

DOI: 10.7652/xjtuxb201902023

利用分子动力学模拟水和盐在磺化聚苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯膜内的扩散行为

纪松灿^{1,2}, 钱晓炜^{1,2}, 曾飞祥^{1,2}, 李娜^{1,2}

(1. 西安交通大学陕西省能源化工过程强化重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安交通大学化学工程与技术学院, 710049, 西安)

摘要: 为了深入探究磺化聚苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(S-SEBS)膜脱盐机理,采用分子动力学(MD)模拟研究了S-SEBS膜的微观结构及水和盐在膜内的扩散行为,对比不同盐浓度条件下水分子和盐离子在膜内的扩散系数。研究发现,水分子和盐离子在膜内有特定的位置分布和不同的扩散性能。水分子在膜内亲水区聚集成团簇,当膜内含水率较高时,水分子在膜内易形成连续的纳米传递通道;Na⁺由于强静电吸引作用与磺酸根之间的距离较近,Cl⁻则由于静电排斥作用远离磺酸根。H₂O、Cl⁻和Na⁺的扩散系数均随着料液浓度的增加而减小,并在同一体系下按H₂O、Cl⁻和Na⁺顺序由大到小排列,这与水和盐的尺寸、电荷效应及膜的微观结构有关。盐离子在聚合物膜内以水合离子的形式存在,减小了自身在膜内的有效自由体积,增大了传质阻力,从而增大了S-SEBS膜对水分子和盐离子的扩散选择性,这对获得高盐截留率有至关重要的作用。

关键词: 分子动力学模拟;磺化聚苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯膜;渗透汽化;脱盐;扩散系数

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2019)02-0170-09

Water and Salt Diffusion Behavior of Sulfonated Poly (Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene) Block Copolymer Membrane with Molecular Dynamic Simulation

JI Songcan^{1,2}, QIAN Xiaowei^{1,2}, ZENG Feixiang^{1,2}, LI Na^{1,2}

(1. Shaanxi Key Laboratory of Energy Chemical Process Intensification, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To deeply reveal the mass transfer mechanism of water and salt in S-SEBS membrane for pervaporation (PV) desalination, a molecular dynamic simulation is conducted to research the micro-structure of S-SEBS membrane and the diffusion behaviors of water and salt ions in the membrane. The results show that water molecules and salt ions are endowed with specific distribution and different diffusion properties in the membrane, and water molecules aggregate into clusters in the hydrophilic region of the membrane. When the water content gets higher, water molecules easily serve as continuous nano-channels in the membrane. Na⁺ is close to sulfonic acid groups due to the strong electrostatic attraction while Cl⁻ is far away from sulfonic acid groups due to the electrostatic repulsion. The diffusion coefficients of H₂O, Cl⁻ and Na⁺ decrease with the increasing salt concentration in an order from large to small in the same system,

收稿日期: 2018-09-06。 作者简介: 纪松灿(1992—),男,硕士生;李娜(通信作者),女,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21676210)。

网络出版时间: 2018-10-11

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20181011.1831.002.html>

which is related to the size of water molecule and salt ions, charge effect and the micro-structure of the membrane. The hydration form of ions in the polymer membrane reduces the effective free volume and increases the mass transfer resistance, which enlarges the diffusion selectivity of S-SEBS membrane for water molecules and salt ions and thus contributes to the high salt rejection of the membrane in PV process.

Keywords: molecular dynamic simulation; sulfonated poly (styrene-ethylene/butylene-styrene) membrane; pervaporation; desalination; diffusion coefficient

淡水资源短缺已经成为当今世界面临的重大挑战之一,膜法海水淡化技术是目前公认的解决这一问题的有效途径。常用的膜脱盐过程包括反渗透、膜蒸馏、电渗析、渗透汽化等,其中渗透汽化(PV)脱盐技术由于可处理高浓度盐水且具有较高的盐截留率(大于99%),逐渐成为一种有潜力的新型海水淡化方法^[1-2]。

