

特约专栏

无机添加剂对磺化杂环共聚醚砜复合膜性能的影响

张守海, 王榛麟, 石婉玲, 刘 乾, 蹇锡高

(大连理工大学化工学院, 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 辽宁省高分子科学与工程重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 以磺化联苯型杂萘联苯共聚醚砜(SPPBES)为涂层材料, 分别加入 LiCl、NaCl、KCl 作为无机添加剂配制浸涂稀溶液, 在联苯型杂萘联苯共聚醚砜(PPBES)超滤底膜上, 采用涂覆方法制备磺化杂萘联苯共聚醚砜复合纳滤膜(SPPBES-LiCl、SPPBES-NaCl 和 SPPBES-KCl)。考察了无机添加剂对复合膜的分离性能的影响, 复合膜对不同无机盐的脱盐率顺序均为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2$, 表现出荷负电纳滤膜的分离特征, 以 LiCl 为添加剂所制备的 SPPBES-LiCl 复合纳滤膜的脱盐率最高, 通量最小。研究了复合膜的耐热性能和抗氧化性能, 当操作温度从 20 °C 升至 95 °C 时, SPPBES-LiCl 复合膜的通量由 $46 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $130 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 而脱除率下降约 3%, 相比于 SPPBES-NaCl 和 SPPBES-KCl, SPPBES-LiCl 复合膜分离性能随操作温度升高变化最小。在 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaClO 溶液中浸泡 8 d, SPPBES-LiCl 复合膜通量增大 2% 左右, 而 SPPBES-NaCl 与 SPPBES-KCl 的通量增幅小于 8%; 相比于 SPPBES-NaCl 和 SPPBES-KCl 膜, SPPBES-LiCl 复合膜具有更好的抗氧化稳定性。此外, 3 种磺化杂萘联苯共聚醚砜复合纳滤膜均表现出了较好的耐酸碱稳定性。

关键词: 磺化杂萘联苯共聚醚砜; 复合膜; 纳滤膜; 添加剂; 性能

中图分类号: TQ051.8⁺93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)02-0088-06

Effect of Inorganic Additives on the Performance of Sulfonated Heterocyclic Copoly(ether sulfone) Composite Membranes

ZHANG Shouhai, WANG Zhenlin, SHI Wanling, LIU Qian, JIAN Xigao

(Liaoning Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Liaoning High Performance Polymer Engineering Research Center, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Sulfonated copoly(phthalazinone biphenyl ether sulfone)(SPPBES) coating solutions were prepared with SPPBES as material and LiCl, NaCl as well as KCl as inorganic salt additives. SPPBES composite nanofiltration membranes were prepared with copoly(phthalazinone biphenyl ether sulfone)(PPBES) as ultrafiltration support membranes via dip coating method. The composite nanofiltration membranes prepared with LiCl, NaCl and KCl as inorganic salt additives were named as SPPBES-LiCl, SPPBES-NaCl and SPPBES-KCl, respectively. The effect of inorganic salt additives on the performance of composite nanofiltration membrane was studied. The composite nanofiltration membranes showed the rejection of inorganic salt in the order of $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2$, exhibiting the characteristic of negatively charged nanofiltration membranes. SPPBES-LiCl composite membrane showed highest salt removing rate while SPPBES-KCl composite membrane exhibited highest flux among the three membranes. The thermal stability, oxidative stability and chemical stability of composite membranes were investigated in detail. When the operating temperature increased from 20 to 95 °C, the flux of SPPBES-LiCl membrane increased from 46 to $130 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ while the salt removing rate decreased by 3%. Compared to SPPBES-NaCl and SPPBES-KCl membrane, SPPBES-LiCl membrane showed the least change on membrane performance with the increasing temperature. After composite membranes were immersed into $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO solution for 8 days, the flux of SPPBES-LiCl composite membrane increased by 2% while the flux of SPPBES-NaCl membrane and SPPBES-KCl membrane increased about 8%. Besides, SPPBES-LiCl composite nanofiltration membrane showed better oxidative stability than SPPBES-NaCl membrane and SPPBES-KCl membrane. It was found that SPPBES composite membranes showed good high temperature resistance, excellent chemical stability and oxidation resistance.

