

表3 饮水中若干有机卤化物检测极限

| 组份名称         | 气提法检测极限<br>(ppb) | 液上空间法检测<br>极限 (ppb) |
|--------------|------------------|---------------------|
| 氯仿           | 0.1              | 0.3                 |
| 四氯化碳         | 0.05             | 0.1                 |
| 1,1,2,2 四氯乙烷 | 0.05             | 2.4                 |
| 氯苯           | 10.0             | 700                 |
| 溴仿           | 0.7              | 200                 |

### 参 考 文 献

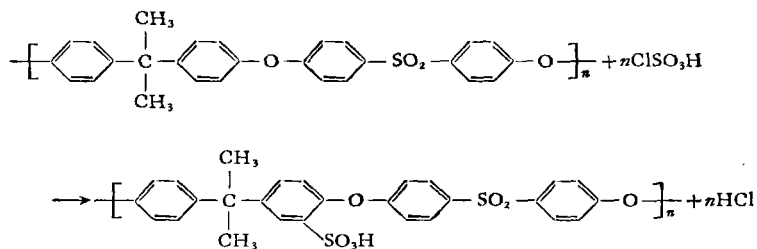
- [1] James, M. S. et al., *J. Amer. Water Works Ass.*, **67**, 634 (1975).  
 [2] 中国科学院环境化学研究所等, 出国参观考察报告, 美国环境科学, 科技文献出版社, 1977年8月.

- [3] Kaiser, K. L. E. et al., *Anal. Chem.*, **48**, 2207 (1976).  
 [4] Dowitz, B. et al., *Science*, **187**, 75 (1975).  
 [5] Richard, J. J. et al., *J. Amer. Water Works Ass.*, **69**, 62 (1977).  
 [6] Renberg, L., *Anal. Chem.*, **50**, 1836 (1978).  
 [7] Fujii, T., *Anal. Chem.*, **49**, 1985 (1977).  
 [8] Hites, R. A., *Advances in Chromatogr.*, **15**, 69 (1978).  
 [9] Nicholson, A. A., *Anal. Chem.*, **49**, 814 (1977).  
 [10] Junk, G. A. et al., *J. Chromatogr.*, **99**, 745 (1974).  
 [11] Kissinger, L. D. et al., *J. Amer. Water Works Ass.*, **68**, 435 (1976).  
 [12] Ballar, T. A. et al., *J. Amer. Water Works Ass.*, **66**, 739 (1974).

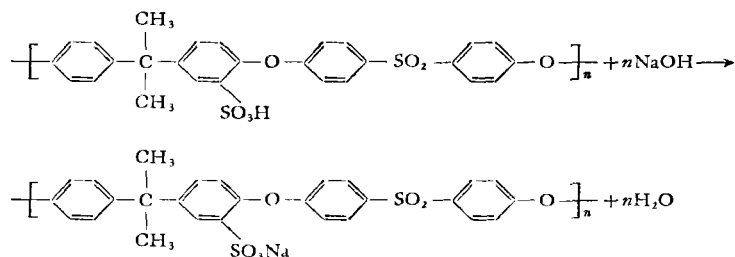
## 反渗透膜材料——磺化聚砜的制备

中国科学院环境化学研究所高分子材料组

磺化聚砜是一种新型的反渗透膜材料, 它具有良好的耐化学性和抗细菌分解的能力。它是由聚砜经磺化制得, 反应式如下:



由于酸型磺化聚砜不太稳定, 一般把它按下式转成稳定的钠盐或其他盐的形式:



近十年来, 国外发表了一些磺化聚砜反渗透膜的文献<sup>[1-4]</sup>, 但多为专利, 而且磺化聚砜的制备只有简单的描述。有关聚砜磺化反

应主要参数的研究尚未见报导。本工作是在用二氯乙烷作溶剂和氯磺酸作磺化剂的反应体系中, 对反应温度、氯磺酸用量、反应时间、

溶剂中水份和转型方法等因素对磺化聚砜离子交换容量、比浓粘度等性能的影响加以探讨,以便找出较好的制备条件。

## 实验部分

### (一) 原料和试剂:

本实验所用聚砜系上海天山塑料厂产品,特性粘度 0.60 左右,使用前在 40 毫米汞柱真空度下于 80℃ 真空烘箱中烘 48 小时。所用二氯乙烷为分析纯(北京化工厂),氯磺酸为三级纯(北京化工厂),异丙醇为二级纯(北京化工厂)。

