

引用格式:刘明悦,夏建中,曹兵,等.聚磺酰胺/聚乙烯(PSA/PE)耐酸复合膜的制备及渗透汽化脱盐性能[J].北京化工大学学报(自然科学版),2022,49(2):55-61.

LIU MingYue, XIA JianZhong, CAO Bing, et al. Preparation and pervaporation desalination performance of polysulfonamide/polyethylene (PSA/PE) acid resistant composite membranes[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(2): 55-61.

聚磺酰胺/聚乙烯(PSA/PE)耐酸复合膜的制备及渗透汽化脱盐性能

刘明悦¹ 夏建中² 曹兵¹ 张睿¹ 李培^{1*}

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 深圳大学 先进技术研究院, 深圳 518060)

摘要:以间苯二磺酰氯(BDSC)为有机相单体、二胺和多胺类化合物为水相单体,通过界面聚合法在聚乙烯(PE)微滤膜上制备了聚磺酰胺(PSA)/PE 渗透汽化复合膜。经配方和工艺优化,确定了 PSA/PE 复合膜的制备条件为:将聚乙烯亚胺(PEI)与间苯二胺(MPD)以 5:1 的质量比共混作为水相单体,将 PE 膜直接浸润到水相中,然后浸入含有 0.5% BDSC 的有机相中进行界面聚合反应。测定了在优化条件下制备的 PSA/PE 复合膜的渗透汽化脱盐性能和耐酸性,结果表明:在料液为 3.5% NaCl 水溶液、温度为 75 ℃ 的条件下,PSA/PE 复合膜的水通量为 35.1 kg/(m²·h),截盐率达 99.85%;在 20% H₂SO₄ 溶液中浸泡 6 个月后,其脱盐性能不变,化学结构稳定。

关键词:聚磺酰胺;聚乙烯;界面聚合;渗透汽化脱盐性能;耐酸性

中图分类号: TQ085 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.02.007

引言

在化工、电镀、矿石冶炼及酸洗等工业生产过程中会产生大量的酸性废水,其中含有的游离酸、硫酸根离子、氯离子和金属离子等可改变农田土质的酸碱度,破坏河流等生态系统的平衡^[1-5],因此,工业废水的净化对改善生态环境具有重要的实际意义。在废水净化处理技术中,膜技术因具有成本低、环境友好及效率高等优点^[6]而广泛用于酸性废水的处理。目前,膜技术中常用的膜种类有微滤(MF)膜、超滤(UF)膜、纳滤(NF)膜、反渗透(RO)膜、气体分离(GS)膜、渗透汽化(PV)膜等,其中,渗透汽化膜具有出水水质好、脱盐性能对盐浓度不敏感、结构简单等优点,已广泛应用于有机溶剂脱水、有机物分离、水溶液中有机物去除等领域^[7]。

在处理酸性废水时,膜材料必须具有优异的耐酸

性能。在苯环、醚键、呋喃环、砜基和磺酰胺等官能团中 p 或 π 电子轨道之间存在强共轭效应,可以抵御酸性溶液中质子的攻击^[8-14],很多含有以上官能团的聚合物被制备成耐酸分离膜。Liu 等^[14]在聚砜(PSf)支撑层上,将 1,3,6-萘磺酸盐氯化物和哌嗪通过界面聚合反应制成聚磺酰胺(PSA)耐酸纳滤膜。PSA 分子结构中 S=O 基的极性低,共轭效应强,使其不易受到质子攻击,因此 PSA 纳滤膜在 20% (质量分数,下同) H₂SO₄ 溶液中稳定,但是该纳滤膜对一价盐的截盐率较低。Cui 等^[15]采用三乙烯四胺(TETA)和间苯二胺(MPD)的水溶液以及间苯二磺酰氯(BDSC)的正己烷溶液,在聚醚砜(PES)支撑层上通过界面聚合反应制备了渗透汽化复合膜。该膜可以浓缩 20% H₂SO₄ 溶液,水通量达到 10.1 kg/(m²·h),但是与商业化反渗透膜相比(水通量为 30 kg/(m²·h)),所制备的复合膜的水通量仍然较低。Liu 等^[16]用支化结构的聚乙烯亚胺(PEI)取代线性结构的 TETA,增大了 PSA 分离层的自由体积,将渗透汽化复合膜的水通量提高至 51.1 kg/(m²·h)。该研究将水相通过喷涂方法附着在 PES 支撑层上,制备工艺较为复杂,并且 PES 支撑层的耐酸性尚有待提高。

