

聚砜阴离子交换膜的制备及结构与性能研究*

杜瑞奎 高保娇** 李延斌 王 玲

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 以1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB)为氯甲基化试剂,使聚砜(PSF)发生氯甲基化反应,制得了氯甲基化聚砜(CMP SF),考察了主要因素对聚砜氯甲基化反应的影响,并使用 FTIR 及¹H-NMR 等法对 CMP SF 的化学结构进行了表征.采用三乙胺(TEA)、三丙胺(TPA)及三丁胺(TBA)等3种叔胺对 CMP SF 进行了季铵化反应,并以4,4'-联吡啶为交联剂实施了交联反应,制备了聚砜阴离子交换膜(PSFAEM).测定了交换膜 PSFAEM 的主要性能,包括离子交换容量(IEC)、含水量(W_c)及膜电阻(R_m).实验结果表明,使用 BCMB,聚砜的氯甲基化反应可顺利进行,以氯仿为溶剂,以 SnCl_4 为 Lewis 酸催化剂,可制得氯甲基化程度为 1.75 mmol/g 的 CMP SF. 交换膜 PSFAEM 的 IEC、 W_c 及 R_m 与季铵化反应时间及叔胺的种类密切相关.季铵化反应时间相同时,采用烷基中碳原子数少的叔胺 TEA 所制备的交换膜具有高的 IEC 与 W_c ,低的 R_m ;使用同一种叔胺时,随季铵化反应时间的增长,交换膜的 IEC 与 W_c 增大, R_m 减小.

关键词 阴离子交换膜,聚砜,离子交换容量,膜电阻

聚砜(PSF)是一类在分子主链上含有砜基的芳香族热塑性聚合物材料,具有优良的力学性能、热稳定性、化学稳定性及良好的加工性能^[1~5].在几种聚砜材料中,双酚 A 聚砜产量大,应用最为广泛,不仅作为结构材料广泛应用于机械、航空、电子及电气等工业领域,而且在膜材料(包括滤膜与电渗析膜)方面也有着极为重要的应用,比如,聚砜超滤膜、聚砜中空纤维膜、聚砜纳滤膜、聚砜复合膜、聚砜亲合膜及聚砜离子交换膜等^[6~11].

离子交换膜由于其荷电特性,在直流电场作用下,具有独特的离子选择性透过性能,可有效地进行离子体系的传输迁移与分离分级,在燃料电池、电解工业、湿法冶金、物质的分离纯化与浓缩、环境保护、清洁化生产等领域都有着十分重要的作用^[12~17].目前,以离子交换膜为基础的电渗析、扩散渗析等过程涉及诸多工业领域,研究开发高性能(低电阻、高力学性能与化学稳定性)的均相离子交换膜是国家的重大需求^[18].以聚砜为基质材料,通过分子设计,经过一定的化学反应过程,制备高性能的离子交换膜,是目前国内外备受关注的研究课题^[19,20],尤其在我国,自主开发性能优良的聚砜离子交换膜具有十分重要的科学意义

与应用价值.

本研究使用无致癌毒性的氯甲基化试剂 1,4-二氯甲氧基丁烷对聚砜实施了氯甲基化,探索研究了主要因素对氯甲基化反应的影响规律;然后以几种叔胺为试剂,以联吡啶为交联剂,通过季铵化反应,制备了阴离子交换膜,研究了交换膜的化学结构与主要性能(离子交换容量、含水量及膜电阻)的关系.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚砜(PSF,上海塑料工业联合公司曙光化工厂),工业级;1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB),自制^[21];无水四氯化锡(天津市元立化工有限公司),分析纯;无水氯化锌(江苏金坛县试剂厂),分析纯;1,2-二氯乙烷(中外合资石家庄富达化工有限公司),分析纯;三乙胺(TEA,天津市化学试剂研究所),分析纯;三丙胺(TPA,常州市傲华化工有限公司)分析纯;三丁胺(TBA,天津市福晨化学试剂厂),分析纯;4,4'-联吡啶(上海永增化工有限公司),分析纯;其它所用试剂均为市售分析纯试剂.

DRX300 型核磁共振仪(美国 Bruker 公司);

* 2009-11-13 收稿,2009-12-29 修稿;山西省自然科学基金项目(项目号 2008021013)和山西省研究生优秀创新项目(项目号 20093077)资助;** 通讯联系人,E-mail:gaobaojiao@126.com

1700 型傅里叶红外光谱仪(美国 Perk in-Elmer 公司);WGR-1 氧弹式量热计(湖南长沙仪器);DDS-307 电导率仪(上海精密科学仪器有限公司).

1.2 氯甲基化聚砜的制备与表征

将 2 g 聚砜置于装有搅拌器及温度计的四口烧瓶中,加入 10 mL 二氯甲烷,使聚砜完全溶解,再加入 2.8 mL 的氯甲基化试剂 BCMB 和 0.26 mL 的 Lewis 催化剂 SnCl_4 ,于室温(25℃)下反应 3 h. 反应结束后用乙醇为沉淀剂,使产物聚合物析出,依次用 *N,N* 二甲基甲酰胺(DMF)、稀盐酸洗涤产物聚合物,再用蒸馏水多次洗涤,至洗涤液不含氯离子,真空干燥,即得氯甲基化聚砜(CMPSF). 改变反应溶剂及 Lewis 催化剂种类,进行上述实验,考察主要因素对聚砜氯甲基化反应的影响规律.

