

辐射法制备含偕胺肟和咪唑啉基团功能高分子膜的研究

胡福敏 程 松 彭沛礼

(化工部成都有机硅研究中心, 成都)*

摘要 本文描述了共辐照法丙烯腈在聚乙烯薄膜上的辐射接枝, 该接枝体系的活化能由阿累尼乌斯公式求得为 $2.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。含偕胺肟和咪唑啉的两种功能高分子膜可以通过聚乙烯与丙烯腈的接枝共聚物分别与羟胺和乙二胺的化学反应制得。还对这两种膜在透过蒸发中的通量和分离系数作了比较。

关键词 辐射接枝, 聚乙烯, 丙烯腈, 乙烯基偕胺肟, 乙烯基咪唑啉, 透过蒸发

用聚乙烯与丙烯腈进行辐射接枝共聚, 然后使其通过各种化学反应来制备亲水性的功能高分子膜是十分有意义的^[1]。我们曾用 KOH 与聚乙烯接枝丙烯腈膜(以下简称 AN/PE)进行皂化反应制得了离子交换膜并用于银锌电池中的隔膜。本工作研究了聚乙烯辐射接枝丙烯腈的动力学, 通过该膜的偕胺肟化和咪唑啉化反应制得了含偕胺肟和咪唑啉的两种聚乙烯接枝膜。红外光谱分析了它们在反应前后的变化。由于上述两种膜含有多胺基团, 它们与水分子间有强烈的氢键作用, 在透过蒸发过程用于分离共沸物醇/水的功能膜中, 其强度的差异可能是决定膜选择分离的一个重要因素, 因而认为用辐射接枝法制备这类功能膜是极有前途的。

实 验 部 份

1. 试样

(1) 聚乙烯膜: 兰州化工厂产, 低密度聚乙烯, 厚度 $\sim 0.035 \text{ mm}$; (2) 丙烯腈: 北京化工厂产, 使用前通过离子交换柱提纯; (3) 盐酸羟胺(AR): 广州化学试剂厂产。(4) 无水乙二胺(AR), 成都化学试剂厂产。

2. 辐射接枝聚合反应

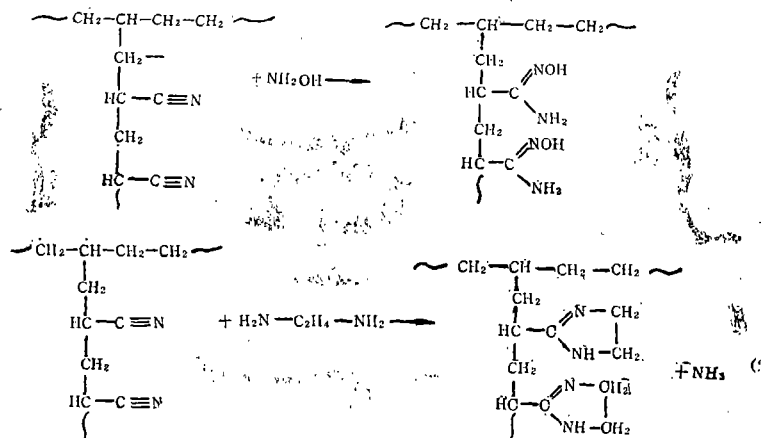
采用共辐照法在 $2.22 \times 10^{14} \text{ Bq}^{60}\text{Co}$ γ 射线源中进行接枝反应。准确称量聚乙烯薄膜, 用棉纸为薄膜的衬垫材料, 经卷成筒形后, 置于试管内, 加入丙烯腈苯溶液, 并保证试管内基本上不留空隙或气泡, 盖上塞子后, 在指定的温度下进行接枝反应。反应完毕后, 取出接枝聚合物, 用蒸馏水洗去沉积在接枝膜上的均聚物, 然后于 80°C 下干燥至恒重, 由反应前后的重量(W_0 , W_g)差计算接枝率:

$$g = (W_g - W_0) / W_0 \times 100\%$$

3. 接枝膜的偕胺肟化和咪唑啉化

PAN/PE 接枝膜与羟胺或乙二胺作用可用以下的反应式表示:

* 原为化工部晨光化工研究院一分院



① 将羟胺盐的甲醇溶液用 NaOH 水溶液沉淀出 NaCl, 滤液配制成一定浓度后于 70℃ 下与 PAN/PE 接枝膜反应 6 h, 得到反应完全的聚乙烯/聚乙烯基偕胺肟接枝膜。② 用含 1.8% (g/ml) 硫磺粉的无水乙二胺在 80℃ 下与 PAN/PE 接枝膜反应 12 h, 得到反应完全的聚乙烯/聚乙烯基咪唑啉膜。

