

研究论文

Ni-mSA/CS 双极膜的制备及其在电合成 巯基乙酸中的应用

黄振霞, 陈日耀, 郑 曦, 陈 晓, 陈 震
(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要: 以改性海藻酸钠和壳聚糖制备 Ni-mSA/CS 双极膜并用于电还原制备巯基乙酸。测定了膜的红外光谱、机械性能、含水率及离子交换容量。将阴极镍网预埋在阳离子交换膜的表面上, 以实现阴极室中的零极距电解。实验结果表明, 以巯基乙酸和二硫代二乙酸的混合液为阴极液, 25% H₂SO₄ 为阳极液, 电流密度为 10 mA · cm⁻², 常温电解, 电流效率可达 66.7%。

关键词: 改性海藻酸钠; 改性壳聚糖; 双极膜; 巯基乙酸; 电合成

中图分类号: O 646.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 01-0148-05

Preparation of Ni-mSA/CS bipolar membrane and its application to electro-generation of TGA

HUANG Zhenxia, CHEN Riyao, ZHENG Xi, CHEN Xiao, CHEN Zhen

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, Fujian, China)

Abstract: Ni-mSA/CS bipolar membrane was prepared from sodium alginate and chitosan and used as a separator in the electrolysis cell to produce thioglycolic acid (TGA). The FTIR, mechanical properties, moisture content and ion exchange capacity of membranes were investigated. The nickel net was settled down on the surface of mSA membrane to realize zero polar distance electrolysis in the cathode room. The experimental results showed that thioglycolic acid was prepared effectively by electro-reduction of dithioglycollic acid blended with thioglycolic acid in the cathode room and 25% H₂SO₄ as the anode electrolyte. The current efficiency was up to 66.7% at room temperature when current density was 10 mA · cm⁻².

Key words: modified sodium alginate; modified chitosan; bipolar membrane; thioglycolic acid; electro-generation

引 言

双极膜是由阴离子交换层和阳离子交换层复合而成的新型离子交换膜。在直流电场的作用下, 双极膜界面层中的水将发生离解, 可在膜的两侧分别

得到氢离子和氢氧根离子^[1]。双极膜电渗析技术通过组合后, 已应用于化工、环保、生物化工、海洋化工等诸多领域, 具有工艺过程简单、能效率高、废物排放量少等优点^[2]。

巯基乙酸 (简称 TGA) 分子中含有羧基和巯

2007-01-24 收到初稿, 2007-07-13 收到修改稿。

联系人: 陈震。第一作者: 黄振霞 (1983—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 福建省教育厅项目 (JB06069, D0710009)。

Received date: 2007-01-24.

Corresponding author: Prof. CHEN Zhen. E-mail: zhenxiahuang@163.com

基两个极性基团,在制药、化工、轻工等行业有着十分广泛的用途^[3]。传统工业上多采用加入相当于反应料质量 2%~3% 的高纯锌粉把水解过程中生成的副产物二硫代二乙酸(简称 DTDGA)还原为 TGA 以提高产品收率,但导致了生产成本的大幅增加,且出现了“锌泥”环境污染的问题^[4]。我国现有的 TGA 产品纯度都在 95% 以下,高纯 TGA 每年需进口数千吨,因此关于 TGA 合成工艺的优化,及提高产品收率、质量和减少生产过程中废气污染等研究具有重要工业应用价值。

本文以电化学还原法制备巯基乙酸。以 Ca^{2+} 改性海藻酸钠(mSA)和戊二醛改性壳聚糖(mCS)制备 Ni-mSA/CS 双极膜作为阴阳两室间的隔膜。双极膜界面层中的水解离后生成的 H^+ 透过 mSA 阳离子膜进入阴极室中^[5-6],以补充巯基乙酸电合成过程中的消耗,既提高了 TGA 的产品收率,又消除了环境污染问题。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

海藻酸钠、壳聚糖、戊二醛均由国药集团化学试剂有限公司出品;氯乙酸由阿法埃莎(天津)化学有限公司出品;实验中所使用的药品均为市售分析纯试剂。

自制的带隔膜的两室电解槽;DF1720SB5A 型直流稳压电源(宁波中策电子有限公司);AVATAR360 型红外光谱仪(美国尼高力公司);XL30ESEM/TMP 环境扫描电子显微镜(PHILIPS 公司);EX800 万能材料试验机、LR5K(英国 LLOYD 公司)。