Key words: sulfonated copoly(phthalazinone biphenyl ether sulfone); composite membrane; nanofiltration membrane; additive; performance

收稿日期: 2017-12-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21476038); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目(LJQ2014009); 大连市科技计划项目(2015J12JH208)

第一作者: 张守海, 男, 1974 年生, 教授, 博士生导师, Email: zhangshh@dlut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.02.02

1 前言

纳滤是20世纪80年代末期发展起来的一种介于超滤和反渗透之间的压力驱动膜分离过程^[1-3],具有操作压力低、通量高等特点,已应用于软化水处理、废水处理,食品、制药行业,化工工艺过程溶液的浓缩、分离等^[3-5]。纳滤膜是纳滤过程的核心,对单价离子和分子量低于200的有机物截留较低,而对二价或多价离子及分子量介于200~1000之间的有机物有较高的脱除率^[3,6]。目前应用广泛的聚酰胺复合纳滤膜易因活性氯降解而导致膜性能的急剧下降,且大多数复合纳滤膜的最高使用温度低于50℃,限制了纳滤膜应用领域拓展。因此,开发耐高温和耐氧化的复合纳滤膜具有重要的意义。俞三传等^[7-8]研究开发了磺化聚醚砜复合纳滤膜,表现出了较好的耐氧化性能;作者课题组研究的新型磺化杂环聚芳醚砜系列复合纳滤膜^[9-13]表现出了优良的耐氧化性能和耐热性能。但是与界面聚合所制聚酰胺复合膜相比,新型磺化聚芳醚砜复合纳滤膜的渗透性能还有待进一步改善。制备分离膜时,无机盐添加剂常作为致孔剂调节膜的结构和性能。制膜过程中蒸发溶剂阶段无机盐添加剂无法蒸出,而残留在膜中^[14,15];当膜在水中浸泡时,无机盐添加剂会溶于水,从而达到致孔的作用,无机盐添加剂的存在大大增加了分离膜的孔隙率,使分离膜通量增加^[16,17]。

因此,本文以磺化联苯型杂萘联苯共聚醚砜为涂层材料,分别加入LiCl、NaCl、KCl作为无机添加剂制备复合纳滤膜,研究无机盐添加剂对复合纳滤膜性能的影响。

2 实验

2.1 材料

联苯型杂萘联苯共聚醚砜(PPBES)由大连宝力摩新材料有限公司提供,磺化度为0.9的磺化联苯型杂萘联苯共聚醚砜(SPPBES)根据文献[18]合成;LiCl、NaCl、KCl等无机盐和其它试剂为市售、分析纯。

2.2 复合纳滤膜的制备与表征

以SPPBES作为涂覆层材料,分别以LiCl、NaCl、KCl为添加剂(质量分数为1%),配制SPPBES浓度为质量分数为3%的浸涂稀溶液。将浸涂稀溶液涂覆在PPBES超滤底膜表面,经90℃热处理30 min,制得3种

复合纳滤膜,分别命名为SPPBES-LiCl、SPPBES-NaCl、SPPBES-KCl。

将复合纳滤膜置于杯式评价仪中,在1.2 MPa的压力下用去离子水预压0.5 h之后,以 1×10^{-3} 的 Na_2SO_4 水溶液作供料液,1.0 MPa下测定膜的水通量和脱盐率^[12];采用同样条件测试膜对 1×10^{-3} 的不同无机盐水溶液的分离性能。

将复合膜分别浸泡在0.2 mol·L的HCl溶液、0.2 mol·L NaOH溶液、0.2 g·L⁻¹次氯酸钠溶液(NaClO溶液)中,每隔两天测试膜性能,考查复合纳滤膜的稳定性。

将复合纳滤膜干燥后在液氮中淬断,而后用导电胶将其固定在样品台上,经喷金处理后通过扫描电子显微镜(SEM, Quanta450, FEI, America)观察其断面及表面形貌。

将SPPBES膜固定于载玻片上,然后使用微型注射器在膜表面滴加5 μL去离子水,使用接触角测试仪JCD2000D2W(上海中晨数字技术设备有限公司),拍摄一张接触角照片,通过软件分析得到接触角;每张膜测定5次,取平均值。

