

酸碱滴定测离子交换容量 (IEC). 将膜浸入 2mol/l 的所需对离子的盐溶液中过夜进行对离子交换.

2. 渗透汽化 系统装置如图 1. 带有温度控制和电磁搅拌的不锈钢渗透池, 原料液

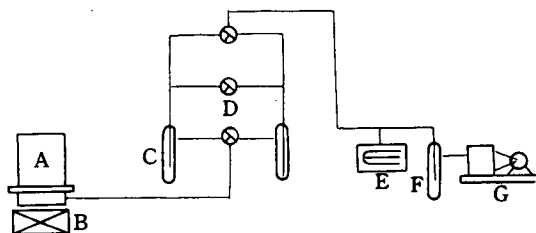


Fig.1 Schematic presentation of pervaporation system

- A: Permeation cell; B: Electromagnetic stirrer;
C: Collector trap; D: Three-way plug;
E: Vacuum gage; F: Buffer tube;
G: Vacuum pump

约 350 ml. 离子膜在料液中充分浸泡后置于池内不锈钢微孔支撑板上. 膜下侧压力保持在 5—40Pa. 有效膜面积 38.5 cm². 透过物用液氮冷凝收集, 阿贝折光仪分析组成. 渗透速率为 $J(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 分离系数

$$\alpha_{w/d} = \frac{X_w/X_D}{Y_w/Y_D}$$

X 、 Y 分别表示透过物和料液中组分的重量百分数. 注脚 W 、 D 表示水和二氧六环.

3. 溶胀度测定 将离子膜裁成长方试条, 测其干膜面积 S_d . 然后置入不同浓度的二氧六环 / 水溶液中, 恒温下测其溶胀平衡时的面积 S_w , 溶胀度定义为

$$SD = \frac{S_w - S_d}{S_d} \times 100\%$$

结果及讨论

1. 对离子的影响

离子交换膜用于渗透汽化时其性能与对离子的种类有关^[6,7]. 表 1 列出同一块磺化聚乙烯离子膜 (Cs^+ 除外) 交换成不同化合价对离子时对二氧六环 / 水混合液的分离性能. 可以看出, 料液在近恒沸组成时, 25℃, 该膜的分离系数很高, 透过物中的水含量在 99% 左右. 渗透速率也相当高.

同一族元素的对离子, 如 K^+ 和 Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 在相同的料液和实验条件下,

Tab.1 Effect of counterions on the flux and separation factor (Feed temperature: 25℃; thickness of membrane: 70μm; IEC: 1.86 meq/g)

Counterion	Water in feed (wt%)	Water in permeate (wt%)	$\alpha_{w/d}$	$J(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$
Na^+	20.0	98.3	231.3	398
K^+	21.0	99.2	466.5	286
Cs^+	27.0	99.3	384.0	702
Mg^{2+}	20.9	98.0	185.4	463
Ca^{2+}	20.7	98.5	251.6	172
Al^{3+}	21.0	99.0	372.0	286

* The results come from the author's work at SUNY-CESF, membrane thickness: 40.6μm, IEC: 2.33 meq/g

离子半径大, α 高, 而 J 较低; 反之, 离子半径小, α 较低, J 较高. 这与醇/水体系的分离规律相似^[9]. 按照溶解-扩散模型, 渗透分子在膜中的透过速率取决于它们在膜中的溶解度和扩散速度. 对于离子膜及二氧六环/水体系, 溶解度和扩散速度应主要受控于膜内离子对的水合能力. 前已证明, 氯磺化反应使聚乙烯的结晶度有所下降, 但反应主要在非晶区进行^[9]. 所以, 膜内磺酸盐离子对主要分布在膜的非晶区. 当膜与水溶液接触时, 水分子将溶入膜内, 形成以离子对为中心的水合离子壳层. 膜内离子基团达到一定密度 (即达到一定的 IEC) 时, 离子外壳层的水分子可以相互连接和交换, 从而在膜内非晶区形成一种“水通道”, 模型如图 2. 在浓度差的驱动下, 水分子从膜与料液接触的一侧向另一侧迁移. 膜内晶区起到交联点的作用, 阻止膜的进一步溶胀. 如所周知, 不同的对离子具有不同的水合能力. 如 Gierke^[10] 曾计算过 1200 Equ. v wt 的 Nafion 膜的不同对离子所形成的离子簇 (cluster) 水含量, Na^+ 为 1720, K^+ 为 520. 所以说, 离子半径小, 水合能力强, 离子对周围的水分子数目多, 相应膜的溶胀度就大, 膜内自由体积大, 于是在增加水的透过速率的同时, 二氧六环分子也容易透过, 显示出 J 增加, α 下降; 反之亦然. 不同对离子的膜在二氧六环/水中的溶胀度与此结论一致. 多价对离子在膜内还起离子交联的作用, 渗透过程变得更复杂.