1.2 Ni-mSA/CS 双极膜的制备

取 3 g 海藻酸钠,配制成 3.0% (质量分数)海藻酸钠水溶液,搅拌均匀,减压脱泡,得到无色透明黏稠膜液,流延于平整的镍网上,在室温下风干成膜,先用 5% 的氯化钙溶液浸泡 30 min 后用蒸馏水冲洗,再用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 浸泡 20 min,用蒸馏水冲洗后自然晾干,得到白色透明薄膜为阳膜层。

取 3 g 壳聚糖,用 2.0% 的乙酸水溶液搅拌溶解,配制成 3.0% 壳聚糖乙酸水溶液,缓慢滴加 3 ml 0.25% 戊二醛,加速搅拌,减压脱泡,得到淡黄色黏稠膜液,流延于阳膜层上,室温下风干为阴膜层^[7-8]。

1.3 Ni-mSA/CS 膜的表征

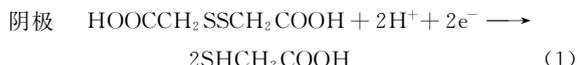
以红外光谱、力学性能测试对膜进行表征。测定了膜的含水率及离子交换容量。

1.4 Ni-mSA/CS 膜的 H^+ 渗透性能测定

以 Ni-mSA/CS 为阳极室与阴极室之间的隔膜,阳极室为 1 mol·L⁻¹ 的 H_2SO_4 溶液,阴极室为 1 mol·L⁻¹ 的 Na_2SO_4 溶液,容积均为 240 ml,用恒电流仪作为电解电源,每 15 min 测定一次阴极室中的 $[\text{H}^+]$ 。

1.5 Ni-mSA/CS 膜在电合成制备 TGA 中的应用

如图 1 所示,以 Ni-mSA/CS 膜作为阴阳两室间的隔膜。镍网电极为阴极,紧贴在 mSA 膜上以实现零极距。铅电极为阳极,阳极室电解液为 25% 的 H_2SO_4 溶液,阴极室为自制的 DTDGA 及 TGA 的混合溶液^[9],每 15 min 用碘量法测定阴极室中的 TGA 浓度^[10]。电解槽内的主要反应如下:



式(1)、式(3)为主反应,副反应式(2)的发生将导致电流效率下降。另外,在电解过程中,TGA 自身可能发生自酯化反应生成副产物,致使 TGA 收率下降^[3-4]。

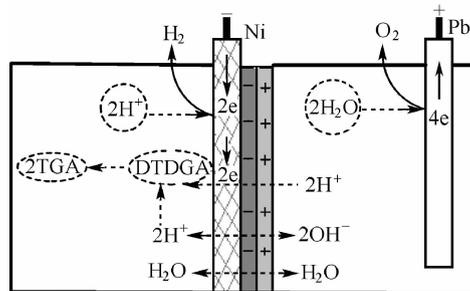


图 1 电解制备 TGA 示意图

Fig. 1 Diagram of electro-generation of TGA

2 结果与讨论

2.1 Ni-mSA/CS 膜的 FTIR 分析

图 2 为改性前后 CS 膜和 SA 膜的红外光谱图。1607 cm^{-1} 为 $-\text{COONa}$ 特征吸收峰。经 Ca^{2+} 溶液处理后的 mSA 膜,1728 cm^{-1} 处的 $-\text{COOH}$ 吸收峰消失,说明 Ca^{2+} 代替 H^+ 与 $-\text{COO}^-$ 基团发生了螯合交联的作用,改善了 SA 膜的物理化学性能。未经戊二醛交联 CS 膜在 1085 cm^{-1} 和 822 cm^{-1} 出

现 β -糖苷键特征吸收峰, 在 1601 cm^{-1} 处有吸收峰, 应属于壳聚糖的一级氨基特征吸收峰。经戊二醛交联处理后的 mCS 膜则在 1550 cm^{-1} 处出现了二级氨基特征吸收峰, 表明戊二醛与 CS 中的自由氨基 ($-\text{NH}_3^+$) 反应形成二级氨基 ($-\text{NRH}_2^+$) 导致氨基吸收峰红移, 与此同时交联改善了膜的机械性能^[11]。