4. 红外分析使用 PE 580 红外分光光度仪

5. 透过蒸发数据由本单位第六研究室透过蒸发组测定

结果和讨论

1. 辐照剂量和辐照温度对聚乙烯/丙烯腈接枝反应的影响

以苯为溶剂[苯:丙烯腈 = 80:20 (V:V)]采用共辐照的方法, 于不同的辐照剂量及辐照温度下使丙烯腈在聚乙烯薄膜上辐射接枝(见图 1)。由图可见, 接枝率随着反应时间的增加而增加, 当达到一定接枝率时, 接枝率逐渐趋向于饱和状态, 在观察辐照温度对接枝反应的影响时, 发现这种体系在接枝反应的初期, 其接枝速度随着辐照温度的升高而增加, 然而到某一接枝率时, 它随辐照温度的升高却有明显的降低。这种关系与通常的辐射接枝反应不同, 其可能的解释为: 在该接枝体系中, 所生成的均聚物既不溶解也不溶胀于苯溶剂中, 均聚物中的活性大分子链不易再转移到接枝聚合物链上。当达到一定接枝率时, 由于链转移至单体的速度常数有正的温度系数, 温度越高, 形成均聚物的速度越快, 因而接枝链的增长速度由于单体浓度的降低而减慢。

根据不同辐照温度下的接枝反应初速度与相应温度倒数的关系(见图 2), 利用阿累尼乌斯公式计算出本体系的接枝反应的表现活化能为 $2.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

此外, 在本体系中, 由于均聚物的生成, 接枝反应达到饱和状态。为了达到较高的接枝反应程度, 得到高含量咪唑啉的接枝膜, 我们用同样的方法进行了第二次接枝(见表 1)。由表可见, 只要在体系中补充了新鲜的接枝溶液, 接枝反应又可重新开始, 并可达到较高的接枝率。

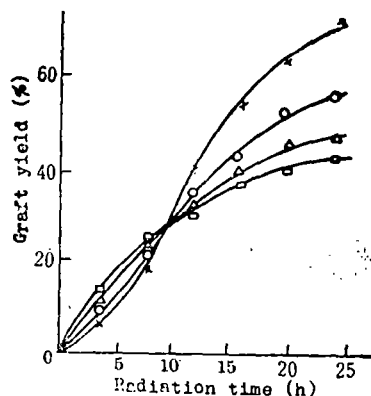


Fig 1. Effect of radiation dose (expressed in time) and irradiation temp. on graft copolymerization (dose rate, 0.4 Gy/sec)
Temperature(°C): (x) 0 (o) 20 (Δ) 40 (□) 60

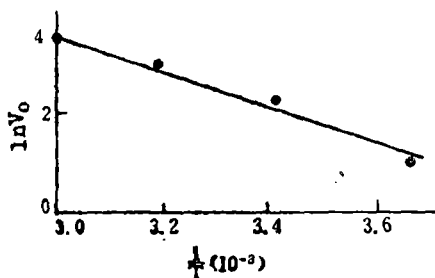


Fig 2. Relation between initial velocity of graft and reciprocal of irradiation temperature

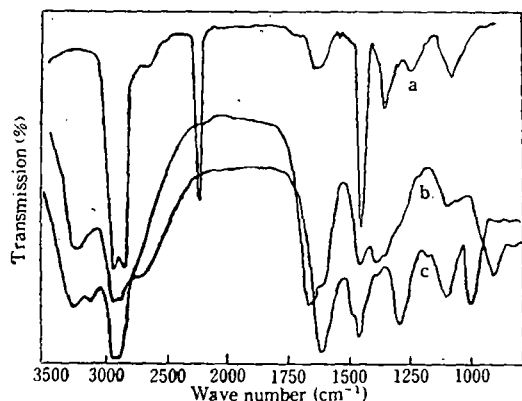


Fig 3. IR spectrum of graft membranes (a) PAN/PE (b) Polyvinylamidoxime/PE (c) Polyvinylimidozoline/PE