收稿日期: 2021-11-13

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC01201-3)

第一作者: 女,1996 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: lipei@mail.buct.edu.cn

本文采用比 PES 的耐酸性能更好、价格更低廉的聚乙烯(PE)微滤膜作为支撑层,通过将支撑层在水相中浸泡后再浸入有机相诱发界面聚合反应的方法制备了 PSA/PE 渗透汽化复合膜。经配方和工艺优化,PSA/PE 复合膜的水通量可达 $35.1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截盐率达 99.85%,并且在 20% H_2SO_4 溶液中浸泡 6 个月后仍具有优良的脱盐性能,表明本文制备的 PSA/PE 复合膜具有一定的应用价值。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚乙烯亚胺(数均分子量为 70 000,60% (质量分数)的水溶液)、间苯二胺、2-羟基-1,3-丙二胺(DAPL)、1,2-丙二胺(PDA)、1,6-己二胺(HDA)、四乙烯五胺(TEPA)、间苯二磺酰氯,均为分析纯,上海麦克林生物化学有限公司;正己烷、硫酸,分析纯,天津大茂化学试剂厂;无水乙醇、氯化钠,分析纯,北京化学试剂公司;PE 膜(孔径 $20 \mu\text{m}$),北京碧水源科技股份有限公司。

1.2 PSA 自支撑膜的制备

在表面皿中注入含有 2% (质量分数)胺(MPD、

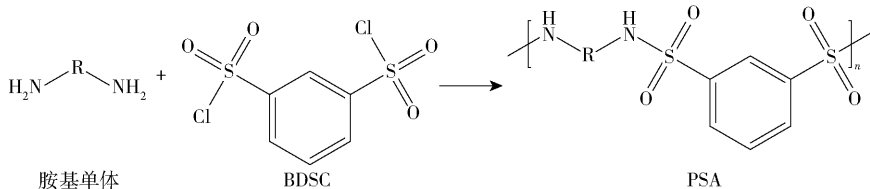


图1 胺基单体和间苯二磺酰氯的界面聚合反应机理

Fig. 1 Mechanism of interfacial polymerization of an amine monomer and isobenzene disulfonyl chloride

和不用乙醇浸润 PE 膜的工艺制备了 PSA/PE 复合膜,以考察不同制膜工艺对复合膜渗透汽化脱盐性能的影响。

1.3.1 用乙醇浸润的膜制备工艺

将尺寸为 $3.7 \text{ cm} \times 4.2 \text{ cm}$ 的 PE 膜用耐溶剂胶固定在玻璃板上,用乙醇冲洗膜表面使其浸润。再将 PE 膜在去离子水中静置 15 min,置换出膜孔内的乙醇。将水浸润的 PE 膜再浸润到含有胺基单体的水相中,静置 15 min。将膜取出,用橡胶辊除去表面多余的水分,然后浸入到含有 0.5% BDSC 的有机相中反应 2 min,取出生成的 PSA/PE 复合膜。放入烘箱内在 80°C 下固化 5 min,然后置于去离子水中保存备用。

1.3.2 不用乙醇浸润的膜制备工艺

将尺寸为 $3.7 \text{ cm} \times 4.2 \text{ cm}$ 的 PE 膜用耐溶剂胶

DAPL、PDA、HDA、TEPA 或 PEI) 的水溶液 30 mL,然后将无纺布下沉到水相的底部。用胶头滴管沿表面皿壁缓慢滴入含有 0.5% (质量分数) BDSC 的正己烷溶液,当水相上的有机相层厚度约为 2 cm 时停止滴入。静置一段时间后,用镊子沿表面皿壁小心地将无纺布取出。当无纺布经过两相界面时,生成的 PSA 膜会附着在无纺布表面。将膜在 80°C 的烘箱内固化 5 min,促进界面聚合反应的完成。将膜取出,用正己烷和去离子水反复冲洗膜表面以去除未反应的单体。最后将膜置于去离子水中保存备用。

图 1 为胺基单体与间苯二磺酰氯的反应机理。胺类物质和有机相单体在两相界面处脱除 HCl,发生缩聚反应,并且一般认为反应偏向有机相侧进行^[15]。随着反应的进行,反应区内单体浓度降低,两相中各类反应单体由于浓度差而不断向反应区扩散。同时,界面处生成的初代膜会起到一定的物理阻隔作用,在一定程度上阻碍水相单体向有机相中扩散。