### (二) 聚砜的磺化

在装有搅拌器、干燥管、滴液漏斗、空气冷凝器和温度计的 1,000 毫升三口瓶中,加入 300 毫升二氯乙烷和 20 克聚砜,搅拌溶解均匀后,在一定温度下,一定时间内滴加一定量氯磺酸和 100 毫升二氯乙烷的混合液,然后继续反应一段时间。随着氯磺酸的滴加,反应物由清变混,继而分相。到时间后,停止搅拌,倒出二氯乙烷,用新的二氯乙烷洗涤产物 2—3 次,再加入 200 毫升二氯乙烷和异丙醇(4:1)的混合物,搅拌溶解。待全溶后,在搅拌下加入过量的 0.25 N NaOH 水溶液,转成钠型磺化聚砜,呈白色颗粒析出。

加热蒸出二氯乙烷,然后过滤,用蒸馏水洗至中性,放在 60℃ 真空烘箱中烘干,产品约为 20 克。

对于磺化度较高的磺化聚砜(IEC 大于 0.90),用 NaOH 水溶液转型会导致溶胀甚至溶解,后处理困难,可改用甲醇钠溶液进行中和<sup>[4]</sup>。接着过滤,并用异丙醇洗二次,再用蒸馏水洗至中性,在真空烘箱中干燥,得到的也是白色粉末状的钠型磺化聚砜。

### (三) 离子交换容量(IEC)的测定:

我们采用的是相似于文献[7]的直接测定法。

### (四) 比浓粘度的测定:

比浓粘度是用乌式粘度计测定的<sup>[5,6]</sup>。溶

剂为含 10 克/升  $\text{NaNO}_3$  的分析纯二甲基甲酰胺(DMF),温度为  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ,聚合物浓度为 8 克/升。

## 结果和讨论

### (一) 氯磺酸用量的影响:

氯磺酸用量对交换容量的影响结果列于图 1、图 2 和表 1。由图 1 可以看出交换容量随氯磺酸用量增加而增加。在克分子比为 0.6—1.0 时增加较快,以后变慢。而且似乎要想制得具有交换容量的磺化聚砜,氯磺酸/聚砜单元必须在 0.55 克分子以上。在另外的实验中,曾采用 0.1、0.2、0.3、0.4 克分子比,所得产品交换容量均等于或小于 0.02。这可能是因为(1)聚砜链中含有  $-\text{SO}_2-$  吸电子基团,它使苯环钝化,从而使聚砜较难磺化,需要氯磺酸过量;(2)水份的影响不仅是消耗氯磺酸,而且生成的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HCl}$  对磺化反应有影响,从而使交换容量更快地减小[见结果和讨论(二)]。这样溶剂中水份对交换容量的影响也即在氯磺酸用量小时相对地大点,氯磺酸用量高时相对地小点;(3)在氯磺酸用量增加时,由于磺化聚砜达到一定磺化度即沉淀下来,这样便成为异相反应。所以

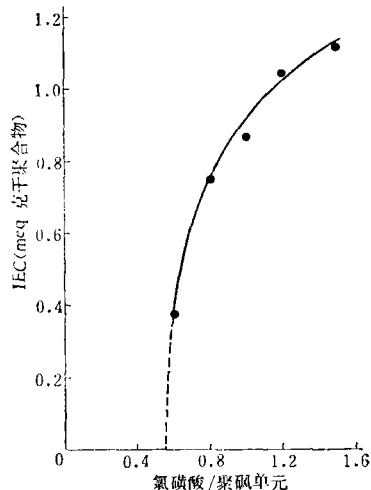


图 1 氯磺酸用量与交换容量的关系  
溶剂含水量 0.019%; 反应温度: 15℃;  
反应时间: 滴加 1 小时, 继续反应半小时。

在氯磺酸用量高到一定程度时, 交换容量增加变慢。由图 2 也可看出, 聚砜较聚苯醚难以磺化得多。

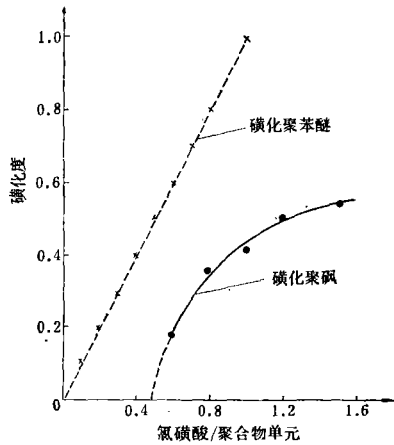


图 2 磺化度与氯磺酸/聚合物单元之间的关系  
曲线<×>的反应条件为反应温度: 室温, 滴加 20 分钟。  
曲线<●>的反应条件同图 1。  
\* 磺化聚苯醚的数据引自“Reverse Osmosis Membrane Research”263 页。