实现渗透汽化脱盐实际应用的关键在于开发高性能的膜材料,膜的亲和性、纳米结构和电荷密度(荷电膜)对膜的脱盐性能有重要影响。目前,国内外研究的渗透汽化脱盐聚合物类膜材料主要包括亲水性聚醚酰胺、聚醚酯、醋酸纤维素及聚乙烯醇类复合材料等。其中,荷电膜具有非常大的应用前景,因为引入电荷基团能够使膜形成有利于水传递的纳米通道结构^[3]。磺化芳香类聚合物荷电膜材料中含有磺酸根,可以与水形成较强的离子-偶极作用,高度亲水的离子基团和高度疏水的聚合物链段各自聚集,产生亲疏水微相分离结构,从而构成传输水和离子的纳米通道^[4-5]。磺化聚苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(S-SEBS)是一种磺化芳族嵌段聚合物,它由疏水性烯烃主链和磺酸根亲水区域组成。经研究发现^[6],S-SEBS可发生亲疏水微相分离,且能在亲水区域形成连续的纳米通道,对水的传递有促进作用。文献[7-8]通过透射电子显微镜(TEM)观察到了平均宽度约为10 nm的连续的层状纳米通道。此外,S-SEBS具有良好的热稳定性,其脱磺反应发生在200~400℃,聚合物主链的降解反应发生在400℃以上^[9]。因此,S-SEBS是具有潜力的PV脱盐材料。

分子动力学(MD)模拟可以在原子、分子尺度上深入理解材料的结构和动力学性能,并被用于研究认识膜脱盐过程。例如,文献[10-11]利用MD研究了聚合物热运动和交联作用对水分子在聚酰胺膜内扩散过程的影响及聚酰胺膜的结构,纳米孔道和固定电荷对于盐排斥和运输的影响,揭示了水分子和盐离子在膜内的扩散机理。文献[12]研究了水和盐(NaCl, MgCl₂, CaSO₄, K₂SO₄)在反渗透复合膜

中的扩散性能,通过模拟组分的扩散系数,分析了结构单体对膜分离性能的影响。文献[13]研究了H₂O、Na⁺和Cl⁻在正渗透膜内的扩散系数,并研究了温度及盐溶液浓度对扩散系数的影响。

目前,关于MD模拟用于嵌段聚合物膜的构效关系研究还很少。本文通过溶剂蒸发法制备了S-SEBS渗透汽化膜,实验研究了S-SEBS膜在PV过程的脱盐性能,然后通过MD模拟研究了S-SEBS膜的微观结构及水和盐离子在膜内的扩散系数,有助于理解S-SEBS膜本身对水和盐离子的扩散选择性及其在PV过程中的脱盐传质机理。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

聚苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(SEBS)的相对分子质量为50 000,苯乙烯嵌段的质量分数约为30%,由Shell公司生产;浓硫酸(质量分数为98%)、乙酸酐、甲苯,由四川西陇化工有限公司生产;1,2-二氯乙烷(DCE)、环己烷、异丙醇、无水硫酸钠、无水乙醇、己醇、乙二胺,由国药集团化学试剂有限公司生产,均为分析纯。

1.2 S-SEBS膜的制备

图1为SEBS磺化反应方程式,反应的具体步骤为:将5 g SEBS溶于160 mL DCE和20 mL的环己烷混合溶剂中,向其中滴入磺化剂乙酰硫酸2.08 g,磺化反应温度为45℃,反应过程中加入适量无水硫酸钠防止S-SEBS自交联,反应5 h后加入50 mL异丙醇终止反应。将混合产物过滤并用去离子水反复洗涤滤饼层直至滤液的pH为中性,将滤饼在40℃真空烘箱中充分干燥直至质量恒定,得到S-SEBS固体。

将S-SEBS固体溶于质量比为85:15的甲苯/己醇混合溶剂中,配制成质量分数为5%~7%的铸膜液。将铸膜液倒在聚四氟乙烯板上刮膜,随后在50℃的真空烘箱中干燥12 h得到S-SEBS膜,最后由滴定法获得S-SEBS膜的磺化度为32%。使用千