3 结果与讨论

3.1 复合纳滤膜的分离性能

表1为SPPBES-LiCl、SPPBES-NaCl、SPPBES-KCl复合纳滤膜对不同无机盐溶液的分离性能。由表可知,3种复合纳滤膜对不同无机盐的脱盐率顺序均为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2$,表现出荷负电纳滤膜的分离特征。复合膜对同一无机盐的脱盐率顺序均为:SPPBES-LiCl > SPPBES-NaCl > SPPBES-KCl。其中SPPBES-LiCl复合膜对 Na_2SO_4 的脱除率可达86%,SPPBES-KCl复合膜对 Na_2SO_4 的脱除率只有54%;而通量的大小顺序则与脱盐率的顺序相反,低脱盐率往往具有较高的通量。这主要是因为复合纳滤膜的制备阶段,溶剂蒸发后,无机盐残留在SPPBES固化形成的复合层中,只有经过水中浸泡才会溶解脱除,故随着 Li^+ (0.076 nm)、 Na^+ (0.102 nm)、 K^+ (0.138 nm)的离子半径增加,无机盐溶出后所得复合膜的分离层孔径增大,从而导致复合膜的脱盐率下降,通量升高。

表1 SPPBES复合纳滤膜的分离性能

Table 1 Separation performance of SPPBES composite nanofiltration membranes

Membranes	Na_2SO_4		NaCl		MgSO_4		MgCl_2	
	$F/\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$R/\%$	$F/\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$R/\%$	$F/\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$R/\%$	$F/\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$R/\%$
SPPBES-LiCl	45	86	45	46	42	42	43	27
SPPBES-NaCl	62	70	64	42	65	39	62	23
SPPBES-KCl	83	54	84	35	85	33	82	16

3.2 复合纳滤膜的热稳定性

将进料液温度由 20 ℃ 升至 95 ℃, 分别测试了 SP-PBES-LiCl、SPPBES-NaCl、SPPBES-KCl 3 种复合纳滤膜对 Na_2SO_4 溶液的脱盐率和水通量, 考察了操作温度对复合纳滤膜分离性能的影响, 结果如图 1 所示。当操作温度从 20 ℃ 升至 95 ℃ 时, SPPBES-LiCl 膜通量由 $46 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $130 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 而脱盐率下降约 3%; SPPBES-NaCl 的通量从 $62 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增大到 $186 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 而脱盐率下降了约 5%; SPPBES-KCl

的通量从 $83 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $288 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 而脱盐率下降了约 10%。这主要是因为操作温度的升高使进料液粘度降低, 使水分子透过膜的速率增加, 通量增大; 由于 SPPBES 材料具有较好的耐热性, 聚合物分子链随温度的升高变形较小, 即孔径变化较小, 复合膜脱盐率的下降幅度不大。对比 3 种复合纳滤膜, SPPBES-KCl 膜通量和脱盐率随操作温度升高变化较大, 而 SPPBES-LiCl 膜性能变化较小, 表现出更好的耐热稳定性。