表 1 氯磺酸用量的影响

|          |      |       |      |      |      |
|----------|------|-------|------|------|------|
| 氯磺酸/聚砜单元 | 0.6  | 0.8   | 1.0  | 1.2  | 1.5  |
| 离子交换容量   | 0.39 | 0.75  | 0.85 | 1.05 | 1.12 |
| 比浓粘度     |      | 48.71 | 46.8 | 42.6 | 38.5 |

(二) 溶剂中水份的影响

为了观察水份对磺化反应的影响, 我们在分析纯 (实测水含量 0.019%) 的二氯乙烷中外加 0.014, 0.028 和 0.042% 的水进行实验, 结果列于图 3 和表 2。图中实线是实验值, 虚线是扣除外加水应消耗的氯磺酸后在图 1 中查得的值。由图可知, 实线下降速度较虚线下降速度快得多。这说明溶剂中的水份不仅消耗了氯磺酸, 而且使交换容量更快地减小。这可能是生成的  $H_2SO_4$  和  $HCl$  对磺化有影响的缘故。同时由表 2 可知, 外加水份增加, 比浓粘度有所降低。这也说明溶剂中含水量增加也会促进磺化聚砜的降解。因此, 控制溶剂中水含量是聚砜磺化过程中需要严格控制的因素。

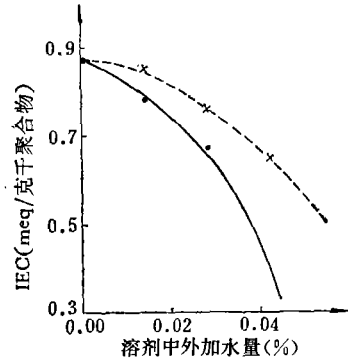


图 3 溶剂中外加水含量对 IEC 的影响  
溶剂中含水量 0.019%; 氯磺酸/聚砜单元=1:1;  
反应时间: 滴加 1 小时, 继续反应半小时。

表 2 溶剂中水份的影响

|          |      |       |       |       |
|----------|------|-------|-------|-------|
| 外加水量 (%) | 0.00 | 0.014 | 0.028 | 0.042 |
| 离子交换容量   | 0.87 | 0.78  | 0.67  | 0.40  |
| 比浓粘度     | 46.8 | 45.1  | 39.9  | 39.8  |

(三) 反应时间对磺化反应的影响

磺化反应时间包括磺化剂滴加时间和继续反应时间。为了了解其影响, 我们分别进行了不同滴加时间和不同继续反应时间的实验。结果如表 3 和表 4 所示。

表 3 氯磺酸滴加时间对磺化反应的影响  
氯磺酸/聚砜单元为 1:1, 反应温度 15℃, 继续  
反应时间 0.5 小时

|           |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|
| 滴加时间 (小时) | 0.5  | 1.0  | 1.5  | 2.0  |
| 交换容量      | 0.81 | 0.85 | 0.81 | 0.75 |
| 比浓粘度      | 48.0 | 47.0 | 47.0 | 45.5 |

表 4 不同反应时间对磺化反应的影响  
氯磺酸/聚砜单元为 1:1, 反应温度 15℃,  
滴加时间 0.5 小时

|             |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|
| 继续反应时间 (小时) | 0.5  | 1.0  | 1.5  | 2.0  |
| 交换容量        | 0.81 | 0.87 | 0.94 | 1.01 |
| 比浓粘度        | 48.0 | 47.0 | 46.0 | 45.9 |
| 氯磺酸利用率 (%)  | 40.5 | 43.5 | 49.7 | 50.1 |

表 3 说明滴加时间对交换容量影响不大, 而表 4 则表明随着继续反应时间的增加, 交换容量有较明显的增加, 比浓粘度都无太大变化。这说明聚砜不因反应时间加长而加

