

聚苯乙烯磺酸钠改性正渗透膜的制备及性能研究

常林^{1,2} 赵运涛^{1,2} 毕银萍^{1,2} 任以伟^{1,3*}

(1.中科院重庆绿色智能技术研究院,重庆400714;2.中国科学院大学,北京100000;

3.重庆膜材料与膜技术装备环保产业技术创新研究院,重庆408400)

摘要 采用悬浮聚合法,以不同分子量的聚苯乙烯磺酸钠制备亲水改性的聚苯乙烯磺酸钠接枝聚砜(PS-g-PSF),利用相转换法制备了具有聚酯筛网包埋支撑层的正渗透膜,通过扫描电子显微镜、接触角测试仪、红外光谱仪和拉力试验机等手段表征了支撑层的微观形貌、亲水性、化学结构及力学性能。结果表明:低分子量的聚苯乙烯磺酸钠接枝改性的效果更好,大大提高了支撑膜的亲水性,从而提高了正渗透膜的水通量,1% 7w分子量的聚苯乙烯磺酸钠改性的正渗透膜水通量达到了17.2 LMH,且其盐通量仅为4.3 gMH,接触角为55.40°。聚酯筛网包埋提升了支撑层的抗拉伸强度,其断裂伸长率、抗拉强度分别达到了59.32%和38.67 N/cm²。

关键词 聚苯乙烯磺酸钠,接枝改性,正渗透膜,水通量,抗拉强度

Preparation and characterization of sodium polystyrene sulfonate grafted polysulfone forward osmosis membrane

Chang Lin^{1,2} Zhao Yuntao^{1,2} Bi Yinping^{1,2} Ren Yiwei^{1,3}

(1.Chongqing Institute of Green and Intelligence Technology,Chongqing 400714;

2.University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100000;

3.Chongqing Industrial Technology Innovation Institute of Environmental Protection
Membrane Materials and Equipment Technology,Chongqing 408400)

Abstract As a major obstacle of forward osmosis membrane to achieve high water flux, different molecular weight of sodium polystyrene sulfonate (SPS) were grafted onto polysulfone (PSF) using suspension polymerization to enhance its hydrophilicity. To obtain its chemical structure, morphology, hydrophilicity and mechanical property, grafted polymer and membrane made by phase inversion were characterized with SEM, infrared spectroscopy, drop shape analyzer and tension tester. Low molecular weight SPS was proved with high reactivity which led to high grafting rate and hydrophilicity. The water flux of 1% SPS with the molecular weight 7w grafted membrane reached 17.2 LMH, with salt flux 4.3 gMH, water contact angle 55.40°. Moreover, the embedded mesh enhanced its tensile strength and elongation at break to 38.67 N/cm² and 59.32% respectively.

Key words sodium polystyrene sulfonate, chemical grafting, forward osmosis membrane, water flux, tensile strength

正渗透膜及正渗透技术是一种具有海水淡化、水处理及发电等应用潜力的技术,是膜分离技术的热点之一。相比于其他膜分离技术,正渗透具有能耗低、回收率高等特点^[1]。目前正渗透技术已经被用于诸如工业废水的处理^[2]、食品工业^[3-4]、医疗行业中浓缩药物及药物缓释^[5-6]、海水脱盐^[7]等方面。然而正渗透过程的浓差极化(CP)大大制约了正渗透技术的应用。浓差极化现象是因为水处理过程中

溶剂溶质过膜分离时,溶剂透过膜后造成溶质和溶剂在膜两侧的积累。使得汲取液侧局部被稀释,而原料液侧局部被浓缩,对本体浓度产生了一定的偏差。从而导致渗透过程的过膜压力差远小于理论值的现象^[8]。浓差极化分为外浓差极化(ECP)与内浓差极化(ICP),外浓差极化发生在膜的表面,可以通过改变水流流速及紊流的方法改善。内浓差极化发生在支撑层内部,相对于外浓差极化,内浓差极化是

基金项目:国家自然科学基金(51478452)