分尺测量膜厚度,每张膜上选取5个不同位置进行测试并取其平均值,所得一系列膜的厚度为35~45 μm 。

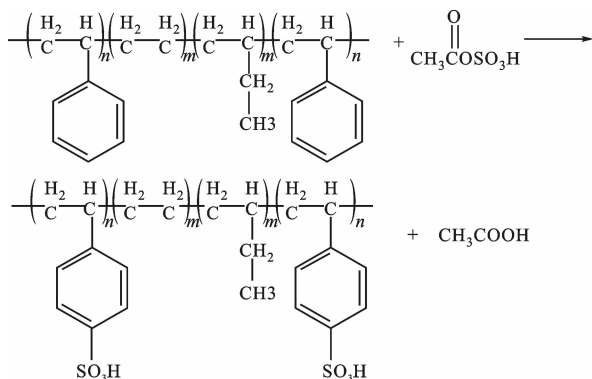


图1 SEBS磺化反应方程式(m 和 n 分别表示苯乙烯(PS)段和乙烯/丁烯(EB)段的聚合度)

1.3 含水率和含盐率测试

通过称量法^[14-15]及动力学脱附法^[16-17]分别测试了S-SEBS溶胀膜内的含水率和含盐率,并将测试结果用于分子动力学模拟中晶胞模型的构建。测试过程如下:将S-SEBS膜剪成2 cm×2 cm的方块,称量其初始质量 m_m ,随后将膜分别浸泡于质量分数为5%和10%的盐水溶液中24 h,使其充分溶胀。取出后用滤纸轻轻擦干膜表面的水分,迅速称量得到湿膜的质量 m_{wet} 。随后,将湿膜立刻放入50 mL的去离子水中浸泡24 h,使湿膜内的盐脱附到去离子水中。最后,通过测定溶液的电导率,得到湿膜内盐的质量 m_s 。在溶胀膜内的含水率(ω_w)和含盐率(ω_s)计算如下

$$\omega_w = \frac{m_{\text{wet}} - m_s - m_m}{m_m} \times 100\% \quad (1)$$

$$\omega_s = \frac{m_s}{m_m} \times 100\% \quad (2)$$

1.4 渗透汽化测试

以不同浓度盐为料液,测试S-SEBS膜的PV脱盐性能。实验所用的渗透汽化装置如图2所示,膜的有效面积为19.63 cm²。测试过程中,入料液经蠕动泵输送进入膜池,入料温度为65℃,料液流速为40 L/h,截余液回流至料液储罐,渗透组分则进入膜下游侧通过冷凝器被收集,膜下游侧真空度为0.095 MPa。

渗透汽化过程中水的通量由下式计算

$$J = \frac{\Delta M}{At} \quad (3)$$

式中: J 为通量; M 为透过液质量; A 为膜有效面积; t 为运行时间。盐截留率为

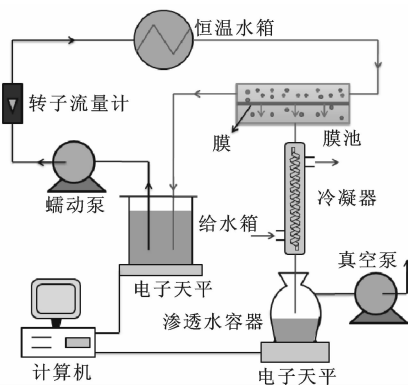


图2 渗透汽化通量测试装置示意图

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} \times 100\% \quad (4)$$

式中: c_f 为入料液盐浓度; c_p 为渗透侧盐浓度。 c_f 和 c_p 的值由盐溶液的电导率确定。

一般认为渗透汽化的传质机理为溶解扩散模型,它包括3个连续的步骤:①原料液中的组分在膜表面进行选择吸附;②被吸附组分通过聚合物链间的自由体积向膜的另一侧进行扩散;③组分在膜表面进行脱附并进入透过侧。其中,第1步和第3步属于热力学过程,可在极短的时间内达到平衡,第2步属于动力学过程,采用菲克扩散定律进行描述

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} = \frac{D_i(c_{if(m)} - c_{ip(m)})}{l} \quad (5)$$