1.3 PSA/PE 复合膜的制备

由于 PE 膜的疏水性,本文分别采用乙醇浸润

固定在玻璃板上,不做任何处理,直接将 PE 膜浸润到含有胺基单体的水相中,静置 15 min。后续处理过程同上。

1.4 表征与测试

采用扫描电子显微镜(SEM)(HITACHI S-7800 型,日本日立公司)观察复合膜的断面形貌。将待测样品置于液氮中,冷冻 2 min 后进行淬断。将断面样品用导电胶粘贴到样品台上,经过喷金处理后,用 10 kV 的电压进行扫描。

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(Spectrum RXI 型,美国 Perkin-Elmer 公司)测试样品的红外吸收光谱。通过辨识特定官能团的特征吸收峰来判断交联反应的发生和交联 PSA 膜的化学结构。

1.5 渗透汽化脱盐性能测定

使用实验室搭建的渗透汽化装置^[15]测定膜的

渗透汽化脱盐性能。膜的有效传质面积为 1.13 cm^2 , 料液为 3.5% (质量分数) 的 NaCl 水溶液, 测试温度为 75°C 。通过蠕动泵将料液流速控制在 753.67 mL/min , 通过真空泵将膜的渗透侧压力控制在 100 Pa , 通过由液氮冷却的冷阱收集透过膜的水蒸气。按照式(1)计算膜的水通量 J 。

$$J = \frac{M}{At} \quad (1)$$

式中: M 为冷阱中收集到的渗透液的质量; A 为膜的有效传质面积; t 为收集到质量为 M 的渗透液所用的时间。

按照式(2)计算膜的截盐率 R 。

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad (2)$$

式中: C_f 为进料液的盐浓度; C_p 为渗透液的盐浓度。由于盐的不可蒸发性, 用收集到的水清洗膜的透过侧, 以溶解可能沉积在膜透过侧的盐。

1.6 溶胀度和交联密度测定

为了避免 PE 支撑层对致密层的影响, 采用自支撑 PSA 膜测量溶胀度, 进而估算交联密度。

通过式(3)计算膜的溶胀度 S 。

$$S = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_1 为将 PSA 膜浸泡在去离子水中至质量不再增加时膜的湿重; m_0 为 PSA 干膜的质量。

通过式(4)计算膜的交联密度 ρ_c 。

$$\rho_c = \frac{1}{M_c} \quad (4)$$

式中: M_c 为两交联点之间的平均分子量, 可由式(5)计算得出。

$$M_c = - \frac{\rho V_1 \psi_2^{1/3}}{\ln \psi_1 + \psi_2 + \chi \psi_2^2} \quad (5)$$

式中: V_1 为溶剂 (水溶液) 的偏摩尔体积^[17]; ψ_1 为水溶液所占的体积分数; ψ_2 为膜所占的体积分数; ρ 为膜密度, 可由式(6)计算得出; χ 为水溶液与聚合物之间的 Flory-Huggins 相互作用参数, 可由式(7)计算得出。

$$\rho = \frac{A}{A-B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (6)$$

式中: A 为膜的干重; B 为膜在溶剂 (乙醇) 中的质量; ρ_0 为空气的密度; ρ_L 为乙醇的密度。

$$\chi = - \frac{\ln(1 - \psi_i) + \psi_i}{\psi_i^2} \quad (7)$$

式中: ψ_i 为被溶剂 (水溶液) 溶胀后的混合物中聚合

物的体积分数^[18]。

2 结果与讨论

2.1 不同胺基单体对 PSA 自支撑膜平整性和完整性的影响

图2为水相中不同胺基单体与有机相中 BDSC 反应生成的 PSA 自支撑膜实物图。从膜的平整性上可以看出, HDA、TEPA、PEI 形成的膜不平整, 有较多的褶皱。这主要是因为随着胺基单体分子量的增大, 其向有机相的扩散速度逐渐降低^[16], 在反应初期, 反应区内胺基单体的浓度低, 生成的膜不致密。随着反应的进行, 胺基单体继续向反应区扩散, 界面聚合膜继续生长, 使膜出现褶皱, 成膜时间延长, 成膜时间的长短顺序为: $\text{MPD} < \text{DAP} \approx \text{PDA} < \text{HDA} < \text{TEPA} < \text{PEI}$ 。此结果有助于后续我们对膜的渗透汽化性能进行分析。从膜的完整性上可以看出, 除了 MPD 之外, 其他 5 种胺类单体均可以和 BDSC 形成完整的界面聚合膜, 说明这些界面聚合膜的力学性能较好, 这 5 种胺基单体具有形成无缺陷、完整的复合膜的潜力。因此本文后续将这 5 种胺基单体与 BDSC 进行反应来制备 PSA/PE 复合膜, 探究不同胺基单体对复合膜渗透性能的影响。