2. 离子交换容量的影响

IEC 是影响离子膜性质的重要结构因素. 磺化聚乙烯离子膜的 IEC 对二氧六环/水混合液渗透汽化性能影响如表 2. 表中第一行为未经氯磺化的 LDPE 膜的性能. 数据表明, IEC > 1 meq/g 以后, α 和 J 有一个突跃的增加.

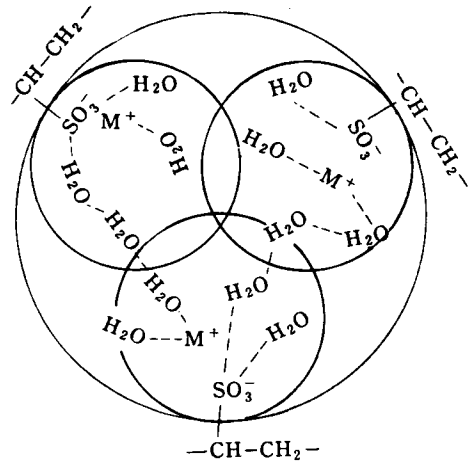


Fig.2 Schematic presentation of the intercross model of hydration ions in non-crystalline region of sulfonated polyethylene ion-exchange membrane

Tab.2 Pervaporation propertiege of dioxane/water mixtures through sulfonated polyethylene ion-exchange membranes with various IEC. (25 °C, Na^+)

IEC (meq/g)	Water in feed (wt%)	Water in permeate (wt%)	$\alpha_{w/d}$	J ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)
0	20.8	46.0	3.2	11
0.17	20.8	49.8	3.7	41
0.95	20.8	80.3	15.5	13
1.65	20.5	96.4	103.8	277
1.86	20.0	98.3	231.3	398

聚乙烯膜的氯磺化是一个非均相反应. 反应从膜表面向内部逐步进行. 对不同反应程度 (即不同的 IEC) 的膜染色, 然后用环氧树脂包埋超薄切片, 将膜截面进行显微观察 (如图 3) 发现, 当 IEC < 1 meq/g 时, 膜截面呈“夹心”结构, 中间为未反应的无色

聚乙烯。这种未反应的中间层随 IEC 增加而变薄, 当 IEC 达到 1 meq/g 时, 夹层消失, 表明膜内离子基团已趋均匀分布, 当 $IEC < 1$ 时, 膜的分选性能主要决定于膜内部未反应部分的性质, 即与 LDPE 膜性质相近。一旦沿膜截面磺酸化趋于均一, 膜内水合离子即可建立起“水通道”, J 与 α 即有一大幅度的提高。