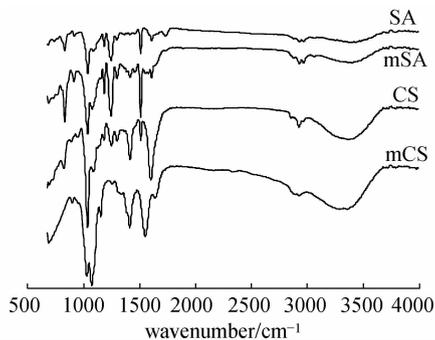


图 2 膜的红外分析

Fig. 2 FTIR of membranes

2.2 膜的力学性能测定

从表 1 中 SA、CS 膜改性前后的力学性能的测试结果可以看出, 改性后的 mSA 膜和 mCS 膜的力学性能有所改善。SA 膜的伸长率为 17.23%, 杨氏模量为 912.34 MPa, 改性后 SA 膜的伸长率为 27.42%, 杨氏模量为 691.78 MPa。SA 膜中的大分子链含有大量的环状结构, 存在于环上的一OH及 $-\text{COO}^-$ 可形成分子间的氢键, 且 SA 用 Ca^{2+} 溶液交联后, Ca^{2+} 代替 Na^+ 与 $-\text{COO}^-$ 基团发生了类似螯合交联的作用, 分子间作用力更强。CS 膜的伸长率为 66.34%, 杨氏模量为 724.64 MPa, 改性后 CS 膜的伸长率为 72.31%, 杨氏模量为 608.26 MPa。CS 经戊二醛交联后, 醛基迅速连接到 CS 的 $-\text{NH}_2$ 上形成致密网状结构, 以增强膜的力学性能。

表 1 膜的力学性能

Table 1 Mechanical properties of membranes

Membrane	Greatest loadability /N	Tensile strength /MPa	Elongation rate /%	Hardness / $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	Young's modulus /MPa
SA	23.35	33.36	17.23	25546	912.34
mSA	30.41	45.38	27.42	18540	691.78
CS	50.98	35.16	66.34	42029	724.64
mCS	62.72	48.99	72.31	33996	608.26

2.3 mSA、mCS 膜含水率及离子交换容量

对于 CS 膜而言, 交联剂戊二醛的含量越多,

阴膜的交联度越大, 见图 3。对于 SA 膜而言, Ca^{2+} 百分含量越大, 钙桥越多, 所成膜的交联度也就越大。膜的含水率和离子交换容量随着交联度的增大而减小, 见图 4^[12]。

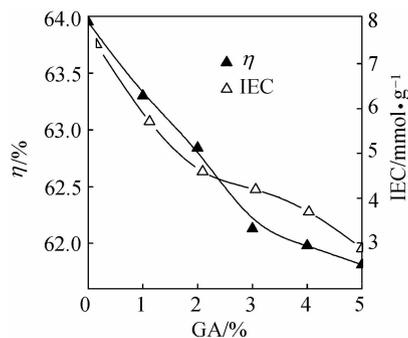


图 3 mCS 膜的含水率与离子交换容量

Fig. 3 Moisture content and ion exchange capacity of mCS membrane

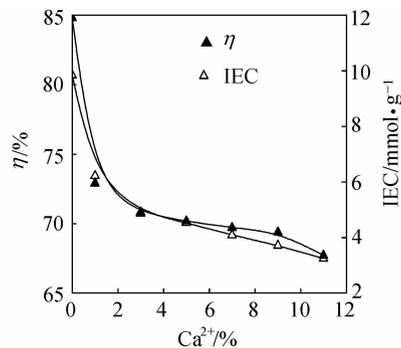


图 4 mSA 膜的含水率与离子交换容量

Fig. 4 Moisture content and ion exchange capacity of mSA membrane

离子交换容量大的膜, 导电性能较好, 但是由于活性基团的亲水性, 膜的含水率也相应提高, 膜的孔径变大, 结果导致电解质溶液进入膜内, 降低了膜的选择性^[13]。本实验中, SA 膜采用 5% Ca^{2+} 溶液交联, 含水率为 70.06%, 离子交换容量为 $4.59\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; CS 膜采用 3% 的戊二醛稀释液交联, 含水率为 62.13%, 离子交换容量为 $4.19\text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 Ni-mSA/CS 膜的 H^+ 渗透性能测定