使用氧弹燃烧法使氯甲基化聚砜样品中的氯元素充分转变为氯根负离子,然后用佛尔哈德法测定氯含量^[21],用氯含量大小表示聚砜的氯甲基化程度;采用制膜法,分别测定聚砜和氯甲基化聚砜的红外光谱,通过比较,表征氯甲基化聚砜的化学结构;以 CDCl_3 作溶剂,分别测定聚砜和氯甲基化聚砜的氢谱,进一步确认氯甲基化聚砜的化学结构.

1.3 聚砜阴离子交换膜的制备与表征

称取 1 g 氯甲基化聚砜 CMPSF(其氯甲基化程度为 1.75 mmol/g),置于装有搅拌器及温度计的四口烧瓶中,再加入 20 mL DMF,使 CMPSF 完全溶解;加入三乙胺 1.94 mL,在 40℃ 下搅拌,使季铵化反应一定时间后,向反应体系中加入 0.0872 g 的交联剂 4,4'-联吡啶,搅拌下反应 10 min,停止搅拌,将反应液倒入培养皿中延流成膜,立即置于真空烘箱中,去除溶剂,干燥成膜,24 h 后取出,加入热水脱模,即得聚砜阴离子交换膜(PSFAEM). 系列地改变加入三乙胺后季铵化反应的时间,经 10 min 的交联反应,制得了季铵化程度不同的交换膜 PSFAEM(膜的厚度为 50 ~ 60 μm). 采用制膜法测定 PSFAEM 的红外光谱,确定其化学结构.

按上述步骤,分别使用三丙胺与三丁胺,制备了另外两种交换膜 PSFAEM.

1.4 聚砜阴离子交换膜性能的测定

1.4.1 离子交换容量(IEC)的测定 将离子交换膜 PSFAEM 浸泡于浓度为 1 mol/L 的 NaOH

溶液中,8 h 后更换溶液,反复 3 次,使离子交换膜中的 Cl^- 离子完全置换为 OH^- 离子;用蒸馏水将此置换膜洗涤多次,放入 40℃ 的真空烘箱中干燥 24 h. 准确称取干燥的置换膜约 0.1 g,置于 100 mL 锥形瓶中,加入 40 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液,使置换膜浸泡 24 h 后,用蒸馏水洗涤 3 次,将洗涤液与浸泡液合并,并向其中加入少量 HNO_3 溶液,使溶液呈酸性,采用佛尔哈德滴定法(返滴法)测得溶液中剩余的 Cl^- 离子的物质的量 n (mmol),按公式(1)计算离子交换容量 IEC (mmol/g).

$$\text{IEC} = \frac{c_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl}} - n}{m} \quad (1)$$

式中, c_{NaCl} (mol/L)与 V_{NaCl} (mL)分别是 NaCl 溶液的初始浓度与体积; n (mmol)为浸泡置换膜后溶液中剩余的 Cl^- 离子的物质的量; m (g)为置换膜的质量.

1.4.2 水含量(W_c)的测定 将离子交换膜 PSFAEM 样品置于蒸馏水中,在室温下浸泡 24 h,取出,用滤纸吸收表面沾附的蒸馏水,立即称重;然后置于 60℃ 的真空烘箱中,干燥 24 h,称重;按公式(2)计算水含量 W_c (g/g).

$$W_c = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \quad (2)$$

式中 W_1 (g)为湿膜的质量; W_2 (g)为干膜的质量.

1.4.3 膜电阻(R_m)的测定 采用铂电极,自行设计制作电导池,测定交换膜 PSFAEM 的膜电阻 R_m . 电导池的结构如图 1 所示. 两铂电极固定在一电导池两侧,将电导池分隔为两半,分隔处有一圆孔,将交换膜 PSFAEM 紧夹在分隔处;电导池两腔室内放置一定浓度的 KCl 溶液.

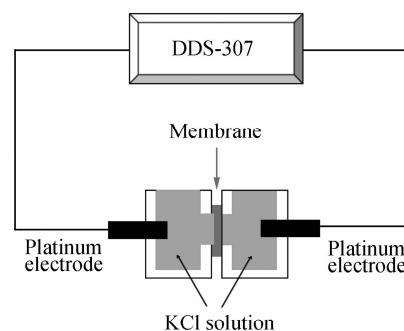


Fig. 1 Apparatus for membrane resistance measurement

首先以标准电导电极(电导池常数为一定值)为基准,使用电导率仪 DDS-307 测定计算上

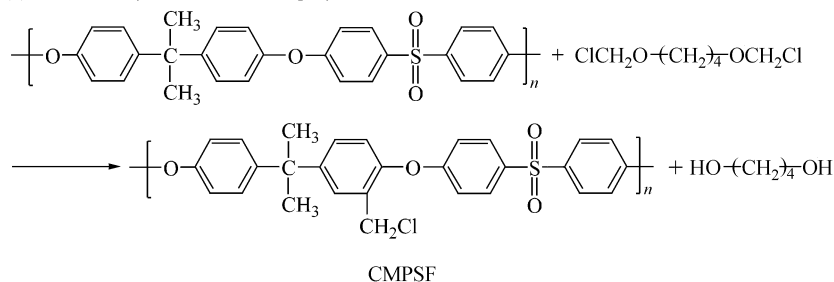
述电导池的常数为 J ; 用电导率仪测得分隔处在无膜及有膜情况下的电导率, 分别为 k_1 和 k_2 , 采用公式(3)计算两种情况下的电阻值 R_1 和 R_2 ; 再使用公式(4)计算离子交换膜 PSFAEM 的膜电阻 $R_m (\Omega \cdot \text{cm}^2)$.