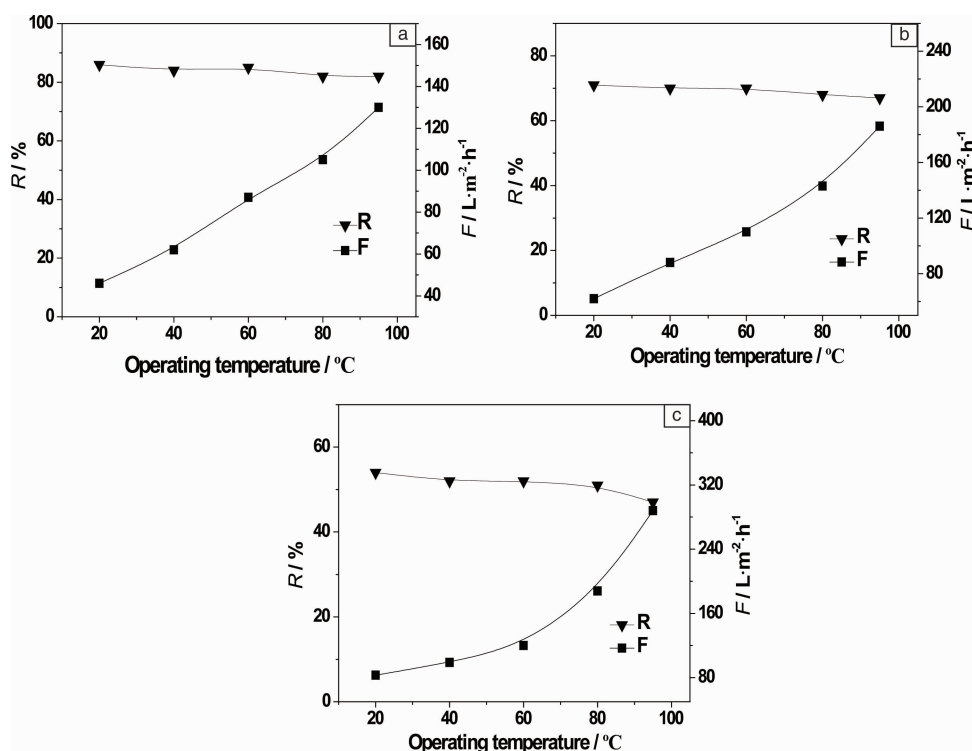


图 1 操作温度对 3 种复合纳滤膜性能的影响: (a) SPPBES-LiCl, (b) SPPBES-NaCl, (c) SPPBES-KCl

Fig. 1 The effects of operating temperature on the performances of composite nanofiltration membranes: (a) SPPBES-LiCl, (b) SPPBES-NaCl, (c) SPPBES-KCl

为了进一步考查复合膜的耐热性能, 将 SPPBES-LiCl、SPPBES-NaCl、SPPBES-KCl 3 种复合纳滤膜放入煮沸的去离子水中, 处理 30 min 之后取出, 冷却到室温, 测试分离性能, 并与热处理前纳滤膜分离性能进行对比, 结果如图 2 所示。对比沸水处理前后 3 种复合纳滤膜脱盐率及通量可以看出, 3 种复合纳滤膜均表现出良好的耐热稳定性。SPPBES-LiCl 复合纳滤膜经过热处理之后通量及脱盐率变化较小, 在 1% 左右; 而 SPPBES-NaCl 与 SPPBES-KCl 复合纳滤膜的变化较大, 在 3% 左右。

3.3 复合纳滤膜耐酸碱稳定性

将 3 种复合纳滤膜分别浸泡于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中, 每隔两天将复合

膜取出, 水洗后测试其脱盐率及通量, 结果如图 3 和图 4 所示。

随着在酸、碱溶液中浸泡时间的延长, 3 种复合膜的通量均略有上升, 其中 SPPBES-LiCl 膜在 NaOH 溶液中浸泡 8 d 后通量由 $52 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $55 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 增大 5%, 而 SPPBES-NaCl 膜、SPPBES-KCl 膜的通量增幅约 8%; 3 种复合纳滤膜的脱盐率略有下降, 其中 SPPBES-LiCl 膜的脱盐率下降约 1.3%, 而 SPPBES-NaCl 膜与 SPPBES-KCl 膜均降低约 8%; 在 HCl 溶液浸泡后, 各复合纳滤膜通量和脱盐率的变化率与在 NaOH 溶液中浸泡后的相当, 说明 3 种复合纳滤膜均具有良好的耐酸碱稳定性, 且 SPPBES-LiCl 膜的耐酸碱性能优于 SPPBES-

NaCl 和 SPPBES-KCl 复合膜。这可能是由于复合层材料均为化学稳定性优良的 SPPBES, 其膜结构受到酸碱侵蚀作用相对较小; 但 Na^+ 、 K^+ 的半径大, NaCl、KCl 在复

