

专·论·与·综·述

诱导成膜聚合与IPN界面*

张晓玲 王军平

(国防科技大学, 长沙, 410073)

摘要 本文简要介绍了一种新颖的聚合物/聚合物复合薄膜的制备方法——诱导成膜聚合。即用一种高分子溶液作某一能溶于该溶液的单体的诱导成膜剂, 诱导单体成膜。经聚合后, 便得到具有IPN界面的聚合物/聚合物层状复合薄膜。

关键词 诱导成膜聚合、层状复合薄膜、IPN界面

近些年来, 有机混合液的分离已成为高分离功能膜的重要课题之一^[1,2]。为获得高的一次分离度和良好的透过性能, 不少科学家在膜材料的选择和膜的形态结构设计上作了许多卓有成效的工作^[3~9]。由Loeb和Sourajan 研制成功的非对称醋酸纤维素膜, 是由极薄的致密活性层与多孔支撑层构成的优良的反渗透膜^[10]。在这里, 起分离作用的是与被分离体系相接触的活性层, 而多孔支撑层不构成对通量的障碍。同时, 实验表明, 若将该非对称膜用于渗透汽化技术中分离液体混合液, 使多孔层与液体混合液相接触时(反渗透膜的反置), 其渗透通量得以提高。目前, 人们认为, 这种非对称结构是有机混合液分离用膜的最“理想”的结构形态。本文报道的由诱导成膜聚合制得的层状复合薄膜就是参考这种“理想”的形态结构而设计的。

诱导成膜聚合

由于高分子化合物具有成膜性, 故在诱导成膜聚合中以高分子溶液作为单体的诱导成膜剂。以单体丙烯酰胺为例, 将其溶于某高分子(如明胶等)溶液中, 并加入适量的引发剂与交联剂混合均匀后, 将此均匀混合液流延于玻璃板面上成膜。随着液膜中溶剂

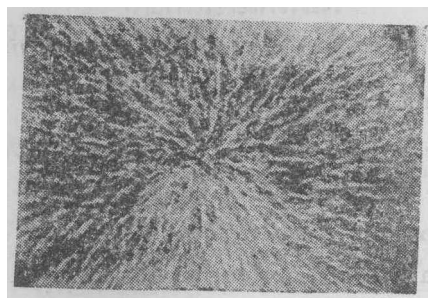


图1 聚丙烯酰胺球晶的显微镜照片

的蒸发, 单体丙烯酰胺逐渐从液膜中“析出”, 经由光(或热)聚合, 便可制得聚丙烯酰胺/诱导成膜剂聚合物的层状复合薄膜。如果在一定的温度和湿度下, 液膜中溶剂的挥发速度适宜, 又无外界扰动的情况下, 析



张晓玲 副教授。1963年毕业于北京大学化学系高分子专业。其后, 在化工部北京化工研究院(及晨光院)从事高分子科学方面的研究。70年代末至今, 在国防科技大学从事高分子物理、聚合物的结构与性能等方面的教学以及功能高分子材料方面的研究。

* 国家自然科学基金资助项目。



图2 层状复合薄膜断面的SEM照片

出的丙烯酰胺单体一般会形成“球状”生长的结晶层,经由光(或热)聚合后,可制得结晶聚丙烯酰胺^[11]/诱导成膜剂聚合物的层状复合薄膜,如图1、图2所示。

为了使混合溶液能流延成膜,必须依混合溶液的性质选择有合适表面张力的供流延的板面。而为了使单体能从混合溶液中“析出”,单体与诱导成膜剂聚合物分子之间的作用力、极性相似程度必须适度,单体与诱导成膜剂聚合物的摩尔比以及混合溶液的浓度等也是重要的影响因素。此外,如上所述,温度、湿度以及环境有无扰动等多种因素,对结晶聚合物层能否形成、结晶的形态等也都有明显的影响^[11]。

层状复合薄膜的IPN界面

按照Sperling的定义,IPN是指两种聚合物以网络形式结合,其中至少有一种聚合物是在另外一种聚合物存在下进行合成或交联或者既合成又交联的。显然,这种由两种或多种交联聚合物网络组成的新的复合聚合物的结合方式,由于交联网络互相贯穿,抑制了相分离,起着“强迫互溶”的作用,故可达到最佳的“分子混合”程度,并形成独

特的结构^[12~14]。

诱导成膜聚合中,丙烯酰胺单体(包括适量作为交联剂的单体)的析出会在界面处形成一极薄的过渡层,即单体与诱导成膜剂的混合物层,经聚合后便形成了IPN界面层(图2),复合薄膜的结构模型示于图3。如图4(a)所示,这种界面为半IPN结构。若在诱导成膜剂中也引入合适的交联剂,则可以得到全IPN结构的界面。比如,我们知道,在一定条件下,甲醛可使明胶成为凝胶^[15]。所以,当用明胶水溶液作为丙烯酰胺单体的