2.2 不同胺基单体对 PSA/PE 复合膜渗透性能的影响

通过乙醇浸润的工艺, 将 5 种胺基单体与 BDSC 反应制备 PSA/PE 复合膜, 并测定了其脱盐性能, 结果如图 3 所示。这 5 种胺基单体制备的复合膜的水通量均在 $8 \sim 15 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 其中 PEI 制备的复合膜的水通量最高, 可达 $14.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 但截盐率较低 (94.12%), 说明该复合膜存在缺陷。

为了得到高水通量、高截盐率的复合膜, 后续我们采用将大分子 PEI 与其他小分子胺基单体共混的方法制备 PSA/PE 复合膜。两种短链胺 DAPL 与 PDA 相比, 其成膜时间相近, 但是 DAPL 比 PDA 有更多的羟基, 可以增大 PSA/PE 复合膜的亲水性, 并且 DAPL 制备的复合膜的水通量比 PDA 高, 所以选择 DAPL 与 PEI 共混。两种长链胺 HDA 与 TEPA 相比, HDA 比 TEPA 的成膜时间短, 并且 HDA 制备的复合膜的水通量比 TEPA 高, 所以选择 HDA 与 PEI 共混。含苯环刚性结构的 MPD 的成膜时间最短, 虽然苯环的刚性结构以及界面聚合的自抑制性导致形成的膜易碎裂^[19], 但是苯环带来的空间位阻效应可能会增大聚合物 PSA 的自由体积, 提高水通