式中: J_i 为组分 i 的渗透通量; D_i 为组分 i 的表观扩散系数; l 为膜厚度; $c_{if(m)}$ 和 $c_{ip(m)}$ 分别为入料侧膜表面和渗透侧膜表面组分 i 的浓度。根据PV脱盐过程中的溶解-扩散机理,假设渗透侧为理想真空,那么通量为

$$J_i = \frac{D_i K_i}{l} c_{if} = \frac{P_i}{l} c_{if} \quad (6)$$

式中: P_i 是组分 i 的渗透系数; K_i 是入料侧膜表面上组分 i 的溶解度。水的溶解度 K_w 可以通过膜在NaCl溶液中溶胀后的增加质量来计算^[15-17]

$$K_w = \frac{c_w^m}{c_w} = \frac{m_w \rho_l^{-1}}{m_{wf}(m_{wf} + m_{sf})^{-1}(m_w \rho_w^{-1} + m_m \rho_m^{-1})} \quad (7)$$

式中: c_w^m 为水在溶胀膜内的浓度; c_w 为水在溶液中的浓度; m_w 为水在溶胀膜内的质量; ρ_m 为干膜的密度; m_{wf} 为溶液中水的质量; m_{sf} 为溶液中NaCl的质量; ρ_l 为溶液的密度; ρ_w 为水的密度。

水的渗透系数 P_w 可由PV脱盐实验中的水通量 J_w 、进料液中水浓度 c_{wf} 和膜厚度 l 进行计算

$$P_w = \frac{J_w l}{c_{wf}} = \frac{\Delta W}{At} \frac{l}{c_{wf}} \quad (8)$$

通过式(7)和式(8),可由渗透系数 P_w 和溶解度系数 K_w 估算水的表观扩散系数

$$D_w^A = \frac{P_w}{K_w} \quad (9)$$

2 分子动力学模拟

2.1 模型的构建与优化

(1)模型构建。为了研究料液中盐的浓度对 S-SEBS 膜脱盐性能的影响,本文使用 Materials studio 8.0 软件构建了 S-SEBS 膜在 $w(\text{NaCl})$ 为 5% 和 10% 的溶液中溶胀状态下的晶胞模型。首先,使用 Visualizer 模块构建了磺化度为 32% 的 S-SEBS 链模型, S-SEBS 链聚合度 m 、 n 分别为 104、18。构建结果如图 3 所示,图 3a 和 3b 分别为未磺化和磺化的苯乙烯(PS)单体结构模型,图 3c 为 S-SEBS 链模型。其次,采用 Amorphous cell 模块对 S-SEBS 链和一定数量的 Na^+ 、 Cl^- 和 H_2O 建立面心立方晶格模型。模型的具体参数如表 1 所示,其中 Na^+ 、 Cl^- 和 H_2O 的数量由含水率和含盐率测试实验得到,晶格温度设为 338 K,晶格建立时采用周期性边界条件。

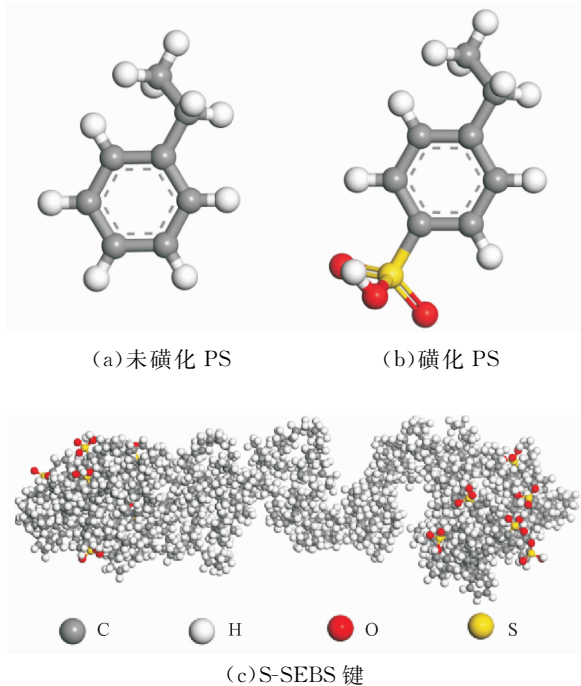


图3 未磺化和磺化的苯乙烯单体模型和 S-SEBS 链模型

(2)模型优化。对构建的模型使用 Smart 方法进行构型优化,然后通过模拟退火方法找到全局能量最低构象。退火过程中完成一次循环如下:体系从 338 K 开始,步长为 20 K,直到温度达到 538 K,然后再以 20 K 为一个步长,将温度冷却到 338 K,