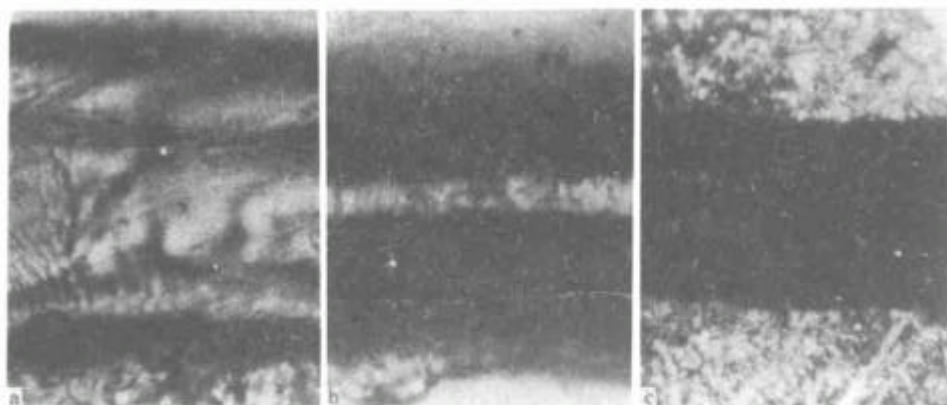


Fig.3 Photographs of dyed cross section of sulfonated polyethylene ion-exchange membranes with various IEC

a. IEC=0.17 meq/g; b. IEC=0.95 meq/g; c. IEC=1.65 meq/g

从膜的本体结构出发, 通过 IEC 可以对膜内离子基团的密度进行估计。假定磺酸基团在膜内非晶区均匀分布(事实上, 有不少证据表明离聚物的离子基团形成离子簇^[11], 关于半晶磺化聚乙烯离子膜中离子基团的分布本实验室正在研究中), LDPE 的体积结晶度为 40%, 密度 0.92g/cm^3 。当 $IEC=1\text{ meq/g}$ 时, 离子基团在非晶区的密度为 $9.2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 。若基团按立方面心密堆积配置, 基团间的最近距离约 1.15nm。磺酸基团的体积为 $68 \times 10^{-24}\text{cm}^3$ ^[12], 若按球状对称算, 半径约 0.25nm。于是两磺酸基团在膜中的最近距离约 0.65nm。虽然离子基团水合后会使得膜溶胀, 但可以看出, 水合离子外水分子是容易贯通的; 而二氧六环分子体积比水大, 且与水能形成氢键, 在水合离子间的扩散迁移困难, 必然是水优先透过膜, 从而得到高的 α 值。

3. 料液浓度的影响

实际的渗透汽化分离过程中, 料液浓度是不断改变的, 考察料液浓度对膜性能的影响是重要的。对于给定的膜, 二氧六环含量大于 80% 的料液浓度的影响如图 4。可以看出, 随着料液中二氧六环含量的增加, J 迅速下降, α 在二氧六环为 92% 处有一峰值。使用 GFT 膜分离醇/水、二氧六环/水和其他有机水混合物有类似的行为^[13], 对此未见有明确的解释。

我们认为, 这首先与膜在不同料液浓度中的溶胀情况, 即膜内自由体积大小有关。考察膜在不同组成料液中的溶胀行为(图 5)得出, 当料液中二氧六环含量大于 60% 时, 膜的溶胀度迅速减小。这一变化规律与 J 的降低是一致的, 表明料液中二氧六环含量增加, 膜的溶胀度降低, 膜内自由体积减小, 料液分子的扩散受到限制, 特别对于大尺寸的分子。另一方面, 膜内存在着多种的分子相互作用和聚集状态, 如水-水、水-二氧六

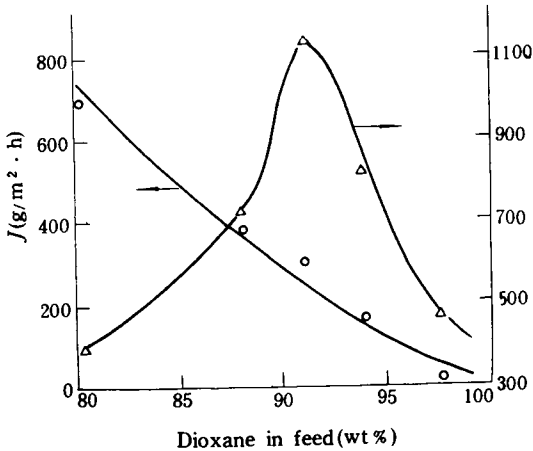


Fig.4 Dependence of separation properties on the dioxane concentration in feed
Counterion: K⁺; temperature: 35 °C; IEC: 1.86 meq/g