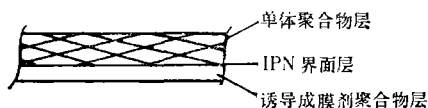


图3 层状复合薄膜的结构模型

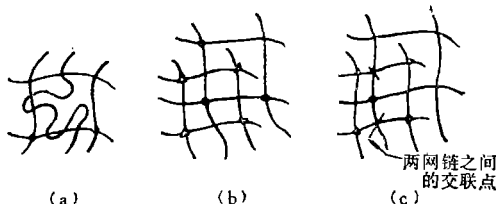


图4 层状复合薄膜的IPN界面结构示意图

诱导成膜剂时,若将极少量甲醛先混溶于明胶溶液中,则在丙烯酰胺单体聚合、交联成为网络的同时,明胶也成了不溶不熔的交联网络,如图4(b)所示。此外,实验表明,在较高的温度下,少量甲醛也可使线型聚丙烯酰胺成为仅能溶胀的不溶不熔体。显然,这是一种具有交联结构的聚合体。所以,若于混合液中加入少量甲醛以及单体经光聚合后,再将薄膜于100℃左右热处理,则可能得到混杂型全IPN结构的界面,如图4(c)所示。

当在适宜的温度、湿度条件下,单体的析出又有充裕的时间时,IPN界面的厚度可以很薄(约2μm,见图2)。可以推断,当单体“析出”的时间不够充裕、聚合反应提前进行时,将可能获得有较厚的梯度IPN的界面。

结 束 语

由于诱导成膜聚合获得的聚合物/聚合物层状复合薄膜具有IPN界面,特别是组成渐变的梯度IPN界面,改善了层状复合材料结构的完整性,避免了脱层,使这种特殊结构的复合薄膜材料不仅具有特殊的功能,还保证了其使用的耐久性。比如,具极薄IPN界面的晶态聚丙烯酰胺/强吸水性诱导成膜剂聚合物复合薄膜,在渗透汽化技术中作为水优先透过膜,用于分离醇-水混合液。当晶态聚丙烯酰胺面与被分离混合液相接触时,由于晶粒间存在间隙,形成为孔道,这类似于反渗透膜的反置,其结果,不但具有极高的一次分离度,还获得了可观的通量,是一种有实用前景的高效分离膜。在这里,极薄的IPN界面层为起分离作用的活性层,而高吸水性聚合物层处于渗透汽化装置的低压一侧,故实处于“干状态”,一般不构成透水的障碍,而可起到支撑层的作用。此外,实验还表明,IPN的形态结构不同,其分离功能也不相同。

总之,由诱导成膜聚合这种新型的聚合方法制得的复合薄膜,是一种具有IPN界面

的特殊结构的层状复合薄膜,是一种具有特殊性能的薄膜材料,其应用研究正在多方面进行,并已初步显示出应用前景。

参 考 文 献

- [1] 浮桥 宽等, 高分子(日), 1983, 32(2), 473.
- [2] 福田 清成等, 高分子(日), 1987, 36(4), 263.
- [3] Yoshikawa, M., Yokoi, H., Sanui, K. and Ogata, N., *J. Polym. Lett. Ed.*, 1984, 22, 125.
- [4] Yoshikawa, M., Yukoshi, T., Sanui, K. and Ogata, N., *Ibid*, 1984, 22, 473.
- [5] 郑领英, 高分子通报, 1989, 2, 56.
- [6] Toshihiro Hirotsu and Shigeru Nakajima *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 36(1), 177.
- [7] Mariana Goidman, Dan Fraenkel, and Gideon Levin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 37(7), 1791.
- [8] 张玉忠等, 膜科学与技术, 1988, 8(4), 8.
- [9] Zhang Xiaolin, Xian International Symposium on Functional and Fine Polymers, 1988, 308.
- [10] Sourirajan, S., 《反渗透与合成膜》, 1986.
- [11] Zhang Xiaolin, Mao Youan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 39(3).
- [12] Sperling, L. H., "Interpenetrating Polymer Network", Plenum, 1981.
- [13] Frish, H. L., et al, *Polym. Lett.*, 1969, 7, 775.
- [14] Klemperner, D., *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 1985, 8, 810.
- [15] Harland, H. Y., *EPST*, 1976, 7, 446.

Induction-Filming Polymerization and Interpenetrating Polymer Network Interfaces

Zhang Xiaoling and Wang Junping

(National University of Defense Technology, Changsha)

Summary The Induction-Filming Polymerization is a novel method for making polymer/polymer composite membranes. Here a polymer solution which act as a induction-Filming agent will induce the monomers filming, and a polymer/polymer layered composite mambrane with a IPN interface is prepared after the monomers have been polymerized.

Key words Induction-Filming polymerization, Layered composite mamb-
ranes, IPN interfaces.