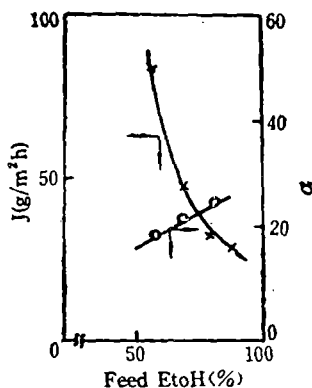


Fig 4. Pervaporation data of membrane containing amidoxime

2. AN/PE 接枝膜及经偕胺肟和咪唑啉化反应后接枝膜的红外光谱分析

图 3 a 为 AN/PE 接枝膜的红外谱图, 在 2250 cm^{-1} 处有一丙烯腈的氰基 $\text{C}\equiv\text{N}$ 特征峰。偕胺肟化和咪唑啉化反应后的接枝膜(图 3 b, c)在 2250 cm^{-1} 处 $\text{C}\equiv\text{N}$ 特征峰完全消失, 说明 $\text{C}\equiv\text{N}$ 已被全部反应。此外, 在图 3 b, c 中 3250 cm^{-1} 处附近出现一个 NH 吸收峰; 图 3 c 1600 cm^{-1} 处有一咪唑啉基的强吸收峰, 充分证实了偕胺肟和咪唑啉基团的形成。

3. 接枝膜的透过蒸发性能

从含偕胺肟和咪唑啉的接枝膜外观来看, 前者无色、较脆、亲水性差; 后者微黄色, 有弹性, 有很好的亲水性。图 4 为含偕胺肟接枝膜的乙醇/水的透过蒸发性能, 由于该膜亲水性较差, 因而水的透过较困难, 其通量 J 相对来说是较低的, 而它的分离系数 α 值比较高(见图 5)

由图 5 可见, 高含量咪唑啉接枝膜和低含量咪唑啉接枝膜具有相同的选择系数, 但前者的通量明显大于后者, 这充分说明了含有更多的多胺亲水基团的高含量咪唑啉膜, 由于其基团与水的氢键作用更强, 因而对于水的透过更为有利。

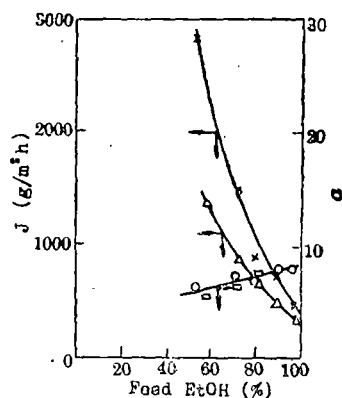


Fig 5. Pervaporation data of membrane containing imidazoline ($\times$, $\circ$). High imidazoline content (Graft degree of AN: 120%) (Δ , $\square$). Low imidazoline content (Graft degree of AN: 58%)

Tab 1. Comparison between the rate of the first and the second graft copolymerisation

	Radiation time of the graft copolymn. (h)	Graft degree(%)	
		Value of measurement	Net value of graft
First graft	24	58	58
Second graft	48	120	62

综上所述, 用聚乙烯与丙烯腈的辐射接枝膜, 经过各种化学反应, 是制取亲水性功能高分子膜的有效途径之一。关于含多胺基团功能高分子膜透过蒸发的试验仅是很初步的, 然而从以上的结果来看, 已显示出含多胺基团潜在的功能。此外, 上述两种膜经季胺化后可成为典型的阴离子交换膜, 并且具有对金属的螯合作用。因而, 开发这类功能高分子膜将具有十分重要的意义。

透过蒸发数据由钱锦棠、王洪亮同志测得, 同时他们还对本文提出宝贵意见, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. Okamoto, T. Sugo, et. al., J. Appl. Polym. Sci., 30, 2967 (1985).
(稿件收到日期: 1989年10月24日)

STUDY ON FUNCTIONAL POLYMER MEMBRANES CONTAINING AMIDOXIME AND IMIDAZOLINE GROUPS PREPARED BY RADIATION METHOD

Hu Fumin, Cheng Song and Peng Peili

(Chengdu Centre for Applied Research of Silicones, The
Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT The radiation grafting of acrylonitrile onto polyethylene film by mutual irradiation method was described in this paper. The energy of activation for this system is 2.51 J. mol^{-1} calculated by Arrhenius equation. The functional polymer membranes containing amidoxime and imidazoline groups can be obtained by chemical reaction of AN/PE graft copolymer with hydroxyamine and ethylenediamine respectively. The flux and separation coefficient for both membranes in the process of pervaporation were compared.

KEY WORDS Radiation graft, Polyethylene, Acrylonitrile, Vinylamidoxime, Vinylimidazoline, Pervaporation