合膜制备过程中很难完全去除, 当将复合纳滤膜长期浸泡于酸或碱溶液中时, 会使得无机盐不断溶出, 从而导致通量增加、脱盐率下降。

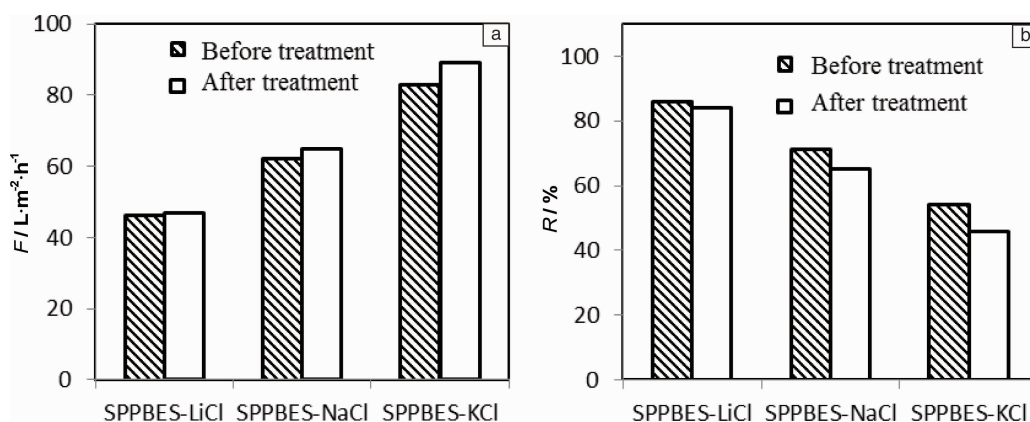


图2 沸水处理前后复合膜的性能比较

Fig. 2 Performance comparison of composite membranes before and after boiling water treatment

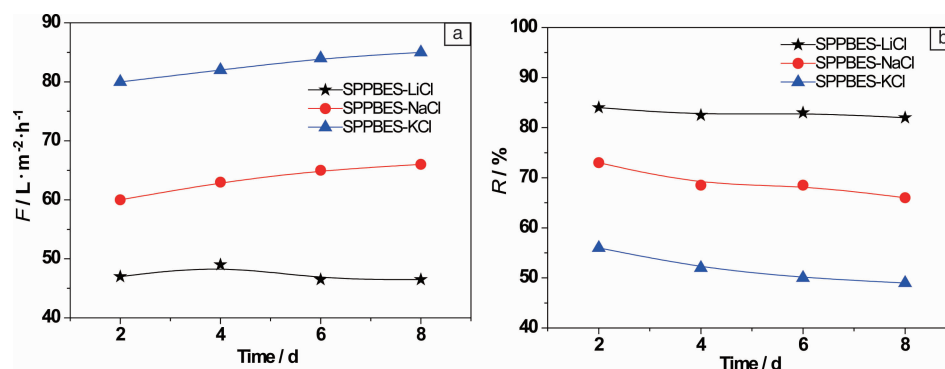


图3 复合膜耐酸稳定性

Fig. 3 Acid stability of composite membranes

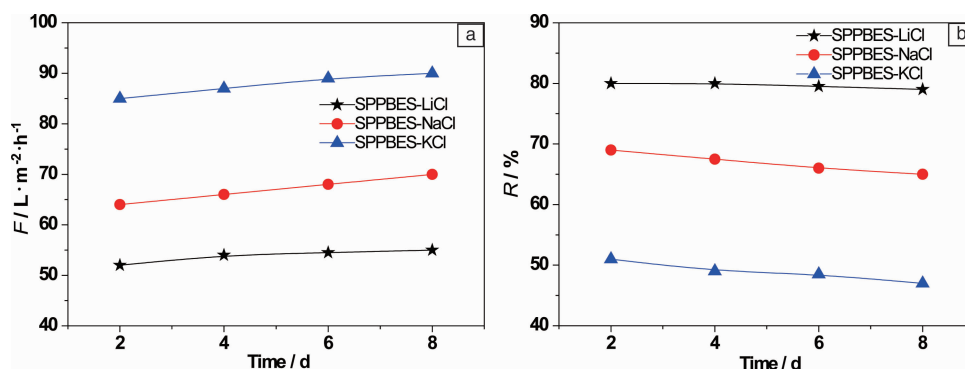


图4 复合膜耐碱稳定性

Fig. 4 Alkali stability of composite membranes

3.4 复合膜耐氧化稳定性

将3种复合纳滤膜浸泡于 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaClO 溶液中, 每隔两天将膜取出, 水洗后测试其脱盐率及通量,

测试结果如图5所示。随着在 NaClO 溶液中浸泡时间的延长, SPPBES-LiCl 浸泡 8 d 后通量由 $46\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到 $47\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 增大 2% 左右, 而 SPPBES-NaCl

与 SPPBES-KCl 的通量增幅小于 8%；复合膜 SPPBES-LiCl、SPPBES-NaCl 和 SPPBES-KCl 的脱盐率分别降低 3%、5% 和 8%。比较 3 种复合膜，SPPBES-LiCl 复合膜具有更好的耐氧化稳定性。由于 SPPBES 具有优良耐氧

化性能，SPPBES 复合层结构在强氧化剂中基本不变，主要由于制膜过程中残余的无机盐溶出，导致复合膜的水通量增加、脱盐率下降，因为 LiCl 的半径最小，故 SPPBES-LiCl 复合膜的水通量和脱盐率变化最小，稳定性最好。