图 5 为分别以 Ni-mSA/CS 双极膜、mCS 膜作为电解隔膜, 考察不同温度及电流密度下阴极室中 H^+ 浓度的变化。当双极膜两极反向加电压时, 由于中间界面处离子的耗尽, 产生很薄的耗尽层^[14]。根据第二 Wien 作用效应理论, 处于高电场强度下的弱电解质有更高的解离度, 因此在同一电解条件

下, 改性 Ni-mSA/CS 双极膜的 H^+ 渗透量比 mCS 膜的 H^+ 渗透量大。不但及时补充了生成 TGA 时所消耗的 H^+ , 同时还起到了阴阳两极间的离子导电作用^[15]。随着电流密度的增大, 反向加在双极膜的电压升高, 水的离解作用增强, 进入阴极室 H^+ 浓度也随之增大, 但随着槽电压的升高, 大量的 H^+ 参与了阴极的析氢反应, 因而电流密度不宜过大。

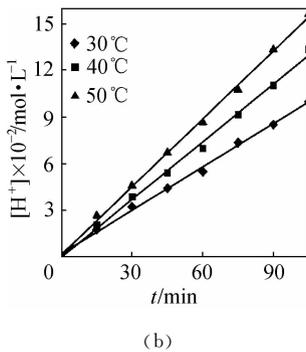
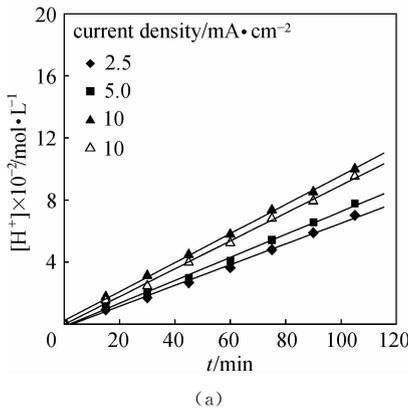


图 5 不同电流密度及温度下的 $[H^+]$
Fig. 5 $[H^+]$ under different current densities and temperature
◆ ■ ▲ Ni-mSA/CS; △ mCS

Ni-mSA/CS 膜的 H^+ 渗透量随温度的升高而增大, 离子交换膜的导电性能随温度的提高而增大。这是因为膜的溶胀度随温度的提高而增大, 导致离子水化作用减小的缘故^[14]。但温度升高, 膜的溶胀度增大, 力学性能减弱, 不利用长时间电解。

3 Ni-mSA/CS 膜在电还原制备 TGA 中的应用

以甘汞电极作为参比电极测定了阴极的极化曲线。恒电流电解条件下电还原生产 TGA 的阴极稳态极化工作曲线如图 6 所示。阴极电极电位随电流

密度增大而提高, 当电流密度较小 (小于 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 时, 测得的电极电位较低, 而当电流密度大于 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电极电位迅速增大, 阴极析氢副反应加剧, 此时在阴极上可以观察到大量的气泡 (H_2) 冒出。因此电解还原制备 TGA 时应将电解电流密度控制在 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下。

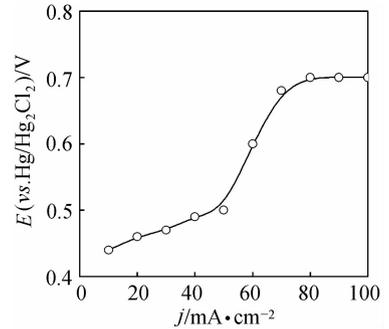


图 6 稳态极化曲线

Fig. 6 Steady state polarization curve

图 7 是以 Ni-mSA/CS 双极膜作为电解槽隔膜, 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时测得 TGA 总量随时间的变化。随着电解时间的增长, TGA 总量达到最大值 (5.08%) 后减小, 这是因为合成 TGA 过程中生成的副产物 DTDGA 还原为 TGA 后, 若再继续电解, TGA 则发生自酯化反应^[3-4], 致使产品收率降低。相应的电流效率也迅速下降。

