4-vinylpyridine), Irradiation, desalination