$$R = \frac{J}{k} \quad (3)$$

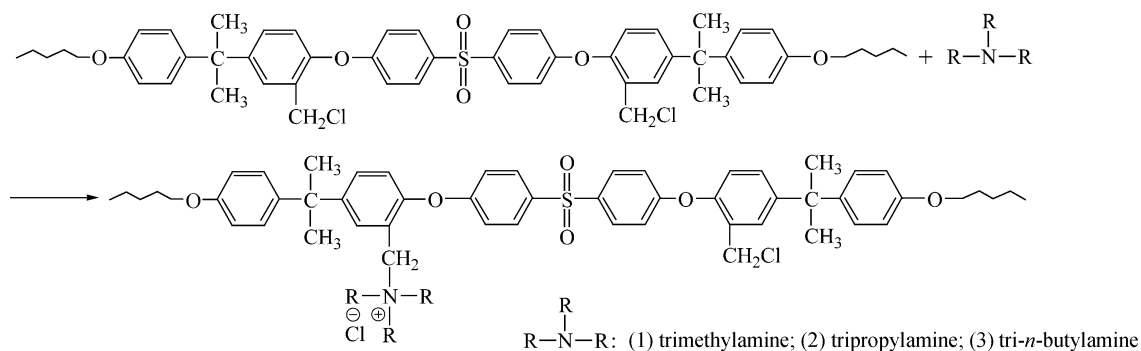
$$R_m = S(R_2 - R_1) \quad (4)$$

(3)与(4)两式中, $J(\text{m}^{-1})$ 为所设计电导池的电导池常数; $k(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$, k_1 或 k_2 为溶液在两种情况

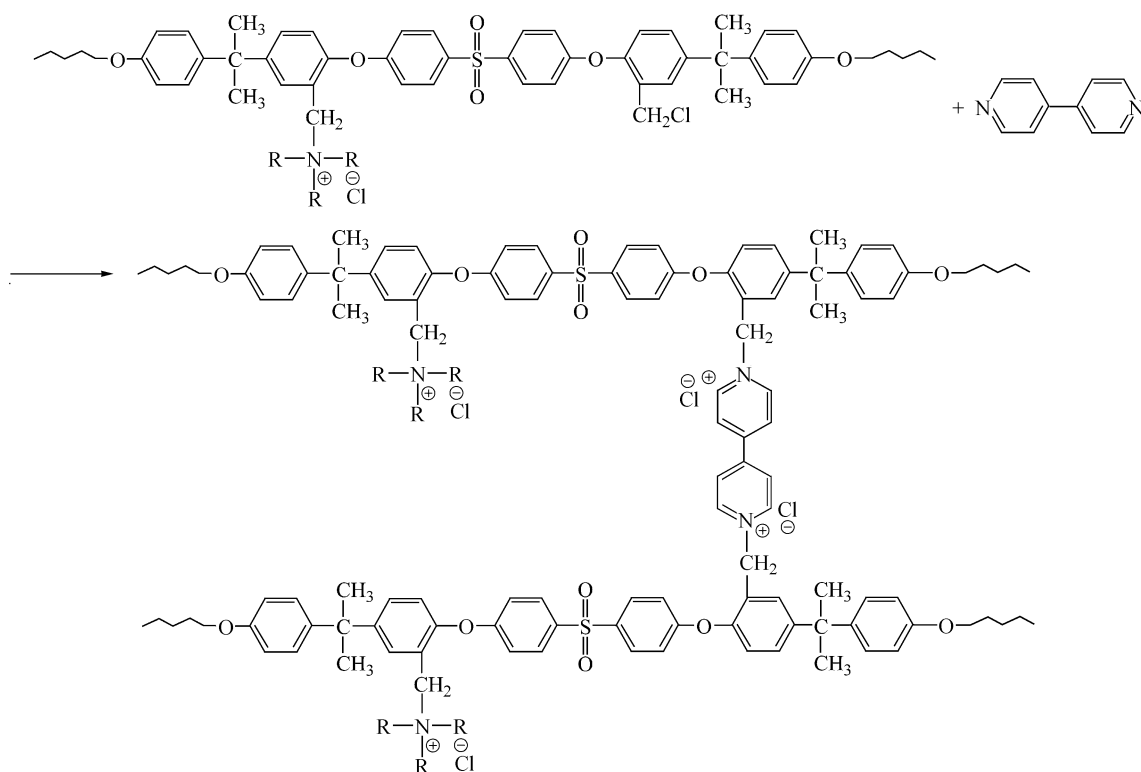
(1) Chloromethylation reaction of polysulfone