作者简介:常林(1991-),男,硕士,主要研究方向为正渗透膜技术。

联系人:任以伟。

造成膜通量下降的关键因素^[9-10]。

正渗透膜材料的亲水性是影响其内浓差极化的关键因素。因此制备具有更好亲水性的正渗透膜是降低内浓差极化的关键。本研究借助水溶性的聚苯乙烯磺酸钠对疏水的聚砜支撑材料接枝改性得到接枝聚合物聚苯乙烯磺酸钠接枝聚砜(SPS-g-PSF),提高了膜材料的亲水性,并利用相转换法制备聚酯筛网包埋的正渗透膜,提升正渗透膜的水处理性能,并且提高了正渗透膜的力学性能,为其实际应用提供基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚砜(3500LCD MB),比利时 Solvay 公司;聚苯乙烯磺酸钠(分子量分别为 7w、10w、20w),德国 Sigma-Aldrich 公司;过氧化苯甲酰、乙醚、氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮(PvP-30k)、二甲基乙酰胺(DMAc),国药集团化学试剂有限公司;聚酯筛网(工业级,380目),国药集团化学试剂有限公司。

天平(BSA6202S-CW 型),德国 Satorius 公司;电导率仪(DDSJ-308A 型),雷磁公司;蠕动泵(BT600-2J 型),英国 Longer Pump 公司;FO 测试仪,实验室自制。

1.2 SPS-g-PSF 树脂的制备

称取一定量过氧化苯甲酰、10g 聚砜粉末于 100mL 去离子水中,剧烈搅拌至分散均匀。通入 N₂ 排除体系中的氧气,并加热至 70℃ 反应 1h。其后加入不同分子量的 1%(wt,质量分数,下同)聚苯乙烯磺酸钠于上述体系中,反应 3h,反应过程中持续通入 N₂ 保证无氧条件。反应结束后抽滤,并以大量去离子水、氢氧化钠溶液洗涤,以除去残余的聚苯乙烯磺酸钠,然后以乙醚洗涤除去残余的催化剂,再以去离子水洗涤,烘干后备用。所得样品分别记做 SPS-g-PSF-7、SPS-g-PSF-10 和 SPS-g-PSF-20。

1.3 正渗透膜的制备

铸膜液以 DMAc 为溶剂,PvP 为致孔剂,称取 7g 聚砜或 SPS-g-PSF 树脂,分散于 41g DMAc 溶剂中,并添加 2g PvP 为致孔剂,搅拌至完全溶解后静置除泡 24h,置于干燥箱中备用,该铸膜液的膜材料浓度为 14%,总浓度为 18%。

自制 304 不锈钢刮膜棒,将聚酯筛网固定在玻璃板上,采用涂覆法在聚酯筛网上刮一定厚度的膜,并立即以去离子水为相转化浴利用相转换法成膜。在相转化浴中浸泡 10min 后置于大量新鲜去离子

水中相分离 24h 备用。

正渗透膜的活性层材料为聚酰胺,以 2% 间苯二胺(MPD)水溶液和 0.15% 均苯三甲酰氯(TMC)正己烷溶液为原料制备聚酰胺(PA)活性层。滴加一定量 MPD 溶液于浸泡膜上表面,并停留 2min,然后以高压 N₂ 除去表面多余的水分,并滴加一定量 TMC 溶液浸泡 1min,除去多余的 TMC 溶液并以正己烷溶剂洗涤,自然挥发 1min 后 80℃ 热处理 5min。将制备好的膜裁剪成测试大小后浸泡在去离子水中备用。

1.4 接枝聚合物及正渗透膜的表征

采用红外光谱仪(FT-IR, Cary630 型,美国 Agilent 公司)表征接枝聚合物的化学结构,判断接枝反应是否成功,以及不同分子量聚合物的反应活性;采用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F 型,日本 JEOL 公司)表征支撑膜及正渗透膜的表面、断面结构;根据 GB 13022—91,采用拉力试验机(HAIDA HD-609A 型)对膜的抗拉伸强度进行测试,表征支撑膜的力学性能;采用接触角测试仪(DSA100 型,德国 KRÜSS 公司)对膜的亲水性进行表征,以 5μL 水滴,室温下测量支撑层上表面的静态接触角,测量方法为 Tensile Drop 法,测试用膜为干膜。

