

# 新型高密度电荷聚阴离子 PVA-g-PAC 膜材料的合成

李良波, 康智慧, 孟平蕊, 郭连波, 宋庆群  
(济南大学化学与化工学院, 山东 济南 250022)

**摘要:**采用硝酸铈铵[Ce(IV)]-聚乙烯醇(PVA)氧化还原体系为引发剂, PVA与丙烯酸(AC)进行接枝共聚, 得到了PVA接枝聚丙烯酸共聚物(PVA-g-PAC)。研究了反应条件对接枝共聚反应的影响, 并对反应机理进行了初步探讨。将PVA-g-PAC钠盐与季铵化聚阳离子PVA制备聚离子复合物膜, 初步用于乙醇/水渗透汽化膜分离, 分离因子 $\alpha = 600 \sim 2000$ 、渗透通量 $J = 500 \sim 1000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

**关键词:**聚乙烯醇接枝聚丙烯酸(PVA-g-PAC); 聚阴离子电解质; 渗透汽化膜

中图分类号: TQ051.839

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)04-0046-03

## Synthesis of a novel polyantion membrane material PVA-g-PAC with high density of charge

LI Liang-bo, KANG Zhi-hui, MENG Ping-rui, GUO Lian-bo, SONG Qing-qun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

**Abstract:** Grafted PVA-PAC (polyvinyl alcohol-polyacrylic acid) copolymers have been synthesized using a system combining ammonium ceric nitrate (IV) and PVA as an initiator. The influence of reaction conditions on the graft copolymerization is investigated. The composite membranes are made from PVA-g-PAC salt and QAPVA (quaternized PVA polyection electrolyte), and used in pervaporation separation of ethanol and water (with ethanol weight ratio of 95%). In that process the permeation flux can be  $500 - 1000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  and the separation factor can reach to  $600 - 2000$ .

**Key words:** PVA graft polyacrylic acid (PVA-g-PAC); polyection electrolyte; pervaporation membrane

膜技术<sup>[1]</sup>中所用分离膜是膜技术的核心元件, 高密度电荷聚离子复合物膜(HDCPEC)是由反相离子自组装, 膜中存在离子强烈的水合作用和对有机物的盐析效应, 分离性能好。反相离子密度高, 且都是大分子, 由库仑力产生很强的物理交联, 不易溶于水而流失, 耐高温, 是最新的渗透汽化用膜材料。聚离子复合物膜的生成依靠聚阴阳离子在溶液中自组装<sup>[2]</sup>。已有研究将HDCPEC用于乙醇/水的分离<sup>[3-5]</sup>。笔者曾制备了多种低密度聚乙烯醇(PVA)聚阴阳离子电解质用于乙醇脱水, 在75℃左右取得良好的分离效果<sup>[6-9]</sup>, 但高于90℃膜的耐水性较差。为此本文中利用硝酸铈铵-聚乙烯醇氧化还原体系为引发剂, 直接在PVA大分子上产生接枝点, 使丙烯酸与PVA发生接枝共聚反应, 制备PVA-g-PAC, 再将PVA-g-PAC转化成钠盐, 可为渗透汽化膜分离提供一种新型高密度电荷聚阴离子电解质。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

PVA, 17-88, 北京有机化工厂; 丙烯酸等均为分析纯。美国Rio-Rad公司165型傅里叶变换红外光谱仪; 美国Perkin Elmer DSC 2C型差示扫描量热仪; 日本日立S-2500型扫描电子显微镜。

### 1.2 接枝聚合反应

将一定量的PVA和水加入装有电动搅拌、回流冷凝装置的三口瓶中, 水浴控制温度。待PVA完全溶解加入一定量的丙烯酸、硝酸铈铵, 保持一定温度和一定时间。反应完毕, 用丙酮沉淀产物, 抽滤、再用丙酮反复洗涤至洗涤液的pH为7~8。再将产物转移至烧杯中, 加入丙酮, 超声波振荡提取未反应的单体和丙烯酸均聚物。提取后的白色固体产品于真空烘箱, 在50℃干燥一定时间。计算总转化率(C)、接枝效率(E)及接枝率(G)。