(2) Quaternization of modified polysulfone



(3) Crosslinking reaction of modified polysulfone



Scheme 1 Chemical process of preparing polysulfone anion-exchange membrane PSFAEM

下的电导率; $R_1(\Omega)$ 与 $R_2(\Omega)$ 为溶液在两种情况下的电阻值; $S(\text{cm}^2)$ 为圆孔处交换膜的面积。

2 结果与讨论

2.1 聚砜阴离子交换膜的制备过程

BCMB 是一种无致癌性的氯甲基化试剂。在路易斯酸催化剂的作用下,使溶解于氯仿溶剂中的聚砜绿色地进行氯甲基化反应,化学改性为氯甲基化聚砜 CMPSF;使用 3 种叔胺,使 CMPSF 得以季铵化;在反应体系中加入 4,4'-联吡啶,与 CMPSF 大分子链上剩余的氯甲基发生季铵化反应,一个 4,4'-联吡啶分子可与两条 CMPSF 大分子链上的氯甲基发生季铵化反应,从而使大分子链之间得以交联,得到具有一定强度的聚砜阴离子交换膜 PSFAEM,制备该交换膜的整个化学过程如示意式 1 所示。

2.2 氯甲基聚砜 CMPSF 的表征

2.2.1 红外光谱 图 2 给出了聚砜 PSF 与改性聚砜 CMPSF 的红外光谱。

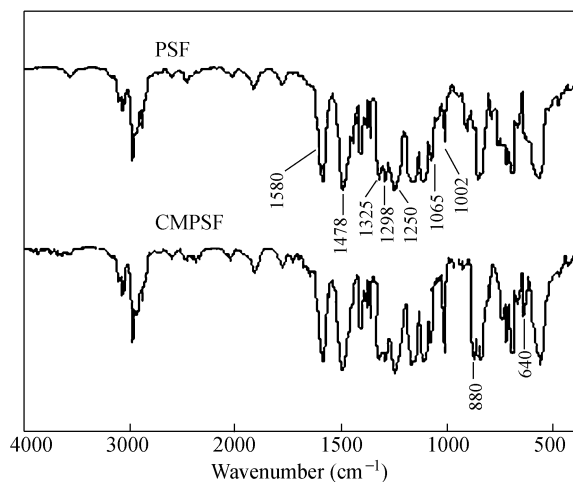


Fig. 2 Infrared spectra of PSF and CMPSF

在 PSF 的红外光谱中,1065 cm^{-1} 的谱峰为亚砜基($-\text{SO}_2-$)的对称伸缩振动吸收峰,1325 与 1298 cm^{-1} 处的谱峰为亚砜基的非对称伸缩振动吸收峰;1250 与 1002 cm^{-1} 处的谱峰则为芳香醚的特征的芳香醚键的非对称伸缩振动吸收;1580 与 1478 cm^{-1} 处的峰为苯环的特征吸收峰。

将 CMPSF 的红外光谱与 PSF 的红外光谱相比较,会发现,在 640 和 880 cm^{-1} 处明显出现 2 个新峰,其中 640 cm^{-1} 是氯甲基 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 C—Cl 键的伸缩振动,880 cm^{-1} 是苯环上 1,2,4 号位发生三元取代后的特征吸收峰,这些谱峰的变化

表明,在 BCMB 的作用下聚砜已发生了氯甲基化反应,生成了经氯甲基化修饰的 CMPSF。

2.2.2 核磁共振氢谱 图 3 与图 4 分别给出了聚砜 PSF 与改性聚砜 CMPSF 的氢谱。

在聚砜 PSF 的谱图中,化学位移集中在 $\delta = 6.90 \sim 7.86$ 处的各峰,为苯环上各种氢质子的共振信号(已标注在分子结构式中);化学位移为 $\delta = 1.72$ 处的峰,则为甲基 $-\text{CH}_3$ 上氢质子的共振信号。

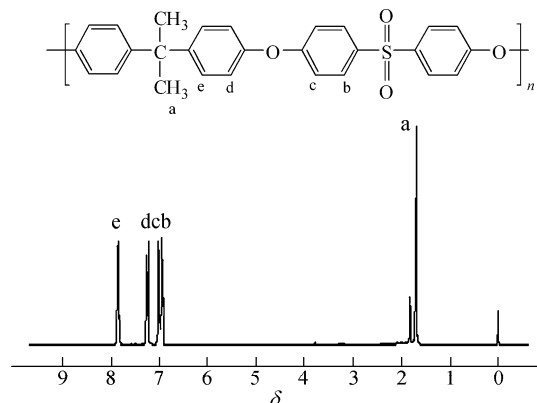


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of PSF

在改性聚砜 CMPSF 的谱图中,化学位移集中在 $\delta = 6.85 \sim 7.86$ 处的各峰,为苯环上各种氢质子的共振信号(已标注在 CMPSF 的分子结构式中);化学位移为 $\delta = 1.72$ 处的峰,仍为甲基 $-\text{CH}_3$ 上氢质子的共振信号;在 $\delta = 4.56$ 处所出现的新峰,为氯甲基 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 上氢质子的共振信号。上述所测定的氢谱结果与文献值十分吻合^[22,23],说明聚砜已被氯甲基化,形成了化学改性的聚砜 CMPSF。