1.5 正渗透膜的性能评价

正渗透膜的水通量是直接反应正渗透膜性能的参数,是指单位时间、单位膜面积透过膜的水通量(J_w , LMH),按式(1)进行计算。

$$J_w = \Delta m / (\rho_D \times A_m \times \Delta t) \quad (1)$$

式中, Δm 为汲取液的质量变化,g; ρ_D 为汲取液密度,g/L; A_m 为膜面积,m²; Δt 为测试时间,h。

正渗透膜的盐通量是指在膜分离过程中,汲取液溶质分子透过正渗透膜到原料液的通量,它是衡量正渗透膜分离性能的重要参数,在一定温度下,由于溶液电导率与溶质浓度成正比,因此一般以测量所得的原料液电导率变化来换算盐通量 $[J_s, \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$,可写作 gMH],按式(2)进行计算。

$$J_s = (V_t \cdot C_t - V_0 \cdot C_0) / A_m \cdot \Delta t \quad (2)$$

式中, V_t 为测试时间 t 时的原料液体积,L; C_t 为测试时间 t 时的原料液浓度,g/L; V_0 为原料液的初始体积,L; C_0 为原料液的初始浓度,g/L。

正渗透膜的内浓差极化性能评价:在原料液为去离子水的条件下,分别测试正渗透膜在 PRO(正渗透膜的活性层面向汲取液方向)和 FO(正渗透膜的活性层面向原料液方向)模式下的水通量,以

$J_{\text{PRO}}/J_{\text{FO}}$ 之比表示其内浓差极化强度的强弱。

以实验室自制的平板膜测试设备评价正渗透膜的水通量(J_w , LMH)、盐通量(J_s , gMH)。汲取液浓度为 0.5 mol/L, 原料液为去离子水, 以 FO 模式及 PRO 模式测试 40 min (25℃), 利用 Win-Edge 软件及 Sartorius 天平记录每 2 min 汲取液的质量变化情况, 换算水通量, 利用电导率测试仪记录原料液电导率的变化, 换算为盐通量。测试装置由两个带室及接口的亚克力板相对连接而成, 室面积为 44.7853975 cm², 深 3 mm。室两端开孔, 由硅胶软管连接至水槽, 以蠕动泵控制水流速度为 80 mL/min, 测试时正渗透膜夹在两亚克力板中间, 并以橡胶圈密封, 测试时保证膜的平整性。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PSF 及 SPS-g-PSF 树脂的 FT-IR 谱图。由图可知, 1323 和 1300 cm⁻¹ 处为砜基的不对称拉伸振动特征吸收峰, 1151 cm⁻¹ 处为砜基的对称拉伸振动特征吸收峰; 1577 cm⁻¹ 处的骨架振动和 1485 cm⁻¹ 处的伸缩振动归属于芳香族; 1240 cm⁻¹ 处为亚苯基醚的伸缩振动特征吸收峰, 在 1010 cm⁻¹ 处为对位取代的苯基醚芳环的面外 C—H 变形振动吸收峰, 这些峰均为聚砜骨架的基团峰。此外, 在 SPS-g-PSF 的 FT-IR 谱图中, 1040 cm⁻¹ 的吸收带对应于 SPS 单元中 SO₃⁻ 官能团的对称拉伸振动^[11], 可以看到不同分子量的 SPS 改性后 SPS-g-PSF 树脂中磺酸基团峰的丰度有所不同。

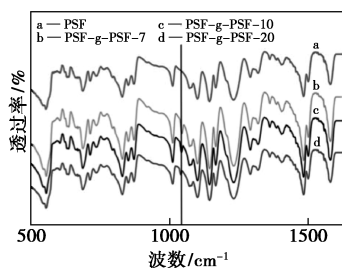


图 1 PSF 及 SPS-g-PSF 树脂的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 PSF 及 SPS-g-PSF 树脂的 SEM 图。由图可知, 4 种支撑层的上表面均可以观察到有序排列的突起结构, 该结构为聚酯筛网经纬线交叉部分的突起。可以推测由于刮膜厚度较薄, 在刮膜时高分子溶液在重力作用下向筛网经纬线之间的空隙中渗入, 导致部分筛网的裸露, 4 种支撑层的上表面没有明显区别。支撑膜正面的突起结构, 增加了膜的

