

预辐照聚全氟乙丙烯(F46)气相接枝4-乙烯基吡啶制备弱碱性阴离子交换膜

钱 军 许志立

(中国科学院 上海原子核研究所)

摘要 研究了电子预辐照 F46(聚全氟乙丙烯)薄膜同 4-乙烯基吡啶(4 VP)饱和蒸汽的接枝共聚。在气相接枝反应器内, 4-乙烯基吡啶处于蒸发冷凝循环中。F46-4 VP 接枝物经后处理可制得弱碱型阴离子交换膜。

研究结果表明: F46-4 VP 接枝过程与 F46-St 接枝过程颇为相似, 初期接枝缓慢, 其后接枝速率迅速增长, 最后接枝率趋于稳定不变。(2)接枝膜的伸长率与相应的接枝率呈正比关系。(3)由本法制得的阴离子交换膜具有较好的物理、化学性能。(4)有回流单体的气相接枝法是一种有效的接枝共聚方法。

关键词: 聚全氟乙丙烯(F46); 气相接枝; F46-4-乙烯基吡啶型阴离子交换膜。

前 言

用辐射接枝法研制耐腐蚀、抗氧化的优质 F46 强酸性磺酸型阳离子交换膜、强碱性季胺型阴离子交换膜^[1,2]和弱酸性羧酸型阳离子交换膜^[3]均已有报道。本工作是研究预辐照聚全氟乙丙烯薄膜与 4-乙烯基吡啶的气相接枝共聚, 从而研制了性能优良的弱碱性吡啶型阴离子交换膜。

Chapiro 等曾将聚四氟乙烯(F4)薄膜用特殊方法辐照先后与丙烯酸(AA)和 4-乙烯基吡啶(4 VP)进行液相接枝制备了 F4 特种选择性透过膜^[4~6]。但迄今尚未见有 F46-乙烯基吡啶辐射接枝共聚的报道, 也未见有采用气相接枝乙烯基吡啶的研究。

本文着重介绍并讨论预辐照 F46 薄膜与 4-乙烯基吡啶气相接枝共聚的接枝转化过程; 选用较佳接枝条件制备的 F46 弱碱性吡啶型阴离子交换膜具有优良的物理、化学性能。

实 验

1. 材料

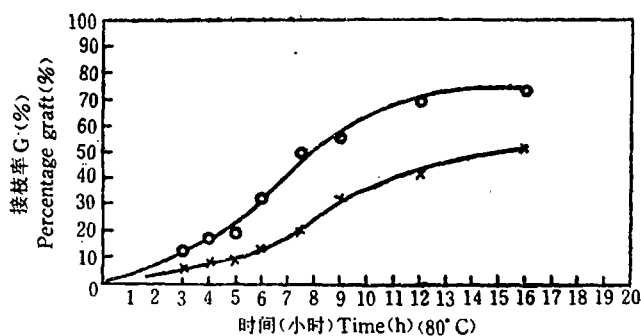
聚全氟乙丙烯(F46)薄膜: 由济南化工厂供 F46 粒料经上海市塑料研究所吹制成膜(厚 0.18 mm)。4-乙烯基吡啶(4 VP)单体: 德国 MERCK-Schuchardt 公司制(含 0.1%叔丁基邻苯二酚阻聚剂)。

2. 辐照

F46 薄膜在氮气保护下用快速电子辐照(范德格拉夫静电加速器, 1.5 MeV、100 μ A)达 5×10^5 rad 及 1×10^6 rad(指接受剂量), 剂量率均为 2.2×10^5 rad/min。

3. 接枝反应

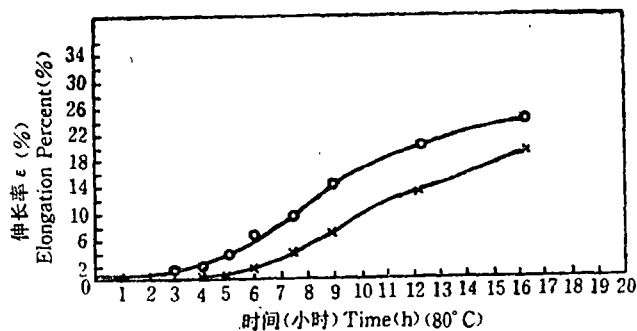
将预辐照 F46 薄膜称重后放入“有回流单体的气相接枝反应器”^[12]中, 在 80℃下进行接枝反应。定时取出接枝膜经称重求得接枝率(g)和量度尺寸变化求得膜伸长率(ϵ), 然后将膜放入 2 mol/L HCl 中处理成 Cl 型阴离子交换膜。



(x) 5×10^5 rad, (o) 1×10^6 rad

图 1 F46-4 VP 接枝率与接枝时间的关系

Fig. 1 Relationship between percentage graft and grafting times on F46-4 VP.