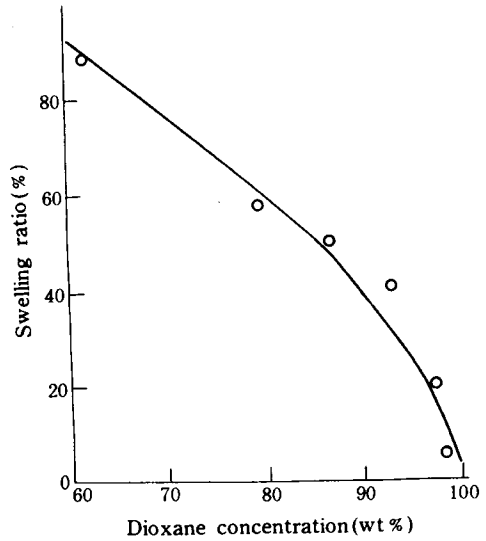


Fig.5 Swelling properties of sulfonated polyethylene ion-exchange membranes in dioxane/water mixtures
Counterion: Na⁺; IEC: 2.29 meq/g; membrane thickness: 70 μm temperature: 25 °C

环间的氢键, 水、二氧六环与膜的离子基团及膜基体的相互作用等。渗透分子在膜中的扩散既受控于分子间的相互作用及缔合状态, 也依赖于膜内自由体积及渗透分子的尺寸。随着料液浓度变化, 分子间的相互作用与膜内自由体积达到某一状态时, 二氧六环的扩散受到限制, 而水分子扩散限制较小, 显示 α 增加; 二氧六环浓度进一步增加, 其蒸汽分压增大, 膜内自由体积进一步减小, 水分子的扩散也受到限制, 渗透速率迅速下降, α 也随之降低。其间 α 出现峰值。壳聚糖膜分离醇/水体系有类似的行为^[14]。

4. 温度的影响

表 3 为同一种对离子的膜在不同温度下的分离结果。可以看出, 随温度升高, J 大幅度增加。有意义的是, 与一般醇/水体系的分离情况不同^[8], 在一定温度范围内, J 增加的同时, α 也有提高。

Tab.3 Effect of temperature on the flux and separation factor
(Counterion: Na⁺; Thickness of membrane: 70 μm; IEC: 1.86 meq/g)

Temperature (°C)	Water in feed (wt%)	Water in permeate (wt%)	α _{w/d}	J (g/m ² · h)
25	20.0	98.3	231.3	398
35	20.0	98.7	303.7	611
45	20.0	99.0	396.0	882
55	20.0	99.0	396.0	1221

温度升高, 分子运动加剧, 膜内自由体积增加, 水合离子解缔合容易, 水分子在膜中扩散速率增加, 所以 J 增加。膜材料和渗透分子的温度效应在低于某一温度 (如

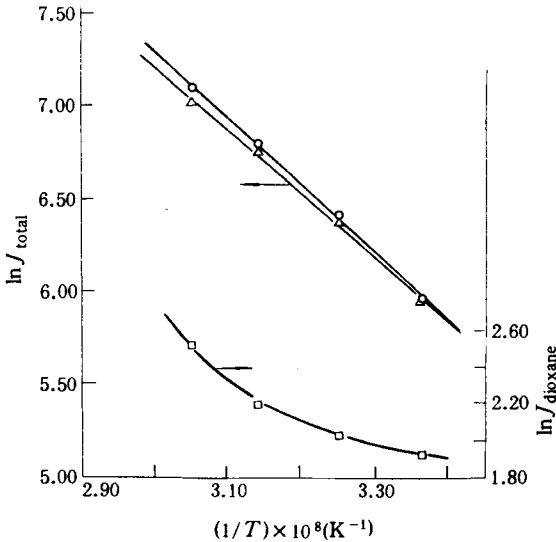


Fig.6 Semilog plot of flux vs. reciprocal of absolute temperature (○), (△), (□) total, water and dioxane, respectively; counterion: Na^+ ; thickness of membrane: $70\mu\text{m}$; IEC: 1.86meq/g