2.3 主要因素对聚砜氯甲基化反应的影响

2.3.1 反应溶剂性质的影响 固定其它条件,采用 3 种可以溶解聚砜的溶剂,进行了氯甲基化反应,聚砜氯甲基化程度(CMD, mmol/g)随时间的变化曲线如图 5 所示。3 种溶剂为二氯甲烷(CH_2Cl_2)、氯仿(CHCl_3)与 1,2-二氯乙烷($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$),它们的介电常数与极性常数列于表 1 胺-胺表中显示,3 种溶剂极性大小的顺序为 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3$ 。

Table 1 Data of dielectric constant and polarity constant of various solvents

Substance	CH_2Cl_2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	CHCl_3
$\varepsilon(25^\circ\text{C})$	9.08	10.36	4.81
$E_T(30)(\text{kJ/mol})$	171.8	175.1	163.4

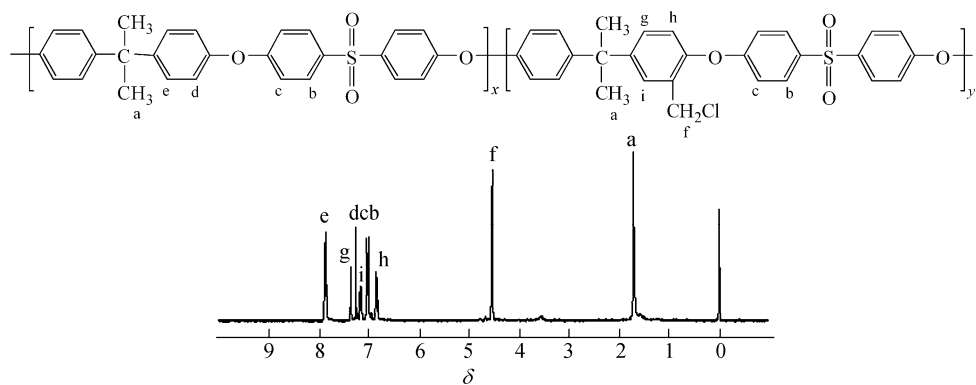
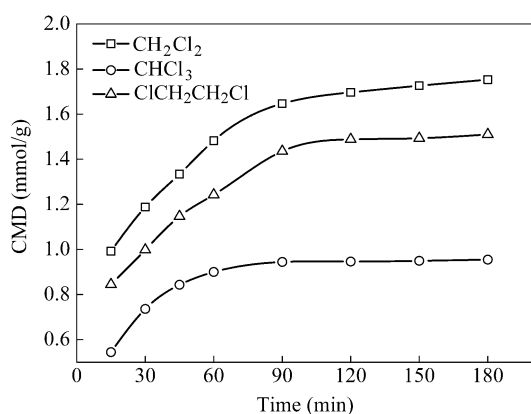
Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of CMPSF

Fig. 5 Variation of chloromethylation degree of PSF with time with different solvents
Temperature: 25°C; Catalyst: SnCl_4

从图 5 中清楚地看到,在 3 种溶剂中氯甲基化反应速率快慢的顺序为 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CHCl}_3$,这种差别来源于它们的极性.聚砜的氯甲基化反应由苯环上的亲电取代反应(烷基正碳离子为进攻物种)与其后的亲核取代反应(Cl^- 离子为进攻物种)2 个反应步骤组成^[21].在极性较强的溶剂中,聚砜大分子链能充分伸展开来,取代反应位点可充分暴露于溶剂中,有利于烷基正碳离子的进攻,会使取代反应速率加快,故在极性较强的二氯甲烷及 1,2-二氯乙烷两种溶剂中,聚砜氯甲基化反应的速率较比在极性较弱的 CHCl_3 要快得多.但是如果溶剂的极性太强,对进攻试剂(亲电物种或亲核物种)都会产生强的溶剂化作用,阻碍它们对底物的进攻^[21],反而会减弱反应速率,这可能就是聚砜在极性最强的溶剂 1,2-二氯乙烷中其氯甲基化反应速率反而比在二氯甲烷慢的原因.显然,对于本研究体系,适宜的溶剂为二氯甲烷,反应 3 h,可制得氯甲基化程度为 1.75

mmol/g 的 CMPSF.

2.3.2 催化剂性质的影响 分别采用 SnCl_4 、 AlCl_3 及 ZnCl_2 3 种 Lewis 酸催化剂,进行了 PSF 的氯甲基化反应,图 6 给出了 3 种催化剂反应体系中 PSF 的氯甲基化程度随时间的变化.图 6 中显示,在相同的反应条件下,以 SnCl_4 为催化剂时,所得产品的氯甲基化程度较高,因此, SnCl_4 的催化效果明显好于 AlCl_3 及 ZnCl_2 . 产物的氯甲基化程度的高低与催化剂的酸性强弱有着直接的关系,3 种 Lewis 酸催化剂的酸性为 $\text{AlCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{ZnCl}_2$, 所以, SnCl_4 接受电子对的能力要比 ZnCl_2 强,更容易与 BCMB 作用形成烷基碳正离子,能更有效地加快 PSF 氯甲基化反应的速率,故 SnCl_4 的催化活性高于 ZnCl_2 ; 在实验中发现,在反应体系中加入 AlCl_3 后,体系的黏度很快变大,这可能是由于 AlCl_3 酸性太强,使 PSF 迅速发生氯甲基化反应的同时,还会立即发生附加交联反应,故使体系变黏稠,不但产生交联聚合物,还由于扩散困难,不利于氯甲基化反应的持续进行,故使用酸性最强 AlCl_3 时,PSF 氯甲基化反应的速率反而比使用 SnCl_4 时要慢.显然,对于本研究体系,适宜的 Lewis 催化剂为 SnCl_4 .