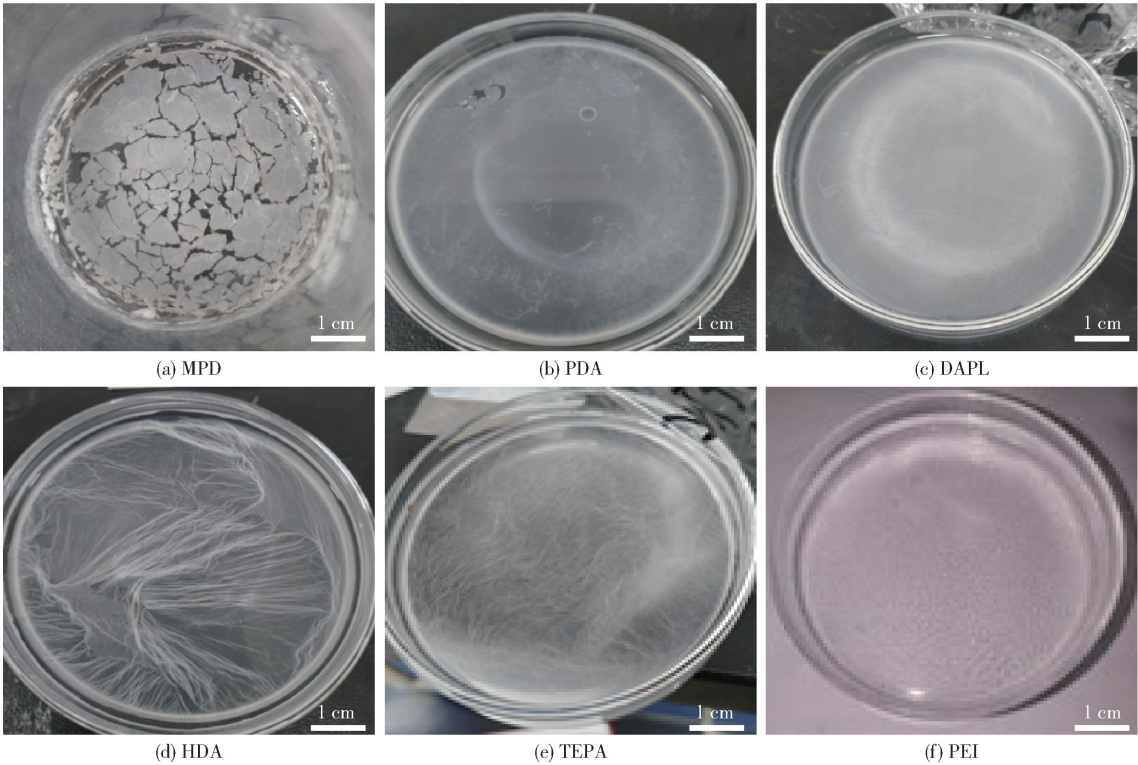


图 2 不同胺基单体制备的 PSA 自支撑膜的实物图

Fig. 2 Physical images of the self-supporting membranes prepared using different amine monomers

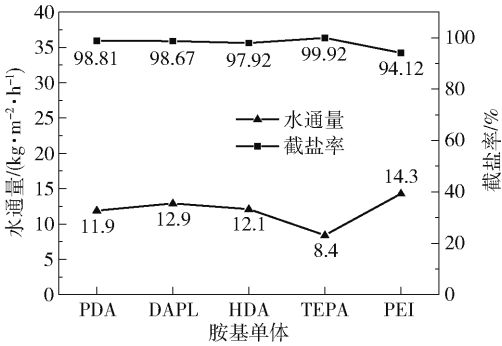


图 3 不同胺基单体制备的 PSA/PE 复合膜的渗透汽化脱盐性能

Fig. 3 Pervaporation desalination performance of the PSA/PE composite membranes prepared using different amine monomers

量,因此本文还选择了 MPD 与 PEI 共混。

2.3 PEI 与不同胺基单体共混对 PSA/PE 复合膜渗透性能的影响

将 PEI 分别与 DAPL、HDA 和 MPD 这 3 种胺基单体按照 5:1 的质量比共混,即水相中 PEI 的质量分数为 3%, DAPL、HDA 和 MPD 的质量分数为 0.6%,采用乙醇浸润的工艺制备 PSA/PE 复合膜,测定其渗透汽化脱盐性能,结果如图 4 所示。可以看出这 3 种复合配方比图 3 中单一胺基单体(DA-

PL、HDA、PEI) 制备的 PSA/PE 复合膜的水通量都要高。这主要是因为 PEI 分子链的支化结构扩大了磺酰胺交联膜的自由体积,同时小分子胺避免了单一 PEI 制备的复合膜的缺陷,从而使生成的复合膜的水通量得以提高,同时维持了高截盐率。

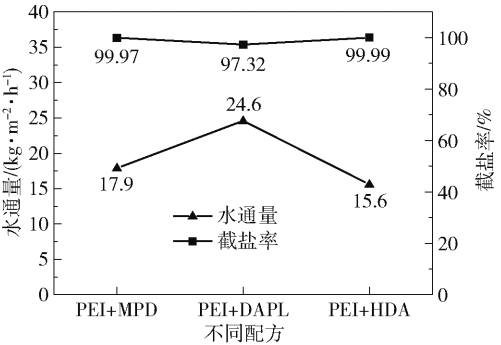


图 4 PEI 与不同胺基单体共混制备的 PSA/PE 复合膜的渗透汽化脱盐性能

Fig. 4 Pervaporation desalination performance of the PSA/PE composite membranes prepared by blending PEI with different amine monomers

图 5 为 PEI 与不同胺基单体共混制备的 PSA/PE 复合膜的溶胀度和交联密度。当 PEI 与 DAPL 共混时,由于 DAPL 含有亲水性羟基,分子尺寸较大,所以生成的复合膜的交联密度较低,溶胀度较

大,水通量最高,但截盐率最低。当 PEI 与 HDA 共混时,PSA/PE 复合膜的水通量最低,交联密度较大。当 PEI 与 MPD 共混时,MPD 的刚性苯环结构使生成的复合膜较完整,截盐率较高。因此,本文综合考虑将 PEI 与 MPD 共混来制备 PSA/PE 复合膜,后续优化在此配方下的制膜工艺。