表面积及粗糙度, 在正渗透过程中, 可提升水流的扰动, 因此可能对外浓差极化的改善也有帮助。

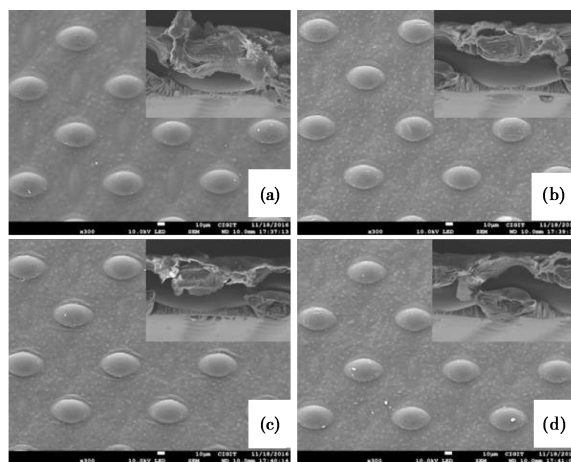


图 2 PSF 及 SPS-g-PSF 树脂的 SEM 图
[上表面: (a) PSF; (b) SPS-g-PSF-7; (c) SPS-g-PSF-10;
(d) SPS-g-PSF-20; 右上角插图为下表面 SEM 图]

观察 4 种支撑层的断面结构, 可以发现 4 种支撑层均是上表面致密结构, 下表面指状孔结构。在进行断面测试前, 对 4 种膜进行液氮冷处理, 实验发现在液氮冷却后, 膜依然保持较高的韧性, 难以淬断。因此本实验断面是在液氮处理后用刀将膜断开所成, 断面出现了不规整部分。可以猜测的是由于聚酯筛网的加入以及膜材料占该支撑膜的体积大幅减少, 并且由于刮膜厚度较小的原因, 膜材料之间存在大量的空隙, 而聚酯筛网的低温下力学性能又较为优秀, 从而促使支撑膜较难淬断。从侧面也印证了该正渗透膜力学性能优于传统的正渗透膜。观察断面规整的下半部分可以看到十分规则的指状孔。

2.3 力学性能分析

根据 GB 13022—91, 将支撑膜裁剪好后, 对未改性的 PSF 膜进行聚酯筛网包埋和未包埋的力学性能对比, 拉伸速度为 10 mm/min, 温度为 25℃。实验发现, 支撑膜的拉伸强度得到了大幅度的提升, 其断裂伸长率、抗拉强度分别达到了 59.32% 和 38.67 N/cm², 屈服极限为 11.85 MPa。没有聚酯筛网包埋的同等厚度正渗透膜其断裂伸长率为 27.65%, 抗拉伸强度为 2.08 N/cm², 屈服极限为 1.69 MPa。具有聚酯筛网包埋的正渗透膜具有更好的力学性能, 对该正渗透膜的实际应用具有非常积极的作用。

支撑层的亲水性采用接触角法表征: 膜表面与水滴的静态接触角可以反应膜材料与水滴表面作用力的关系。由于水的表面能已知, 因此可以采用接

触角测量法表征膜材料的表面能,即亲水性。将该实验结果做带有误差线的柱状图,结果见图 3。

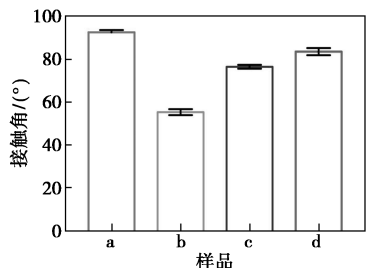


图 3 PSF 及 SPS-g-PSF 树脂改性支撑膜的静态接触角变化情况图

(a:PSF;b:SPS-g-PSF-7;c:SPS-g-PSF-10;d:SPS-g-PSF-20)

由图可知,PSF 的接触角大于 90° ,为疏水材料;SPS-g-PSF-7 的平均接触角为 55.40° ,明显小于 SPS-g-PSF-10 的 76.69° 及 SPS-g-PSF-20 的 83.82° ,SPS-g-PSF-10 的接触角略小于 SPS-g-PSF-20。结合三者 FT-IR 谱图的结果,SPS-g-PSF-7 中磺酸基团的峰在同样的反应条件下丰度最大,可以推测 7w 分子量的 SPS 接枝反应后,高分子链上的磺酸基团数量最多,因此其亲水性优于其他两种接枝产物,接触角小于其他两种接枝聚合物。