收稿日期: 2007-12-27

基金项目: 国家“973”项目基金资助(2003CB615701)

作者简介: 李良波(1957-), 男, 大学, 教授, 主要从事功能高分子材料制备及应用研究, chm\_lilb@ujn.edu.cn。

### 1.3 结构表征与导电性测定

配制质量分数 7% 的 PVA-g-PAC 水溶液,待静置消泡后取上层清液于洁净、水平的塑料板上刮膜,自然风干,可制得 20  $\mu\text{m}$  左右的薄膜。用薄膜法,扫描范围 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 16 次,测其红外光谱(IR)。扫描电镜(SEM)基本同 IR 测试,所制的膜较厚(约 0.5 mm),将接枝共聚物用稀碱处理转变成羧酸盐再制膜,薄膜样品表面真空喷金后拍照,加速电压 15 kV。

用二次水将 PVA-g-PAC 羧酸盐配成不同浓度的聚离子溶液,测其室温下的电导率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响接枝参数的因素

#### 2.1.1 Ce(IV) 的浓度对接枝参数的影响

固定 AC/PVA 质量比为 8、温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 、时间 3 h,观察 Ce(IV) 的浓度对接枝参数的影响(见图 1)。低浓度下  $C$  和  $G$  随 Ce(IV) 浓度的增加变化比较显著,而  $E$  变化较小,这表明 Ce(IV) 主要用作对 PVA 主链自由基的产生,结果随 PVA 主链自由基越来越多, $C$  和  $G$  也随之增加。Ce(IV) 浓度过高时,由于 Ce(IV) 和大分子自由基之间的终止反应,使 PVA 上用于接枝的活性中心减少,导致  $C$  和  $G$  下降,同时过多的大分子自由基被终止还会加速均聚物的生成导致  $E$  减小。Ce(IV) 浓度控制在  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  左右即可。

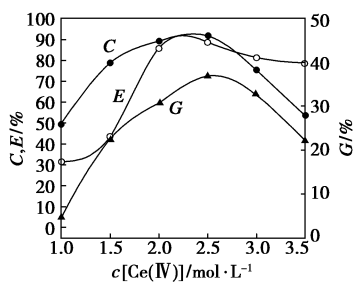


图 1  $c[\text{Ce(IV)}]$  对接枝参数的影响

#### 2.1.2 温度对接枝参数的影响

固定 AC/PVA 质量比为 8、 $c[\text{Ce(IV)}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、反应时间 3 h,观察温度对接枝参数的影响(如图 2)。反应符合自由基接枝的一般规律, $E$  先是逐渐增加而后缓慢下降,而  $C$  和  $G$  开始随温度升高增加而后下降都比较明显,最佳接枝温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2.1.3 反应时间对接枝参数的影响

固定 AC/PVA 质量比为 8、 $c[\text{Ce(IV)}] = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、反应温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ,观察反应时间对接枝

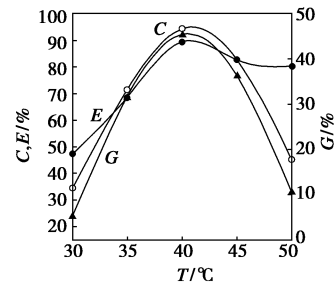


图 2 反应温度对接枝参数的影响

参数的影响(见图 3)。 $G$  和  $E$  初期随反应时间延长而增加,3 h 以后接枝参数不增反降,这可能是因为经过一段时间的反应后,单体和引发剂被消耗以及 PVA 上活性中心的减少,接枝反应进行缓慢。故最佳反应时间为 3 h。