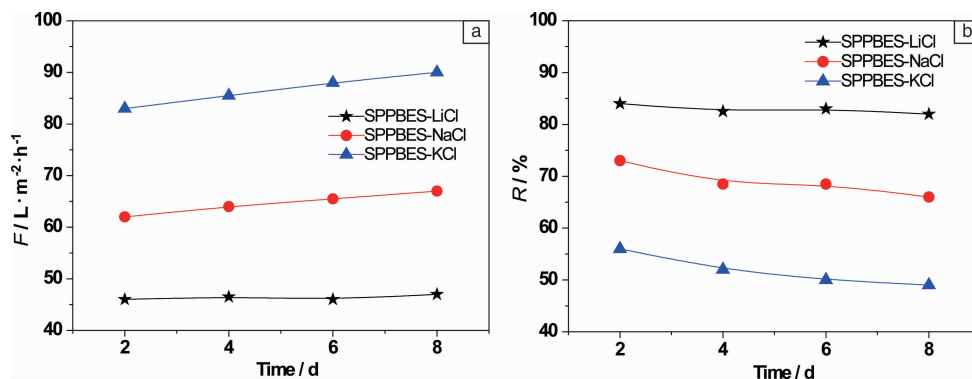


图 5 复合纳滤膜的耐氧化稳定性

Fig. 5 Oxidative stability of composite nanofiltration membranes

采用扫描电镜对 SPPBES-LiCl、SPPBES-NaCl、SPPBES-KCl 3 种复合纳滤膜的断面及表面形态进行了观察，结果如图 6 所示。3 种膜表面均是光滑的，未发现明显的区别。

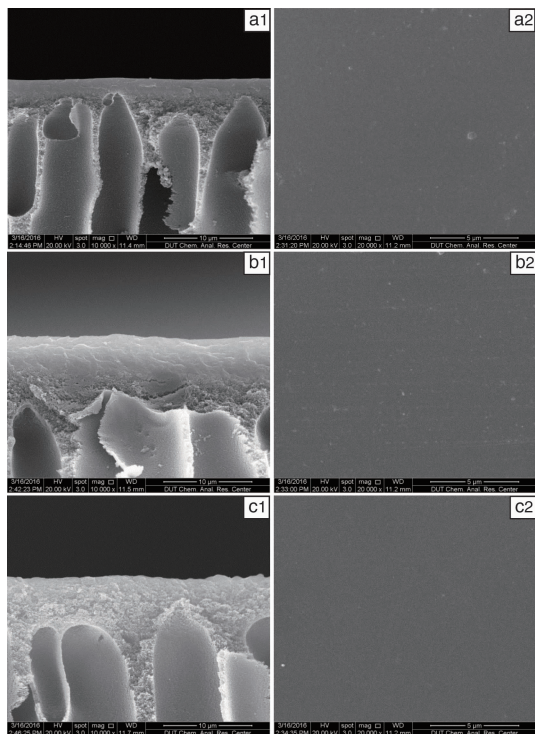


图 6 复合纳滤膜的断面和表面 SEM 照片：(a1)和(a2)SPPBES-LiCl 膜，(b1)和(b2)SPPBES-NaCl 膜，(c1)和(c2)SPPBES-KCl 膜

Fig. 6 SEM images of cross section and surface of composite nanofiltration membranes: (a1) and (a2) SPPBES-LiCl membrane, (b1) and (b2) SPPBES-NaCl membrane, (c1) and (c2) SPPBES-KCl membrane

PPBES 超滤膜与 SPPBES/PPBES 复合膜接触角测量结果如表 2 所示，由表可知，PPBES 基膜的接触角为 85.4° ，而 SPPBES-LiCl、SPPBES-NaCl、SPPBES-KCl 复合纳滤膜接触角在 $55.5^\circ \sim 58.6^\circ$ 之间。这是因为 PPBES 仍为疏水性材料，接触角较大，而复合膜的接触角降低近 30° ，说明亲水性的 SPPBES 复合到了基膜表面，使得复合膜的亲水性增强，且复合层均为同一种 SPPBES 组成，故复合纳滤膜的接触角相差不大。

表 2 PPBES 超滤膜与复合膜的接触角

Table 2 Contact angles of PPBES support membrane and SPPBES/PPBES composite nanofiltration membranes