2.4 阴离子交换膜 PSFAEM 的主要性能

2.4.1 离子交换容量 在制备交换膜 PSFAEM 的季铵化反应步骤时,分别采用了 TEA、TPA 及 TBA 等 3 种叔胺,图 7 给出了 3 种体系所制备的交换膜 PSFAEM 其 IEC 随季铵化反应时间的变化曲线.从图 7 可以清楚地看出,(1)随季铵化反应时间的增长,IEC 的数值增大;(2)使用 3 种季铵化试剂所制备的交换膜 PSFAEM,它们的 IEC 的大小有如下的顺序 $\text{TEA} > \text{TPA} > \text{TBA}$.

随季铵化反应时间的增长,季铵化反应不断

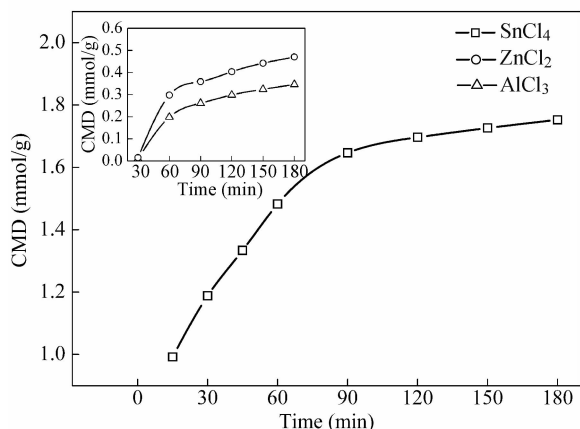


Fig. 6 Variation of chloromethylation degree of PSF with time by using different catalysts
Temperature: 25°C; Solvent: CH₂Cl₂

地进行,氯甲基化聚砜 CMPSF 的季铵化程度在增大,交换膜 PSFAEM 中可交换的阴离子数目不断增多,故离子交换容量随季铵化反应时间而增大;季铵化反应的速率还与叔胺分子的位阻密切相关^[24,25]. 3 种叔胺的结构相比,与 N 原子相连的 3 个烷基,在 TEA 分子中其(乙基)的长度最短,而在 TBA 分子中其(丁基)的长度最长,因此,采用 TEA 进行季铵化反应时空间位阻最小,季铵化反应最易进行,即季铵化反应的速率最快,而采用 TBA 时位阻最大,故在相同反应时间内,采用 TEA 时,交换膜 PSFAEM 的季铵化程度最大,导致了上述离子交换容量的次序. 图 7 显示,当季铵化反应时间为 24 h 时,采用 TEA 所制备的交换膜具有高达 1.43 mmol/g 的离子交换容量.

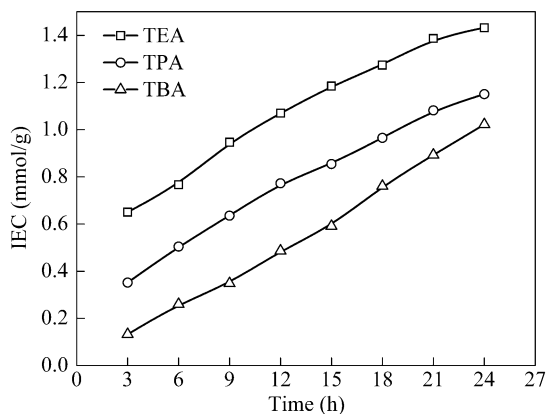


Fig. 7 Variation of ion-exchange capacity of PSFAEM with time by using different quaternization reagents
Temperature: 40°C; Solvent: DMF

2.4.2 水含量

图 8 给出了使用 3 种叔胺分

别制备的交换膜 PSFAEM,其含水量 W_c 随季铵化反应时间的变化曲线. 从图 8 可以看出,(1)随季铵化反应时间的增长,交换膜的含水量在增大;(2)使用 TEA 所制备的交换膜 PSFAEM,其含水量比使用另外两种叔胺 TPA 及 TBA 制备的交换膜要高得多.

随季铵化反应时间的增长,由于交换膜的季铵化程度在不断增大,季铵离子的水合作用使交换膜的含水量在不断增大;由于采用 TEA 时,季铵化反应的速率最快,故在相同时间内用 TEA 制备的交换膜 PSFAEM,膜中的季铵离子数目最多,水合作用最强,其含水量最高;另外,TPA 及 TBA 分子中 3 个烷基(丙基与丁基)的疏水性比 TEA 分子中 3 个烷基(乙基)的疏水性要强,季铵离子的水合作用较弱,这也是导致后两种膜含水量低的原因之一. 图 8 显示,当季铵化反应时间为 24 h 时,采用 TEA 所制备的交换膜,其含水量高达 2.5 g/g.