45℃)时尚不足以使体积较大的二氧六环分子的扩散速率增加超过水分子,即表现出温度增加, α 也增加. 从温度与 J 的 Arrhenius 关系 (图 6) 可求出总的表观渗透活化能 $E'_{\text{app}} = 30.40\text{kJ/mol}$, 水的表观渗透活化能 $E_{\text{app}}^w = 26.88\text{kJ/mol}$. 该值与水在聚乙烯中的扩散活化能 (59.45kJ/mol) 相比低得多, 而更接近于水的自扩散活化能 (18.46kJ/mol)^[15]. 这表明, 膜内确实存在一种“水通道”. 当温度高于 45℃ 时, 膜内自由体积进一步增大, 分子间作用力削弱, 二氧六环分子被活化, 其 J 值增加较快, 所以在 $\ln J_{\text{二氧六环}} \sim 1/T$ 图上呈现为一曲线, 于是二氧六环的渗透活化能也非单一数值.

参 考 文 献

- [1] Binning, R.C., Lee, R.J., Jennings, J.F., Martin, E.C., *Ind. Eng. Chem.*, 1961, 53, 45
- [2] Mulder, M.H.V., Hendrikman, J.O., Hegeman, H., Smolders, C.A., *J. Membrane Sci.*, 1983, 16, 269
- [3] Sander, U., Soukup, P., *J. Membrane Sci.*, 1988, 36, 463
- [4] Morel, G., Jozefonvicz, J., Aptel, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 2397
- [5] 李文俊、薛碚华、Cabasso, I., 功能高分子学报, 1990, 3, 33
- [6] Cabasso, I., Liu, Z., Makenzie, T., *J. Membrane Sci.*, 1986, 28, 109
- [7] Wenzlaff, A., Boddeker, K.W., Hattenbach, K., *J. Membrane Sci.*, 1985, 22, 333
- [8] Cabasso, I., Korngold, E., Liu, Z., *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, 1985, 23, 577
- [9] 薛碚华、李文俊, 功能高分子学报, 1989, 2, 276
- [10] Gierke, T.D., Munn, G.E., Wilsson, F.C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1981, 19, 1687
- [11] Eisenberg, A., and King, M., "Ion-containing Polymers, Physical Properties and structure", New York, Academic Pr., 1977
- [12] Gierke, T.D., Hsu, W.Y., in "Perfluorinated Ionomer Membrane", ACS Symposium Series 180, Washington, DC., 1982, p. 283
- [13] Wesslein, M., Heintz, A., Lichtenthaler, R. N., *J. Membrane Sci.*, 1990, 51, 169
- [14] 李文俊、潘文森、唐颖, 高等学校化学学报, 1992, 13 (3), 415
- [15] Yeo, S.C., Eisenberg, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 875

STUDIES ON THE PERVAPORATION SEPARATION OF DIOXANE/WATER MIXTURE BY THE SULFONATED POLYETHYLENE ION - EXCHANGE MEMBRANE

LI Wenjun , ZHONG Wei , ZHENG Wenyue , LI Ping

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

ABSTRACT

The sulfonated polyethylene ion - exchange membrane, which is hydrophilic, resistance to solvents and acid - alkali, was prepared by a heterogeneous photochemical chlorosulfonation of polyethylene film. Pervaporation separation of dioxane/water mixture through this membrane indicates that both flux and separation factor are very high when the feed is near azeotropic composition. The effects of counterions, temperature, ion - exchange capacity and feed concentration on the separation properties were discussed. The transport of permeants was supposed to be through a "water channel" formed from the connection of water cluster in the membrane. The "water channel" model was supported by the facts that the distance between two ion - groups is shorter than 10\AA for the membrane with 1 meq/g, and the apparent permeation activation energy of water in the membrane is near that of in water.

Key words Ion - exchange membrane, Pervaporation, Membrane separation, Dioxane/water mixture