(x) 5×10^5 rad, (o) 1×10^6 rad

图 2 F46-4 VP 伸长率与接枝时间的关系

Fig. 2 Relationship between elongation Percent and grafting times on F46-4 VP.

电导率仅为 10^{-6} 至 $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 左右; 在反应 9 小时之后, 膜电导率才随着接枝率的增加而迅速提高(从 $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 增至 $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$); 当反应超过 12 小时, 膜电导率才逐渐趋近最高值(接近 $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), 从而获得整体接枝。

对上述所描绘的整个接枝转化过程作如下解释: 由于 F46 基膜不能被单体预溶胀, 因而在初始接枝阶段, 4 VP 单体只能在 F46 膜的表层产生接枝, 接枝速率极低; 但当膜表层获得接枝后, 单体便能溶胀膜表层并使单体扩散深入较里层继续接枝, 此时膜的接枝率和伸长率也就逐渐增大; 随着接枝反应逐层推进便导致了接枝反应的加快, 直至接枝反应推进到膜的整体, 接枝率和伸长率也就增达最高值而渐趋平缓。

值得注意的是, 上述观点与对 F46-st-DVB 的接枝过程的解释^[1,2]以及 Dobo' 等学者对 F4-st 接枝过程^[7]所作的描绘是相同的。由此可以认为: 对于那些不能被接枝单体预溶胀的基材(如 F4、F46 等)的接枝过程, 用“由表及里, 逐层推进接枝”的形象化描绘来阐述是较为确切和合理的。

图 4 表示接枝率与膜伸长率和膜交换容量的关系, 供制膜工艺参考。

制备优质的 F46 吡啶型阴离子交换膜, 先应获得 F46-4 VP 整体接枝膜。由上可知, 将经过

4. 性能测试

测定经处理转型后的试样的电导率(λ)和膜交换容量(I·E·C)。

结果和讨论

1. F₄₆-4 VP 的气相接枝转化过程

选择 5×10^5 rad 和 1×10^6 rad 较低剂量进行 F46 薄膜的预辐照, 采用接近 F46 玻璃化温度(T_g)80°C 为接枝反应温度。为比较不同剂量辐照的影响, 将经过 5×10^5 rad 和 1×10^6 rad 辐照的 F46 基膜放在同一只反应器中进行各项接枝试验。

图 1 表示 F46 薄膜与 4-乙烯基吡啶经不同时间接枝后的接枝率变化情况; 图 2 是 F46-4VP 接枝膜伸长率变化与接枝时间的关系。

从图 1、2 可见, F46-4VP 的接枝转化有一个先缓慢再加速, 最后逐趋平缓的过程。初始阶段(反应 6 小时之内)接枝缓慢, 此时膜的接枝率、伸长率都较低, 反应 6 小时之后, 接枝率和伸长率增加较大。反应达 12 小时后接枝率和伸长率的增长渐趋平缓。

图 3 所表示的 F46-4 VP 膜电导率与接枝时间的关系亦表明: 反应 6 小时, 膜的

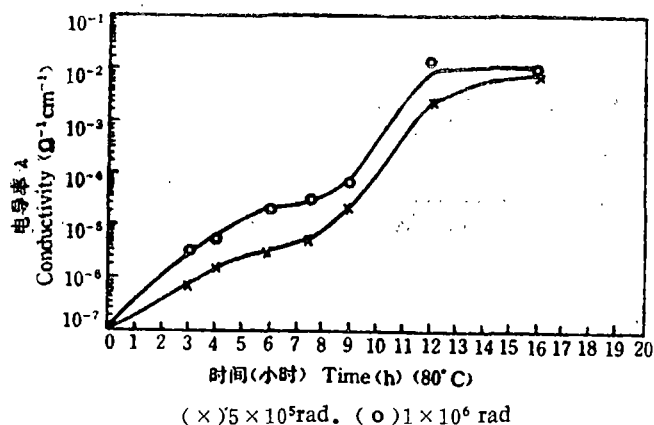


图3 F46-4 VP膜电导率与接枝时间的关系

Fig. 3 Relationship between conductivity of the F46-4 VP membrans and grafting times

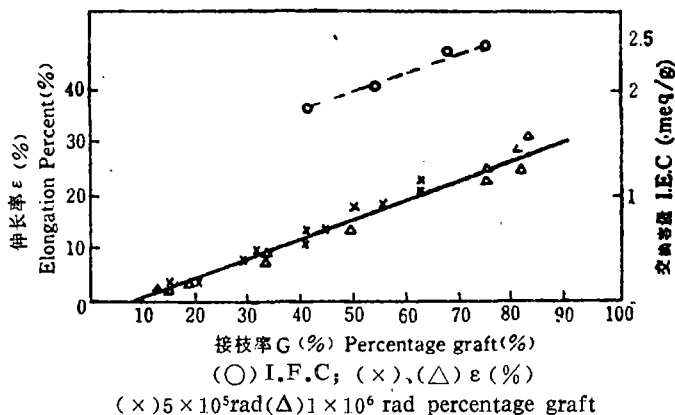


图4 F46-4 VP膜伸长率和交换容量与接枝率的关系

Fig. 4 Relationship between elongation percent and ion exchange content of the F46-4 VP membrans and percentage graft.