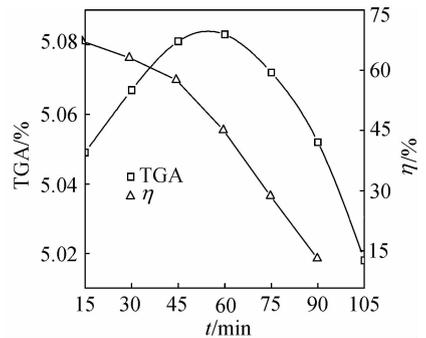


图 7 TGA 产量与电流效率随时间变化
Fig. 7 Yield of TGA and current efficiency in different periods

4 结 论

以改性海藻酸钠和壳聚糖制备了 Ni-mSA/CS 双极膜并用于电还原制备巯基乙酸。实验结果表明, Ni-mSA/CS 双极膜具有良好的力学性能及离子交换容量。以硫代硫酸钠法合成的 TGA 和 DTDGA 的混合液作为阴极电解液, $25\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 作为阳极电解液, DTDGA 在镍电极上直接得电子还

原为 TGA, 减小阴极液的 IR 降, 从而达到节能的效果。电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 常温下电解, 最大电流效率可达 66.7%。

References

- [1] Hosono T, Tanioka A. Effect of polymer composition in intermediate layer on water splitting in bipolar membranes. *Polymer*, 1998, **39** (18): 4199-4204
- [2] Strathmann H, Krol J J, Rapp H J, *et al.* Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes. *J. Membr. Sci.*, 1997, **125**: 123-142
- [3] Fu Jianguang (符剑刚), Zhong Hong (钟宏). Synthesis of thioglycolic acid by sodium sulfide. *J. Cent. South. Univ. Technol. : Natural Science Edition* (中南工业大学学报: 自然科学版), 2003, **34** (2): 152-155
- [4] Xu Haisheng (徐海生), Luo Yanhui (罗艳辉), Zhao Jianhong (赵建宏). Prepare thioglycolic acid by electroreduction of dithiodiglycolic acid. *Fine Chemicals* (精细化工), 2006, **23** (10): 997-1000
- [5] Tanioka A, Shimizu K, Hosono T, *et al.* Effect of interfacial state in bipolar membrane on rectification and water splitting. *Colloids Surf. A*, 1999, **159**: 395-404
- [6] Smith J R, Simons R, Weidenhaun J. The low frequency conductance of bipolar membranes demonstrates the presence of a depletion layer. *J. Membr. Sci.*, 1998, **140**: 155-164
- [7] Chen Guangwen (陈光文), Yuan Quan (袁权). Preparation and characterization of polymer/ceramic composite membrane. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2000, **51** (6): 725-733
- [8] Tan Tianwei (谭天伟), Zhang Hua (张华), Wang Fang (王芳). Preparation of PVA/chitosan lipase membrane and its application in synthesis of monoglyceride. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2000, **51** (5): 682-684
- [9] Li Fuxiang (李福祥), Zhang Xiyu (张锡瑜). Joint production of dichloroacetic acid and mercaptoacetic acid. *Fine Chemicals* (精细化工), 2000, **17** (6): 363-365
- [10] Huang Yishi (黄一石), Qiao Zirong (乔子荣). Quantitative Chemical Analysis (定量化学分析). Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 193
- [11] Ren Yuxi (任羽西), Chen Zhen (陈震), Chen Riyao (陈日耀). Preparation of CS-CMC bipolar membrane and its application in electro-generated FeO_4^{2-} . *Chinese Chemical Letters* (中国化学快报), 2006, **17** (11): 1527-1531
- [12] Wang Fang (王方). Ion Exchange Application Technology (离子交换应用技术). Beijing: Beijing Technology Press, 1990: 20
- [13] Wang Zhenkun (王振堃). Ion Exchange Membrane—Preparation, Performance and Application (离子交换膜——制备、性能及应用). Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 11
- [14] Fu Rongqiang (傅荣强), Xu Tongwen (徐铜文), Yang Weihua (杨伟华). Status and development of studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. *Membrane Science and Technology* (膜科学与技术), 2002, **22** (6): 42-47
- [15] Kemperman A J B. Handbook on Bipolar Membrane Technology (双极膜技术手册). Xu Tongwen (徐铜文), Fu Rongqiang (傅荣强), trans. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 58