剧降解。从氯磺酸有效利用率来看,延长反应时间有利。但需注意的是后一段时间的反应是异相反应,即磺化聚砒呈大团粘稠物析出,这就可能导致磺化不均匀,进而影响膜性能。因此反应时间太长也不一定好。

#### (四) 温度对磺化反应的影响:

我们在 1℃、15℃、30℃ 和 45℃ 不同温度下进行了磺化试验,结果如图 4。

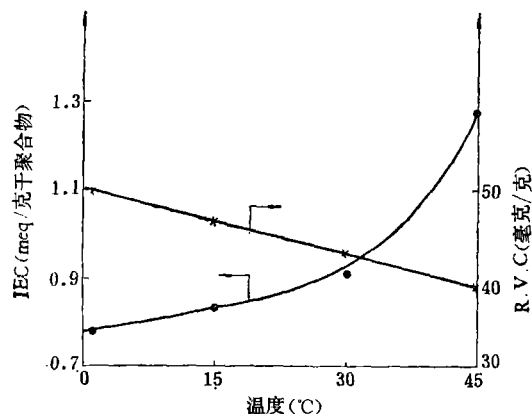


图 4 温度对磺化反应的影响  
溶剂含水量: 0.019%; 氯磺酸/聚砒单元=1:1;  
反应时间: 滴加 1 小时, 继续反应半小时。

由图可知,随着反应温度的提高,产物的交换容量有明显增加,氯磺酸利用率增加,但是比浓粘度有所下降,这就说明聚合物有一定的降解,或在降解和交联反应中降解占主导地位,这与聚砒较难磺化、发生交联更难的看法相一致,与 Graefe, A. F. 提出在低温下 (5℃) 磺化聚砒较好是一致的。

另外,我们进行了在不同反应温度下,采用改变反应时间使得到的磺化聚砒交换容量相近的实验。氯磺酸用量也稍有变化。结果列于表 5。

由表 5 可知,随着反应温度的升高,氯磺酸用量稍有减少,反应时间减至 0 分。从结果与讨论(一)和(三)可知,这些改变应使产物比浓粘度有轻微增加,而实验结果却是随着反应温度的增加,比浓粘度明显减小,这就进一步说明反应温度太高会促进磺化聚砒的

降解。

表 5 温度对磺化反应的影响\*

| 实验号       | 49      | 47       | 45       | 51       |
|-----------|---------|----------|----------|----------|
| 交换容量      | 0.80    | 0.72     | 0.77     | 0.75     |
| 反应温度 (°C) | 5       | 25       | 35       | 45       |
| 氯磺酸/聚砒单元  | 1.0/1.0 | 0.95/1.0 | 0.95/1.0 | 0.85/1.0 |
| 反应时间 (分)  | 90      | 20       | 0        | 0        |
| 比浓粘度      | 42.0    | 41.8     | 36.6     | 35.9     |

\* 滴加时间均为 60 分钟。

#### (五) 钠型磺化聚砒的制备:

Graefe, A. F. 于磺化反应结束后,在搅拌下直接用 NaOH 水溶液使产物转成钠型,我们称之为“直接转型”<sup>[1,2]</sup>。本实验采用的方法我们称之为“溶液转型”<sup>[4]</sup>,两种方法结果比较列于表 6。

表 6 直接转型和溶液转型比较\*

| 序号 | 交换容量 | 转型方法 |      |
|----|------|------|------|
|    |      | 直接转型 | 溶液转型 |
| 1  |      | 0.96 | 0.80 |
| 2  |      | 0.87 | 0.81 |
| 3  |      | 0.97 | 0.80 |
| 4  |      | 0.90 | 0.81 |

\* 反应条件: 温度 15℃, 滴加时间 1.0 小时, 继续反应时间 1.0 小时, 氯磺酸/聚砒单元=0.95:1

由表 6 可知,在相同条件下进行的几次反应,每次产物分成二份进行二种转型。用溶液转型者交换当量基本一致,而用直接转型者相差很大。这可能是由于在直接转型过程中产物很粘,不易打碎成细颗粒,而呈大块悬浮在水中。这样表面酸已被中和转型,而包藏在大块内部的残余无机酸和氯磺酸未被中和,随着蒸出溶剂时加热而继续反应,从而导致交换当量偏高和重现性差。