过程。并由此获得了较佳接枝工艺条件。(2) 用本法制备的 F46-4 VP 阴离子交换膜具有良好的物理, 化学性能。(3) 试验表明, “有回流单体的气相接枝法”确是一种有效的气相接枝方法。

表1 F46弱碱性吡啶型阴离子交换膜的主要性能

Table 1 The characteristics of the F46-4 VP anion exchange membrans

辐照剂量 Irradiation dose (rad)	接枝率 Percentage graft (%)	电导率 Conductivity ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	交换容量 Ion exchange confenf (meq/g)	抗拉强度 Tensile strength (kg/cm ²)
5×10^5	60	9.5×10^{-3}	2.0	200~220
1×10^6	75	9.6×10^{-3}	2.4	200~220

参 考 文 献

- [1] Xu Zhili, Wang Genhua, Wang Haning, Cian Gun and Ni Minhua Radiat. Phys. Chem., 22,

$5 \times 10^5 \text{ rad}$ 和 $1 \times 10^6 \text{ rad}$ 电子辐照的 F46 薄膜在 80°C 下气相接枝 4 VP 单体达 16 小时左右, 所得接枝膜再经后处理便可制得 F46 吡啶型阴膜。

2. F46弱碱性吡啶型阴离子交换膜

将达到整体接枝(接枝 16 小时)的 F46-4 VP 接枝膜置于 2 mol/L/LHCl 中转型处理 24 小时即成 F46-4 VP 阴膜。该膜的电导率、膜交换容量和抗拉强度等性能列于表 1。

从该膜的交换容量 (2 meq/g 以上)、膜电导率(接近 $1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 和干膜抗拉强度(大于 200 kg/cm^2)来看, 它具有较好的物理、化学性能。

本工作的气相接枝法与液相接枝法^[4-6]比较, 可节约大量单体。因为液相法必须将基膜浸渍在单体中反应, 而该气相接枝法只需将极少量单体放在反应器底部即可进行反应; 单体用量约为液相法的十分之一。

结 论

(1) 研究了电子预辐照 F46 薄膜同 4-乙烯基吡啶的气相接枝共聚, 认为它的接枝共聚是一个由表及里、逐层推进的接枝

939 (1983).

[2] 钱军, 倪民华, 许志立, 核技术, 4, 39 (1983).

[3] 王含英, 倪民华, 许志立, 核技术, 1, 26 (1981).

[4] G. Bex, A. Chapiro and M. B. Huglin, J. Polym. Sci., part C, 22, 493 (1968).

[5] A. Chapiro, Radiat. Phys. Chem., 9, 55 (1977).

[6] A. Chapiro, Eur. Poly. J., 9, 975 (1973).

[7] J. Dobó and P. Hedrig, J. Polym. Sci., part C, 16, 2577 (1967).

(1986年6月3日收到)

RADIATION INDUCED GRAFTING OF ELECTRON BEAM PRE-IRRADIATED F46 FILM WITH 4-VINYLPYRIDINE IN ITS SATURATED VAPOR PHASE FOR PREPARING ANIONEXCHANGE MEMBRANES

Qian Jun and Xu Zhili

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, P. O. Box 8204, Shanghai)

ABSTRACT The radiation induced grafting of electron beam pre-irradiated F46 film with 4-vinylpyridine in the vapor phase was studied. The grafting process was carried out in a reactor with recycling monomer, which produced the saturated vapor of 4-vinylpyridine. The F46-4 vp grafts can be transformed into anion exchange membranes by post-treatment.

Results of experiments showed that: (1) The grafting process of F46-4 vp system was very similar to that of F46-st system, at the first stage grafting proceeded slowly, and the second stage was characterized by the increase of percentage graft; at the final stage the percentage graft became levelled off. (2) The elongation of F46-4 vp grafts varied with the percentage graft correspondingly. (3) Anion exchange membranes prepared by above mentioned method exhibit good physical and chemical properties. (4) Grafting in gaseous phase with recycling monomer seems to be effectual.

KEY WORDS Polytetrafluoroethylene-hexafluoropropylene (F46); Grafting in gaseous phase; F46-4 VP anion exchange membranes.