

# 新型 EPR-g-MAH/PB 复合膜的富氧性能<sup>\*</sup>

邓庆仪 陈学信 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

**摘 要** 对乙-丙橡胶接枝马来酸酐的合成、结构与与聚丁二烯共混制成的复合膜对氧、氮的透气性能和机械性能等进行了研究. 复合膜不仅具有较高的机械性能, 而且对氧的透过系数和氧氮分离系数也可同时得到提高.

**关键词** 乙-丙橡胶, 接枝, 复合膜, 选择透气性

**分类号** O 63

采用经过马来酸酐 (MAH) 接枝改性的乙-丙橡胶 (EPR) 与适量的聚丁二烯 (PB) 共混作为气体分离的复合膜的研究, 文献上还未见报导. 由于酸酐基团对  $O_2$  分子比  $N_2$  有更强的亲和作用, 因此有利于  $O_2$  的吸附和溶解. PB 分子链含有双键, 通过硫化后形成的交联网络能同时提高复合膜的强度和气体选择性; 同时 PB 的双键对于酸酐也有偶合作用, 有利于促进两类大分子的共混相容性. PB 链段较柔顺, 本身具有较高的透氧系数  $P_{O_2}$  值, 对提高复合膜的  $P_{O_2}$  有一定的贡献. 本文研究了 EPR-g-MAH/PB 复合膜的组成比例及交联 (硫化) 温度对复合膜富氧性能的影响, 并讨论了复合膜的热性能、力学性能和断面形态.

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

EPR 美国 Exxon 公司 ECA9291,  $[E]/[P]=50/50$ , 对数比浓粘度 ( $135^\circ\text{C}$ , 十氢化萘) 为 1.902; PB 岳阳化工总厂, 顺式-1,4 结构含量大于 96%, 门尼粘度 ( $ML^{100^\circ\text{C}}$ ) 为  $45 \pm 5$ ; MAH AR, 广州化学试剂厂; 过氧化苯甲酰: AR, 使用前重结晶两次; 所用溶剂均为 AR.

### 1.2 接枝反应

在三口瓶中用二甲苯加热溶解 EPR, 加入马来酸酐、过氧化苯甲酰, 在氮气保护  $110^\circ\text{C}$  下回流搅拌反应 1 h. 接枝产物用丙酮抽提 72 h, 以除去未反应的马来酸酐, 得到纯的 EPR-g-MAH. 接枝点的结构式可用  $\text{EPR-g-MAH}$  表示, 其接枝率用化学方法测定<sup>[1]</sup>.

### 1.3 复合膜的制备

将一定比例的 EPR-g-MAH 与 PB 溶于甲苯-四氢呋喃 (80/20) 混合溶剂中, 配成 4% 溶液, 室温下在聚四氟乙烯板上流延铸膜, 待溶剂挥发后放进装有  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  饱和蒸汽的器皿内

\* 收稿日期: 1995-04-18 邓庆仪, 女, 27 岁, 助教

在一定温度下硫化 30 min. 硫化后的复合膜进一步减压除去残余溶剂及硫化剂. 在干燥器内室温放置 24 h, 用于透气性及结构测试.

#### 1.4 分析测试

EPR-g-MAH 接枝率是 4.3%. IR 用美国 Nicolet 170 SX FT 测定; 热性能用上海天平仪器厂 CDR4 型差动热分析仪测定, 升温速度为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 用日本 Hitachi S-520 扫描电镜作形态结构观察; 力学性能用太仓纺织仪器厂 VGOO IA 纤维电子强力仪测定, 拉伸速度为  $10\text{ mm}/\text{min}$ ; 选择透气性能根据 Stern<sup>[2]</sup> 体积法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 EPR-g-MAH 的红外光谱

在红外光谱图上发现 EPR-g-MAH(图 1a) 在  $1711\text{ cm}^{-1}$  和  $1770\text{ cm}^{-1}$  处比 EPR(图 1b) 多了 2 个吸收峰. 它们是由  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动引起的吸收谱带; 同时  $722\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰也有所减弱, 这是 EPR 分子的  $-\text{CH}_2$  链节上部分氢被酸酐基团取代所致.

表 1 PB 含量对 EPR-g-MAH/PB 复合膜抗张强度和断裂伸长率的影响

Tab. 1 Effect of PB content on mechanical properties of the EPR-g-MAH/PB composite membrane

PB 含量 (%)	抗张强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
0	4.0	480
10	5.1	270
20	4.7	220
30	4.2	190

图 1 EPR(a) 及 EPR-g-MAH(b) 的红外光谱图  
Fig. 1 IR spectra of EPR(a) and EPR-g-MAH(b)

接枝率为 4.3%, 复合膜在  $25^{\circ}\text{C}$  下硫化 30 min

### 2.2 力学性能

EPR 是非极性弹性共聚物, 机械强度低, 成膜性差. 引入酸酐基团后, 接枝物的力学性能有所改善. 同时从表 1 可知, 当 PB 的加入量加 10% 并经硫化交联后, 能提高复合膜的抗张强度. 这也可能由于 PB 上的双键与 EPR 接枝的马来酸酐基团相互偶合, 分子链间形成物理交联的缘故. 但随着 PB 含量的增加, 膜中双键含量过大而酸酐基团数目比例过少, 偶合作用减少, 共混体系的相分离现象变得明显, 导致抗张强度和断裂伸长率都有所下降.