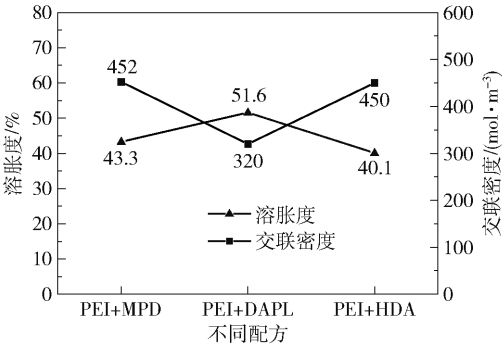


图 5 PEI 与不同胺基单体共混制备的 PSA/PE 复合膜的溶胀度和交联密度

Fig. 5 The swelling degree and crosslinking density of the PSA/PE composite membranes prepared by blending PEI with different amine monomers

2.4 不同制膜工艺对 PSA/PE 复合膜渗透性能的影响

将 PEI 与 MPD 共混后,分别采用乙醇浸润和不用乙醇浸润两种工艺制备 PSA/PE 复合膜,测定其渗透汽化脱盐性能,结果如图 6 所示。这两种工艺制备的 PSA/PE 复合膜的截盐率接近(99.85% 和 99.89%),但是不用乙醇浸润工艺制备的复合膜的水通量(35.1 kg/(m²·h))高于乙醇浸润工艺(20.8 kg/(m²·h))。这是因为疏水性 PE 膜对水相的吸附量较少,同时橡胶辊挤压掉了 PE 支撑层表面多余的水相,使支撑层中胺基单体的含量减少,界面聚合层的厚度减小。如图 7 所示,不用乙醇浸润工艺与乙醇浸润工艺相比,致密层厚度从约 4.61 μm 减小至约 1.08 μm,减小了 76.6%,因此复合膜的水通量得到提高。

2.5 PSA/PE 复合膜的耐酸性

将 PEI 与 MPD 共混后,采用不用乙醇浸润的工艺制备 PSA/PE 复合膜,然后在 20% H₂SO₄ 溶液中浸泡 6 个月,取出后测试其渗透汽化脱盐性能,结果如图 8 所示。在浸泡过程中,致密层与支撑层并没有发生分离,膜表面的颜色也没有变化。由图 8 可以看出,在酸中浸泡后与浸泡前相比,PSA/PE 复合膜的水通量和截盐率接近,说明其渗透汽化脱盐性能没有明

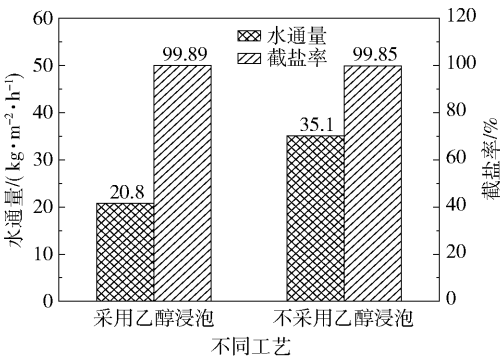


图 6 采用不同工艺制备的 PSA/PE 复合膜的渗透汽化脱盐性能

Fig. 6 Pervaporation desalination performance of the PSA/PE composite membranes prepared using different processes

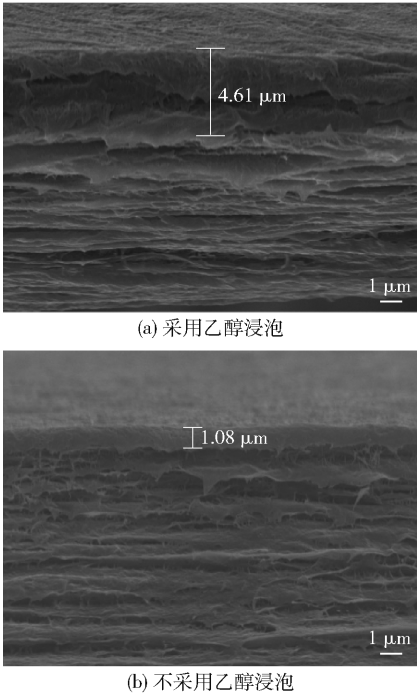


图 7 采用不同工艺制备的 PSA/PE 复合膜的断面 SEM 图

Fig. 7 Cross-sectional SEM images of the PSA/PE composite membranes prepared using different processes