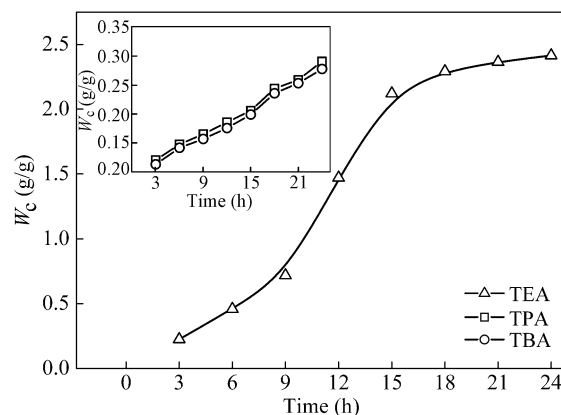


Fig. 8 Variation of water content of PSFAEM with time by using different quaternization reagents
Temperature: 40°C; Solvent: DMF

2.4.3 膜电阻 图 9 给出了使用 3 种叔胺分别制备的交换膜 PSFAEM,其膜电阻 R_m 随季铵化反应时间的变化曲线. 从图 9 可以发现,(1)随季铵化反应时间的增长,交换膜的膜电阻 R_m 在不断减小;(2)使用 3 种季铵化试剂所制备的交换膜 PSFAEM,它们的膜电阻 R_m 大小顺序为 TEA < TPA < TBA.

离子交换膜的膜电阻基本由两个因素决定:膜的离子交换容量与水含量^[25-27]. 膜的离子交换容量越大,膜中的活性位点数目(对于交换膜 PSFAEM,即键合的季铵离子数目)越多,意味着交换及传输反离子的能力越强,即导电能力就越

强,膜电阻就越小;离子的传输需要以水作为通道,故交换膜中的水含量越大,越有利于离子的传输,交换膜的导电能力就越强,膜电阻就越小。

随着季铵化反应时间的增长,由于交换膜 PSFAEM 的离子交换容量与含水量都在增大(见上面的分析),故膜电阻在不断减小;使用 3 种叔胺制备的交换膜,由于离子交换容量与含水量都是使用 TEA 时最优,使用 TBA 时最差,故膜电阻 R_m 会有上述的顺序。图 9 显示,当季铵化反应时间为 24 h 时,采用 TEA 所制备的交换膜,其膜电阻很低,仅为 $0.49 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

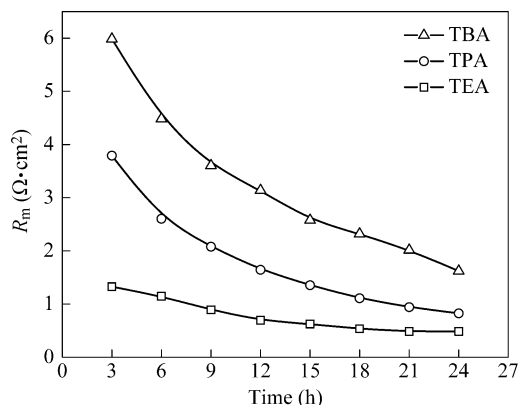


Fig. 9 Variation of membrane resistance of PSFAEM with time by using different quaternization reagents
Temperature: 40°C ; Solvent: DMF

离子交换容量、含水量及膜电阻是离子交换膜的3种最基本的性能^[28]。上述实验结果表明,

采用 TEA 所制备的交换膜,本征性能优良(高离子交换容量、高含水量与低膜电阻)。但实验中发现,其机械强度要比采用 TPA 及 TBA 所制备的交换膜差些。因此,对于聚砜阴离子交换膜的性能评价,还需要进行综合考虑;对于结构因素对性能的影响还需要进行更深入的研究(比如交联剂用量对性能的影响);对于其它性能(交换膜的力学性能、尺寸稳定性、传质性能及热稳定性等),还需要进行进一步的考察,以期获得综合性能优良的聚砜阴离子交换膜,以满足国家经济发展的需求。

3 结论

以无致癌毒性的 1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB)为氯甲基化试剂,可以顺利地实现聚砜的氯甲基化反应,溶剂极性与催化剂酸性对聚砜的氯甲基化反应都有较大的影响, SnCl_4 为适宜的 Lewis 催化剂,二氯甲烷为适宜的溶剂。以叔胺为试剂,以 4,4'-联吡啶为交联剂,通过季铵化反应成功地制备了聚砜阴离子交换膜 PSFAEM。季铵化反应的时间与叔胺的种类对交换膜的主要性能(IEC、 W_c 、 R_m)都有很大的影响,以三乙胺为季铵化试剂时,所得交换膜 PSFAEM 具有高的离子交换容量、高含水量与低膜电阻;而以三丁胺为季铵化试剂时,所得交换膜的离子交换容量低、含水量低且膜电阻大。