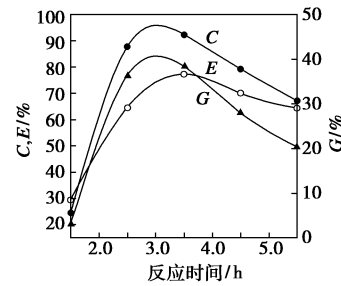


图 3 反应时间对接枝参数的影响

#### 2.1.4 AC/PVA 质量比对接枝参数的影响

固定反应时间 3 h、 $c[\text{Ce(IV)}] = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、反应温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ,考察 AC/PVA 质量比对接枝参数的影响(图 4)。 $C$  和  $G$  随 AC/PVA 质量比增加而增大,到达 9 左右达最大值,之后逐渐下降。在反应中 PVA-g-PAC 可能还扮演了自乳化剂的角色,增加了 PVA 表面对更多 AC 单体的吸附<sup>[6]</sup>。但当 AC/PVA 质量比大于 10 后,过多的单体被吸附到 PVA 的表面,阻碍了 Ce(IV) 对 PVA 活性中心的引发,导致  $C$  和  $G$  下降,而此时链传递加速导致  $E$  也逐渐下降。

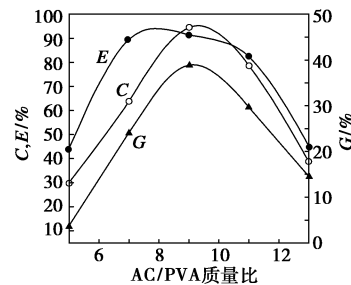


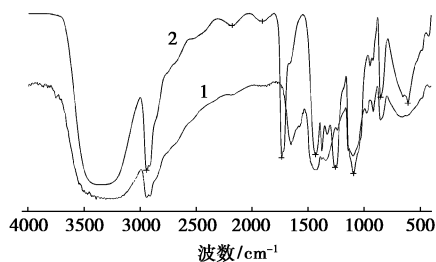
图 4 AC/PVA 质量比对接枝参数的影响

## 2.2 结构表征与反应机理

### 2.2.1 IR 和 SEM 分析

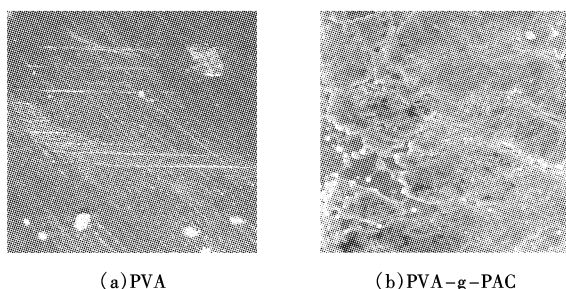
图 5 为接枝前后 PVA 的红外光谱图。接枝后

的 PVA 在 IR 上变化最显著的是  $1710\text{ cm}^{-1}$  处产生了羧基中  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的特征吸收,同时  $2942$ 、 $1432$ 、 $1100\text{ cm}^{-1}$  因  $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$  的增加明显增强,这表明丙烯酸确实被接枝到 PVA 主链上。图 6 为接枝前后 PVA 的扫描电镜(SEM)图。纯 PVA 膜表面相对平滑,接枝后的 PVA 聚丙烯酸盐膜因大量羧酸盐基团的存在,分布了大量类似片状的结晶,表面比较粗糙,表面形态较纯 PVA 发生了显著变化。



1—PVA; 2—PVA-g-PAC

图 5 PVA 和 PVA-g-PAC 的 IR 谱图



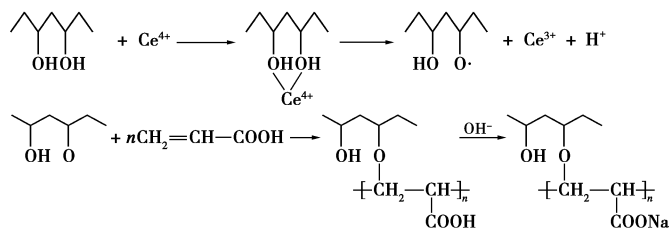
(a) PVA

(b) PVA-g-PAC

图 6 PVA 和 PVA-g-PAC 的 SEM 照片  
(放大 1 000 倍)