显变化。图 9 为在酸中浸泡前后 PSA/PE 复合膜的 FT-IR 谱图。872 cm⁻¹ 处的吸收峰对应磺酰胺基团的不对称拉伸,1 297 cm⁻¹ 处出现芳基—N 的吸收峰。在酸中浸泡后与浸泡前相比,这两处官能团特征吸收峰的位置和强度均没有明显变化,说明 PSA/PE 复合膜的化学结构没有改变。以上结果表明本文制备的 PSA/PE 复合膜具有优良的耐酸性能。

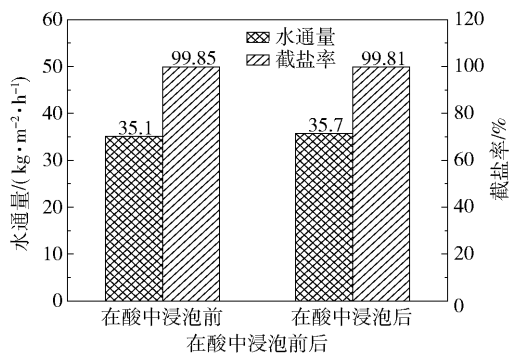


图8 在酸中浸泡前后 PSA/PE 复合膜的渗透汽化脱盐性能

Fig.8 Pervaporation desalination performance of the PSA/PE composite membrane before and after soaking in acid

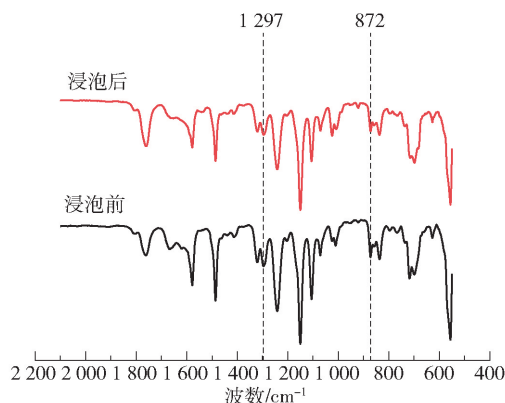


图9 在酸中浸泡前后 PSA/PE 复合膜的 FT-IR 谱图

Fig.9 FT-IR spectra of the PSA/PE composite membrane before and after soaking in acid

3 结论

本文通过界面聚合合法使胺基单体与间苯二磺酰氯反应,制备了 PSA/PE 复合膜。经配方和工艺优化,确定了 PSA/PE 复合膜的制备条件为:将 PEI 与 MPD 以 5:1 的质量比共混,采用不用乙醇浸润的工艺。在料液为 3.5% NaCl 水溶液、温度为 75℃ 的条件下测得所制备的 PSA/PE 复合膜的水通量为 35.1 kg/(m²·h),截盐率达 99.85%;耐酸性测试结果表明该 PSA/PE 复合膜在 20% H₂SO₄ 溶液中浸泡 6 个月仍具有优良的渗透汽化脱盐性能。

参考文献:

[1] SÁNCHEZ-RUIZ C, MARTÍNEZ-ROYANO S, TEJERO-MONZÓN I. An evaluation of the efficiency and impact of raw wastewater disinfection with peracetic acid prior to ocean discharge [J]. *Water Science & Technology*, 1995, 32(7): 159–166.

[2] HOLGUIN-GONZALEZ J E, EVERAERT G, BOETS P, et al. Development and application of an integrated ecological modelling framework to analyze the impact of wastewater discharges on the ecological water quality of rivers[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2013, 48: 27–36.

[3] 张明, 李小明. 酸沉降对泰山土壤酸化的影响[J]. *山东大学学报(理学版)*, 2010, 45(1): 36–40.

ZHANG M, LI X M. Impact of acid deposition on the soil acidification of Mt. Taishan[J]. *Journal of Shandong University (Natural Science)*, 2010, 45(1): 36–40. (in Chinese)

[4] PAQUAY E, CLARINVAL A M, DELVAUX A, et al. Applications of electrodialysis for acid pickling wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2000, 79(3): 197–201.

[5] SOUSA F W, SOUSA M J, OLIVEIRA I R N, et al. Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(11): 3340–3344.

[6] 苗立永, 员玉良, 王铮. FeS 流化床处理电镀废水中重金属离子的试验研究 [J]. *工业水处理*, 2008, 28(9): 21–24.

MIAO L Y, YUN Y L, WANG Z. Experimental research of the treatment of heavy metal ions in electroplating wastewater with FeS fluid bed [J]. *Industrial Water Treatment*, 2008, 28(9): 21–24. (in Chinese)

[7] 熊国祥, 肖磊, 陶利平, 等. 某化纤废水处理工程实践与工艺探讨[J]. *工业水处理*, 2009, 29(7): 76–79.