REFERENCES

- Nechifor G, Voicu S I, Nechifor A C, Garea S. Desalination, 2009, 241: 342 ~ 348
- Devrim Y, Erkan S, Bac N, Eroglu I. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34: 3467 ~ 3475
- Arthanareeswaran G, Mohan D, Raajenthiren M. Appl Surf Sci, 2007, 253: 8705 ~ 8712
- Zhang Y Q, Shan L B, Tu Z Y, Zhang Y H. Sep Purif Technol, 2008, 63: 207 ~ 212
- Fang J K, Chiu H C, Wu J Y, Suen S Y. Reactive and Funct Polym, 2004, 59: 171 ~ 183
- Zodrow K, Brunet L, Mahendra S, Li D, Zhang A, Li Q, Alvarez P J J. Water Res, 2009, 43: 715 ~ 723
- Silva A I, Mateus M. J Biotechnol, 2009, 139: 236 ~ 249
- Miao J, Chen G, Gao C, Dong S. Desalination, 2008, 233: 147 ~ 156
- Ghosh A K, Hoek E M V. J Membrane Sci, 2009, 336: 140 ~ 148
- Mukherjee S, Roy D, Bhattacharya P. Sep Purif Technol, 2008, 60: 345 ~ 351
- Smitha B, Devi D A, Sridhar S. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33: 4138 ~ 4146
- Devrim Y, Erkan S, Bac N, Eroglu I. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34: 3467 ~ 3475
- Savari S, Sachdeva S, Kumar A. J Membrane Sci, 2008, 310: 246 ~ 261
- Sabba N, Akretche D E. Desalination, 2006, 193: 422 ~ 425
- Chen S S, Li C W, Hsu H D, Lee P C, Chang Y M, Yang C H. J Hazard Mater, 2009, 161: 1075 ~ 1080
- Wu J S, Liu C H, Chu K H, Suen S Y. J Membrane Sci, 2008, 309: 239 ~ 245
- Serra A M, Estela J M, Cerdà V. Talanta, 2009, 78: 790 ~ 794
- Xu Tongwen (徐铜文). Membrane Sci Technol (膜科学与技术), 2008, 28: 1 ~ 10

- 19 Zhou J F, Unlu M, Vega J A, Kohl P A. J Power Sources, 2009, 190: 285 ~ 292
- 20 Fu Y Z, Li W, Manthiram A. J Membrane Sci, 2008, 310: 262 ~ 267
- 21 Shen Yanling(申艳玲), Yang Yunfeng(杨云峰), Gao Baojiao(高保娇), Zhu Yong(朱勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (6): 559 ~ 565
- 22 Wang G G, Weng Y M, Chu D, Chen R R, Xie D. J Membrane Sci, 2009, 332: 63 ~ 68
- 23 Park J Y, Acar M H, Akthakul A, Kuhlman W, Mayes A M. Biomaterials, 2006, 27: 856 ~ 865
- 24 Xu T W, Liu Z M, Yang W H. J Membrane Sci, 2005, 249: 183 ~ 191
- 25 Wu L, Xu T W, Yang W H. J Membrane Sci, 2006, 286: 185 ~ 192
- 26 Xu T W, Yang W H. J Membrane Sci, 2001, 190: 159 ~ 166
- 27 Xing D B, Zhang S H, Yin C X, Yan C, Jian X G. Mater Sci Eng, 2009, 157: 1 ~ 5
- 28 Xu T W, Liu Z M, Li Y, Yang W H. J Membrane Sci, 2008, 320: 232 ~ 239

PREPARATION AND STRUCTURE/PROPERTY RELATIONSHIP OF POLYSULFONE ANION-EXCHANGE MEMBRANES

DU Ruikui, GAO Baojiao, LI Yanbin, WANG Ling

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Polysulfone (PSF) was chloromethylated using 1,4-bis(chloromethoxy)butane (BCMB) without carcinogenic toxicity as chloromethylation reagent, resulting in chloromethylated polysulfone (CMPSF). The chemical structure of CMPSF was characterized by FTIR, $^1\text{H-NMR}$ and chemical analysis method. The effects of main factors on the chloromethylation reaction of PSF were examined. By using three tertiary amines, triethylamine (TEA), tripropylamine (TPA) and tri-*n*-butylamine (TBA), the quaternization reaction of CMPSF was carried out, respectively, and then the crosslinking reaction was performed with 4,4'-bipyridine as crosslinker, obtaining polysulfone anion-exchange membrane (PSFAEM). The main properties of PSFAEM were determined including ion-exchange capacity (IEC), water content (W_c) and membrane resistance (R_m). The experimental results show that the chloromethylation reaction of PSF with BCMB can be carried out favorably, and CMPSF with a chloromethylation degree of 1.75 mmol/g can be obtained as with chloroform as solvent and SnCl_4 as Lewis catalyst. The properties of PSFAEM such as IEC, W_c and R_m are closely related with quaternization time and the structure of the tertiary amine. In the same quaternization time, the anion-exchange membrane PSFAEM prepared with TEA, in whose molecule the number of carbon atom in alkyl group on N atom is small, has relatively high IEC, W_c and lower R_m . As using the same tertiary amine, the IEC and W_c of PSFAEM are increased with increasing the quaternization time, and R_m decreases.

Keywords Anion-exchange membrane, Polysulfone, Ion-exchange capacity, Membrane resistance