### 2.3 EPR-g-MAH/PB 复合膜断面的形态结构

从图 2 可看到, 复合膜的断面呈现参差不平的形态. 这是由于 PB 与 EPR-g-MAH 之间存在一定的相互作用, 改善了相容性. 当 PB 粒子在外力作用下从基体中脱离时, 两相间互相牵连而不能形成平整的分离面. 由图 2 还可看到, PB 含量较低时粒子脱离后留下的牵扯痕迹更为明显, 说明此时 PB 与 EPR-g-MAH 之间的相容性优于 PB 含量高的体系.

### 2.4 DSC 分析

分析结果表明, 样品分解放热峰出现的温度按  $\text{EPR} < \text{EPR-g-MAH} < \text{EPR-g-MAH/PB}$  顺序增加, 这是由于 EPR-g-MAH 上带极性的酸酐基团相互作用, 增加了链与链之间的相

图 2 硫化后复合膜断面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of fracture surface

(a) EPR-g-MAH/PB(90/10); (b) EPR-g-MAH/PB(80/20)

互约束,使样品从软化到分解比纯 EPR需要更多的能量.而 PB的加入,又由于硫化交联的结果,以及 PB大分子链上的双键与酸酐上羧基间的偶合作用,进一步增加了主链的热稳定性,导致其氧化分解温度再升高.

### 2.5 EPR-g-MAH/PB复合膜的气体透过性能

图 3说明在不同的膜两侧压差 $\Delta P$ 下,单纯的 EPR-g-MAH膜的透氧性很低,但 EPR-g-MAH/PB复合膜对  $O_2$ 的透过系数以及氧氮分离系数都比轻度硫化的 PB膜要高.这是因为酸酐基团的引入,增加了膜对氧气分子的亲和力,提高了膜对它的吸附溶解性能.当复合膜中 PB含量为 10%时  $P_{O_2}$ 值增大,同时  $P_{O_2}/P_{N_2}$ 也最大,这可能由于适量的 PB双键可与 EPR-g-MAH形成较强的偶合作用,分子链间相互束缚程度大,膜的富氧性较高.当 PB含

图 3 PB含量对 EPR-g-MAH/PB复合膜透氧性能 (a)和选择性能 (b)的影响

Fig. 3 Effect of PB content on the oxygen permeability (a) and the permselectivity (b) of EPR-g-MAH/PB composite membrane

○ 0%; ● 10%; △ 20%; ▲ 100%

量过多时,上述链段间偶合作用反而相对减弱,链间的牵制变小, $O_2$ 和 $N_2$ 都易于扩散,所以膜的选择性 $P_{O_2}/P_{N_2}$ 反而相对下降。 $P_{O_2}$ 和 $P_{O_2}/P_{N_2}$ 都随着 $\Delta P$ 的增加而稍有下降,这可能是由于膜在较高的气体压差下发生了一定程度的拉伸取向,膜内分子链排列更加紧密,使两种气体分子都难于透过,并因此而缩小了 $O_2$ 和 $N_2$ 在膜中透过速率的差别的缘故。

还考察了硫化温度对膜透气性能的影响。结果是 $P_{O_2}$ 随着硫化温度的升高而减小(见图4)。对于分离系数,复合膜在 $40^\circ\text{C}$ 下硫化时具有较大值,此后随着硫化温度的升高, $P_{O_2}/P_{N_2}$ 减小,这可解释为,在低温下硫化的膜交联程度低,对 $O_2$ 和 $N_2$ 的选择能力不大,硫化温度升至 $40^\circ\text{C}$ 时,链间已有一定程度的交联, $N_2$ 和 $O_2$ 在膜内的扩散速率均减小,但由于酸酐基团对 $O_2$ 的优先吸附和溶解,使 $P_{O_2}$ 明显高于 $P_{N_2}$ ,故 $P_{O_2}/P_{N_2}$ 增大,当硫化温度进一步升高后,交联程度加深,分子链间形成网络,大大阻碍了 $O_2$ 和 $N_2$ 分子的渗透, $P_{O_2}$ 和 $P_{N_2}$ 之间的差异缩小,因而分离系数降低。

图 4 硫化温度对 EPR-g-MAH/PB (80/20)复合膜选择透气性能的影响

Fig. 4 Permselectivity and permeability of  $O_2$  vs vulcanization temperature for EPR-g-MAH/PB (80/20) composite membrane

## 参 考 文 献

- 1 陈维孝,邵国祥,王立峰.马来酸二丁酯熔融接枝聚丙烯的研究.塑料工业,1991,2:26
- 2 杨玉宁,关和融.聚环氧氯丙烷-液晶复合富氧膜的研究.功能高分子学报,1989,2(3):205

## A Novel EPR-g-MAH/PB Composite Membranes for Oxygen Enrichment

Deng Qingyi\* Chen Xuexin Lin Shangan

**Abstract** Synthesis, characterization and mechanical properties of EPR-g-MAH and gas permeability of its composite membrane with PB have been studied. It was shown that not only the composite membrane had high tensile strength, but its permselectivity of  $O_2$  to  $N_2$  and permeability of  $O_2$  were also improved.

**Keywords** EPR, grafting, composite membrane, permselectivity

\* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275