XIONG G X, XIAO L, TAO L P, et al. Discussion on an engineering practice and technology of fiber wastewater treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(7): 76–79. (in Chinese)

[8] YUAN S S, LI J, ZHU J Y, et al. Hydrophilic nanofiltration membranes with reduced humic acidfouling fabricated from copolymers designed by introducing carboxyl groups in the pendant benzene ring[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 655–663.

[9] CAO N, SUN Y R, WANG J, et al. Strong acid- and solvent-resistant polyether ether ketone separation membranes with adjustable pores[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386: 124086.

[10] YU S C, MA M, LIU J Q, et al. Study on polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of polyvinylamine (PVAm) and isophthaloyl chloride (IPC) [J]. *Journal of Membrane Sci-*

- ence, 2011, 379: 164 – 173.
- [11] GU S, HE G H, WU X M, et al. Preparation and characteristics of crosslinked sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone) with poly (vinyl alcohol) for proton exchange membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 312: 48 – 58.
- [12] YU S C, ZHOU Q, SHUAI S, et al. Thin-film composite nanofiltration membranes with improved acid stability prepared from naphthalene-1, 3, 6-trisulfonylchloride (NTSC) and trimesoyl chloride (TMC) [J]. Desalination, 2013, 315: 164 – 172.
- [13] LI Z H, WANG Z C, LI G. Preparation of nano-titanium dioxide from ilmenite using sulfuric acid-decomposition by liquid phase method [J]. Powder Technology, 2016, 287: 256 – 263.
- [14] LIU M H, YAO G H, CHENG Q B, et al. Acid stable thin-film composite membrane for nanofiltration prepared from naphthalene-1, 3, 6-trisulfonylchloride (NTSC) and piperazine (PIP) [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 415 – 416: 121 – 131.
- [15] CUI K J, LI P, ZHANG R, et al. Preparation of pervaporation membranes by interfacial polymerization for acid wastewater purification [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, 156: 171 – 179.
- [16] LIU H Q, XIA J Z, CUI K J, et al. Fabrication of high-performance pervaporation membrane for sulfuric acid recovery via interfacial polymerization [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 624: 119108.
- [17] VETERE A. Empirical method to correlate and to predict the vapor-liquid equilibrium and liquid-liquid equilibrium of binary amorphous polymer solutions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37: 2864 – 2872.
- [18] MULDER M H V, SMOLDERS C A. On the mechanism of separation of ethanol/water mixture by pervaporation I. calculation of concentration profiles [J]. Journal of Membrane Science, 1984, 17: 289 – 307.
- [19] SOULIER J P, CHABERT B, CHAUCHARD J, et al. Synthesis and properties of some polyamides and polysulfonamides [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18: 2435 – 2447.

Preparation and pervaporation desalination performance of polysulfonamide/polyethylene (PSA/PE) acid resistant composite membranes

LIU MingYue¹ XIA JianZhong² CAO Bing¹ ZHANG Rui¹ LI Pei^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Institute for Advance Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Polysulfonamide (PSA)/polyethylene (PE) pervaporation composite membranes have been prepared on PE microfiltration membranes by interfacial polymerization using isobenzenedisulfonyl chloride (BDSC) as the organic phase monomer, with diamine and polyamine compounds as the aqueous phase monomer. By formulation and process optimization, the optimum preparation conditions of PSA/PE composite membrane were found to be as follows: polyethyleneimine (PEI) and *m*-phenylenediamine (MPD) were blended with a mass ratio of 5:1 as the water phase monomer, the PE film was directly infiltrated into the water phase, and then immersed into the organic phase containing 0.5% BDSC for interfacial polymerization. The pervaporation desalination performance and acid resistance of a PSA/PE composite membrane prepared under the optimized conditions were measured. The results showed that the water flux of the PSA/PE composite membrane was 35.1 kg/(m² · h), and the desalination rate reached 99.85% when using a 3.5% NaCl aqueous solution at 75 °C. After soaking in 20% H₂SO₄ solution for six months, the desalination performance remained unchanged, showing that the chemical structure is very stable.

Key words: polysulfonamide; polyethylene; interfacial polymerization; pervaporation desalination performance; acid resistance

(责任编辑: 于少云)