Membrane	Contact angle/ $^\circ$
PPBES	85.4
SPPBES-LiCl	58.6
SPPBES-NaCl	57.8
SPPBES-KCl	55.5

4 结 论

(1) SPPBES 为涂层材料、PPBES 超滤膜为支撑层，分别以 LiCl、NaCl、KCl 为无机盐添加剂制备 SPPBES-LiCl、SPPBES-NaCl、SPPBES-KCl 3 种复合纳滤膜。其中 SPPBES-LiCl 复合纳滤膜脱盐率最高，通量最小，SPPBES-KCl 复合纳滤膜脱盐率最低，通量最大；对于不同无机盐溶液的脱除顺序均为： $Na_2SO_4 > NaCl > MgSO_4 > MgCl_2$ 。

(2) 复合纳滤膜均表现出良好的耐热稳定性，经过沸水处理后，SPPBES-LiCl 复合纳滤膜脱盐率下降幅度小

于1%, 通量上升1%左右; SPPBES-NaCl 复合膜与 SP-PBES-KCl 复合膜的脱盐率与通量的变化在3%左右。

(3)3种复合纳滤膜表现出较好的耐酸性、耐碱性及耐氧化性, 其中 SPPBES-LiCl 复合纳滤膜表现出了更好的稳定性。

参考文献 References

- [1] Gao Congjie(高从堦), Chen Yitang(陈益棠). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2004, 14(S1): 310-316.
- [2] Wang Xiaolin(王晓琳). *Chemistry Bulletin*(化学通报) [J], 2001, 2: 86-90.
- [3] Mohammad A W, Teow Y H, Ang W L, et al. *Desalination* [J], 2015, 356: 226-254.
- [4] Xu Zhenliang(许振良), Tang Yongjian(汤永健), Zhou Bingwu(周秉武), et al. *Technology of Water Treatment*(水处理技术) [J], 2015, 41(12): 3-9.
- [5] Wu Fadong(吴法东), Zhou Yong(周勇), Gao Congjie(高从堦). *Technology of Water Treatment*(水处理技术) [J], 2010, 36(12): 1-5.
- [6] Li Xiang(李祥), Zhang Zhongguo(张忠国), Ren Xiaojing(任晓晶), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展) [J], 2014, 33(5): 1210-1218.
- [7] Yu Sanchuan(俞三传), Gao Congjie(高从堦). *Technology of Water Treatment*(水处理技术) [J], 2000, 26(2): 63-66.
- [8] Ma Miao(马苗), Yu Sanchuan(俞三传). *Technology of Water Treatment*(水处理技术) [J], 2011, 37(4): 14-18.
- [9] Jian Xigao(蹇锡高), Zhang Shouhai(张守海), Dai Ying(戴英), et al. *Membrane Science and Technology*(膜科学与技术) [J], 2001, 21(1): 11-14.
- [10] Zhang S H, Jian X G, Ying D L. *Journal of Membrane Science* [J], 2005, 246(2): 121-126.
- [11] Guan S S, Zhang S H, Han R L, et al. *Desalination* [J], 2013, 318(10): 56-63.
- [12] Guan Shanshan(观姗姗), Zhang Shouhai(张守海), Wang Xiaoli(王晓丽), et al. *Membrane Science and Technology*(膜科学与技术) [J], 2013, 33(4): 17-22.
- [13] Guan S S, Zhang S H, Liu P, et al. *Applied Surface Science* [J], 2014, 295(6): 130-136.
- [14] Xia Yongqing(夏永清), Gao Congjie(高从堦), Lu Xueren(鲁学仁). *Technology of Water Treatment*(水处理技术) [J], 1993, 19(4): 197-200.
- [15] Lau W J, Ismail A F. *Desalination* [J], 2009, 245(1): 321-348.
- [16] Hendrix K, Koeckelberghs G, Vankelecom I F J. *Journal of Membrane Science* [J], 2014, 452(4): 241-252.
- [17] Bruggen B V D. *Journal of Applied Polymer Science* [J], 2009, 114(1): 630-642.
- [18] Zhang Shouhai(张守海), Shao Cui(邵萃), Zeng Shengda(曾圣达), et al. *Functional Materials*(功能材料) [J], 2010, 41(5): 874-877.

(编辑 吴锐惠琼)