### 2.2.2 反应机理

根据文献[10],可推测丙烯酸单体与 PVA 接枝聚合反应机理如下:



### 2.3 导电性测定

PVA-g-PAC 盐水溶液的导电性见表 1。由于羧酸钠基团的存在,PVA-g-PAC 羧酸盐水溶液具有导电性,且电导率与溶液浓度成正比,符合  $K = \alpha C$  关系式。与文献[5]相比,相近溶液浓度的电导率高得多,证明其是一种高密度电荷聚阴离子电解质。与相应 PVA 基材的聚阳离子(PVA-g-PAM)组成复合物,来制备聚离子复合物膜材料,不产生沉淀。用

文献[6]的方法初步用于 95% (质量分数)乙醇/水渗透汽化膜分离,获得了良好的分离效果,分离因子  $\alpha = 600 \sim 2000$ ,渗透通量  $J = 500 \sim 1100\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

表 1 PVA-g-PAC 盐的水溶液的导电性(25℃)

PVA-g-PAC 盐质量分数/%	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
电导率/ $\times 10^4\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$	145	303	539	794	1135	1405

### 3 结语

采用硝酸铈铵[Ce(IV)]-聚乙烯醇(PVA)氧化还原体系作引发剂,PVA 与丙烯酸(AC)进行接枝共聚,得到了 PVA 接枝聚丙烯酸共聚物(PVA-g-PAC)。Ce(IV)-PVA 自由基引发体系的活化能较低,接枝共聚反应条件温和,接枝参数较高。IR 及 SEM 确认了 PVA 中引入了聚丙烯酸基团。电导率测试表明 PVA-g-PAC 钠盐是一种新型高密度电荷聚阴离子电解质,有望用于制备聚离子复合物膜分离材料,最终用于有机物/水混合体系的分离。

### 参考文献

- [1] 孙本惠.膜技术对经济可持续发展影响[J].现代化工,2007,27(2):8-11.
- [2] 孟平蕊,李良波.壳聚糖-三聚磷酸钠聚离子复合膜的研究[J].高分子材料科学与工程,2004,20(1):188-191.
- [3] Krasemann L, Toutianoush A, Tieke B. Self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes with highly improved pervaporation separation of ethanol/water mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 181: 221-228.
- [4] Toutianoush A, Tieke B. Pervaporation separation of alcohol/water mixtures using self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes of high charge density[J]. Materials Science and Engineering C, 2002, 22: 459-463.
- [5] Ahn Sang-Man, Ha Jong-Wook, Kim Jeong-Hoon. Pervaporation of fluoroethanol/water and methacrylic acid/water mixtures through PVA composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 247: 51-57.
- [6] 孟平蕊,荣凤玲,李良波,等.邻苯二甲酸单酯化 PVA 的合成[J].合成树脂及塑料,2007,24(2):30-33.
- [7] 孟平蕊,李良波,荣凤玲,等.新型聚阴离子电解质膜材料羧甲基化 PVA 的合成表征及性能[J].功能材料,2006,37(10):1566-1568.
- [8] 孟平蕊,李良波,荣凤玲,等.新型磷酸单酯 PVA 聚阴离子电解质膜材料的合成及性能[J].功能材料,2007,38(8):1339-1341.
- [9] 孟平蕊,李良波,秦怀侠,等.季铵盐烷基醚化聚阳离子 PVA 制备及性能[J].化工学报,2006,57(7):1718-1721.
- [10] Chowdhury P, Pal C M. Graft copolymerization of methyl acrylate onto polyvinyl alcohol using Ce(IV)[J]. Eur Polym J, 1999, 35: 2207-2213. ■