#### (六) 磺化聚砒分子量分布的测定:

我们应用 GPC 方法测定了磺化聚砒的分子量分布。溶剂和淋洗剂是含 NaNO<sub>3</sub> 的二甲基甲酰胺。表 7 列出溶剂中水份对磺化

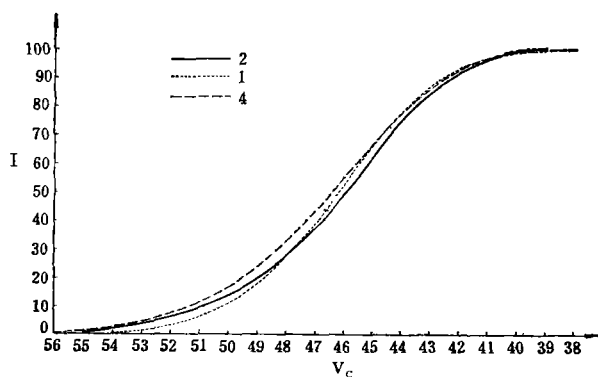


图5 碘化聚砜重量积分分布曲线  
1 外加水 0.000%, 2 外加水 0.014%,  
4 外加水 0.042%

聚砜的比浓粘度和 GPC 主要参数的影响,各样品的重量积分分布曲线示于图 5。

表7 溶剂中含水量对碘化聚砜比浓粘度和分子量分布的影响

| 序号 | 外加水量<br>% | 比浓粘度 | GPC 结果      |            |       |
|----|-----------|------|-------------|------------|-------|
|    |           |      | 峰体积<br>(杯)* | 峰宽<br>(杯)* | 峰高(%) |
| 1  | 0.00      | 46.8 | 45.05       | 12.00      | 17.05 |
| 2  | 0.014     | 45.1 | 45.05       | 12.10      | 16.30 |
| 3  | 0.028     | 39.9 | —           | —          | —     |
| 4  | 0.042     | 39.6 | 45.55       | 13.50      | 14.95 |

\* 每杯为 2.1 毫升

## 结 论

根据以上分析,我们可以得出如下结论:

1. 氯磺酸用量不仅影响碘化聚砜的交换容量,而且影响产物的比浓粘度。因此采用氯磺酸/聚砜单元要在 1:1 以下为好,而反应温度不宜超过室温,继续反应时间不宜超过

1.5 小时。

2. 溶剂中水份对碘化聚砜交换容量影响很大,而且会使碘化聚砜比浓粘度降低,所以在碘化反应中必须严格控制溶剂中水含量和反应系统的干燥,这是得到可重现的、较好的碘化聚砜的关键。

3. 对于交换容量小于 0.90 的碘化聚砜,采用 NaOH 溶液中和转型、蒸出溶剂的“溶液转型”较好。优点是溶剂易于回收,操作简便,试剂消耗少,得到的产品也较好。对于交换容量大于 0.90 的碘化聚砜,则采用甲醇钠中和、异丙醇洗、水洗的“溶液转型”法较好。

## 致 谢

在本研究中,比浓粘度测定得到中国科学院化学所施良和副研究员指导。溶剂中水含量是中国科学院化学所四室测定的。碘化聚砜分子量分布测定得到浙江大学高分子化学专业教研组大力支持和帮助,致以感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Graefe, A. F. *et al.*, U. S. Pat. 3,875,096 (1975); C A 83, 44264g (1975).
- [2] Graefe, A. F. *et al.*, PB-223,008 (1973).
- [3] Brouss, C. L. *et al.*, *Desalination*, 18, 2, 137—53(1976).
- [4] Noshay, A. and Rdbeson, L. M., *J. Appl Polym. Sci.*, 20, 1885—1903(1976).
- [5] 钱人元等,高聚物的分子量测定,科学出版社,25—44 页,1965 年。
- [6] Masaki Kata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 322(1960).
- [7] Fisher, S. and Kuning, R., *Anal. Chem.* 27, 1191(1955).

(上接第 66 页)

## 参 考 文 献

- [1] 坪井薰, *Ocean Age* 5 (9), 61 (1973).
- [2] 近藤、村上、木田,大阪工業試験季報 21(3), (1970)
- [3] 小田、寺村共著,界面活性剤の合成と应用,492 頁書店昭和 31 年。

- [4] 昭和 49 年,日本運輸省令第 29 号。
- [5] 浅原、關口,油化学,21(1), 33(1972).
- [6] 昭和 49 年,海上保安試験研究センター検査証明番号第十六号 NeoSAB 3000.
- [7] 石油产品試驗方法,頁 44、61,技术标准出版社,北京 1972 年版。