2.4 正渗透性能分析

PSF 及 SPS-g-PSF 树脂改性正渗透膜的水通量与盐通量带误差线的柱状图见图 4。由图可知,改性后的正渗透膜,由于 SPS-g-PSF-7 的亲水性最好,因此其水通量最高,平均值达到了 17.2LMH,其盐通量也较小,平均值为 4.3gMH,性能明显优于未改性的正渗透膜。另外,其他两种改性后的正渗透膜通量稍有提高,盐通量相比于未改性的正渗透膜较低,性能总体优于未改性的正渗透膜,其中 SPS-g-PSF-10 正渗透膜的水通量平均值为 14.2LMH,盐通量平均值为 6.3gMH,SPS-g-PSF-20 的水通量平均值为 13.4LMH,盐通量平均值为 8.1gMH。因此,SPS-g-PSF-7 改性的正渗透膜性

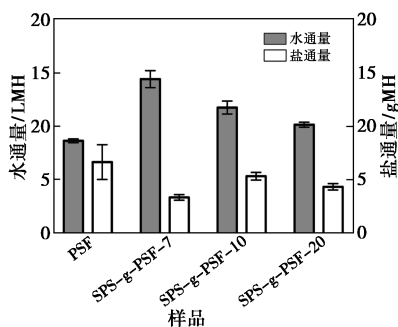


图 4 PSF 及 SPS-g-PSF 树脂改性正渗透膜的水通量与盐通量带误差线的柱状图

能最好。计算 J_w/J_s 可以发现,3 种改性膜的比值明显大于未改性膜,其中,未改性膜为 1.18,SPS-g-PSF-7 改性正渗透膜为 4.00,SPS-g-PSF-10 改性正渗透膜为 2.26,SPS-g-PSF-20 正渗透膜为 1.65,这与亲水性结果一致。因此,提高膜材料的亲水性可以提高其水通量。

表 1 列出了 PSF 及 SPS-g-PSF 树脂改性正渗透膜在 PRO 及 FO 模式下的平均水通量及其 J_{PRO}/J_{FO} 比值。由表可知,4 种膜的 J_{PRO}/J_{FO} 值大小顺序为 SPS-g-PSF-7<SPS-g-PSF-10<SPS-g-PSF-20<PSF。因此,改性后的 SPS-g-PSF-7 的内浓差极化最小。

表 1 PSF 及 SPS-g-PSF 树脂改性正渗透膜的 PRO、FO 通量及 J_{PRO}/J_{FO} 值

膜类型	PSF	SPS-g-PSF-7	SPS-g-PSF-10	SPS-g-PSF-20
J_{PRO}/LMH	17.7	25.4	24.1	23.5
J_{FO}/LMH	9.8	17.2	14.3	13.4
J_{PRO}/J_{FO}	1.81	1.47	1.69	1.75

3 结论

聚苯乙烯磺酸钠接枝改性聚砜树脂可以提高聚砜的亲水性,其中 7w 分子量的 SPS 反应活性较高,对聚砜树脂亲水性改善效果最好。SPS-g-PSF 树脂制备的聚酯筛网包埋的正渗透膜具有传统正渗透膜的指状孔结构,由于亲水性的增加,相比于传统正渗透膜具有较优的性能,其中 SPS-g-PSF-7 改性制备的正渗透膜性能最好,水通量达到了 17.2LMH,盐通量仅有 4.3gMH,通过对 J_{PRO}/J_{FO} 值的计算表明 SPS-g-PSF-7 膜的内浓差极化也最小。并且由于聚酯筛网提升了其力学性能,为该正渗透膜的实际应用提供了良好的基础。

参考文献

- [1] Alsvik I L, Hägg M B. Pressure retarded osmosis and forward osmosis membranes: materials and methods[J]. Polymers, 2013, 5(1): 303-327.
- [2] Holloway R W, Cath T Y, Dennett K E, et al. Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate[J]. Water Research, 2007, 41(17): 4005-4014.
- [3] Jiao B, Cassano A, Drioli E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review[J]. Food Eng, 2004, 63(3): 303-324.
- [4] Petrotos K B, Lazarides H N. Osmotic concentration of liquid foods[J]. Food Eng, 2001, 49(2): 201-206.

(下转第 122 页)