在每一温度下,进行 100 ps 的 NPT 动力学模拟。重复上述退火循环 5 次,并把最终得到的构型作为初始构型。在 338 K 下分别进行 400 ps 的 NPT 和 200 ps 的 NVT 动力学模拟,用以平衡晶胞结构。最后,再进行 400 ps 的 NVT 动力学计算,用于数据分析。

在模拟过程中,使用 COMPASS 力场把有机分子体系与无机分子体系统一,能够有效地预测高分子膜的微观结构和动力学性能^[26-27]。静电力作用及范德华作用分别采用 Ewald、Atom based 方法,截断距离为 1.25 nm。对于 NPT 和 NVT 动力学过程,使用 Andersen 控温法。通过上述过程得到了如图 4 所示的 S-SEBS 溶胀膜晶胞模型,其中系统 1 和系统 2 分别表示磺化度为 32% 的 S-SEBS 膜在 $w(\text{NaCl})$ 为 5% 和 10% 溶液中的模型结构。此外,在最后 400 ps 的 NVT 动力学计算中,系统 1 和系统 2 温度和总势能随时间的变化如图 5 所示,可以看出体系已经处于平衡状态。

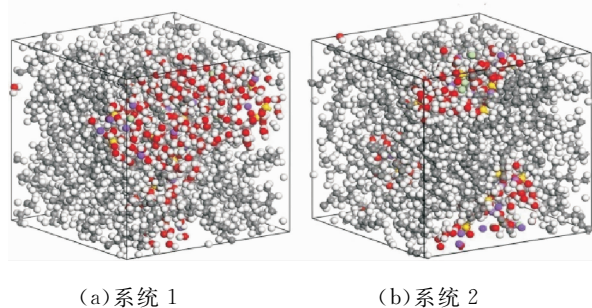


图4 S-SEBS 溶胀膜晶胞模型

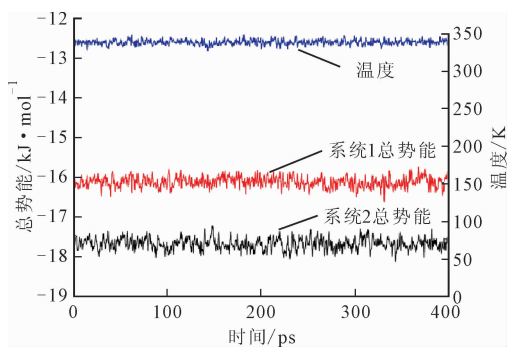


图5 模拟体系中总势能和温度随时间的变化曲线

2.2 径向分布函数

径向分布函数 $g_{A-B}(r)$ 是表征体系微观结构的最重要函数,表明在中心原子 A 以 r 为半径的范围内原子 B 可能的分布,公式如下

$$g_{A-B}(r) = \frac{V}{N_B} \frac{n_B}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (10)$$

表 1 分子动力学模拟 S-SEBS 晶胞的具体参数

系统	$w_w/\%$	$w_s/\%$	晶胞内各组分数量				优化后的晶胞参数	
			S-SEBS 链	H ₂ O	Na ⁺	Cl ⁻	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	尺寸/ 10^{-10} m
1	22.85	2.92	1	170	18	6	0.950	31.13
2	13.31	3.02	1	100	19	7	0.944	30.38

式中: V 是模拟体系的体积; N_B 是 B 原子的总数; n_B 为 A 原子周围半径为 r 至 $r + \Delta r$ 的球壳内的 B 原子配位数。配位数能够定量地描述中心原子 A 周围 B 原子的量,公式如下

$$n_B = 4\pi \frac{N_B}{V} \int r^2 g_{A-B}(r) dr \tag{11}$$

2.3 扩散系数

分子动力学模拟完成后,对轨迹进行分析,可得到小分子(或原子)在晶胞内的均方位移(MSD)曲线。将扩散系数 D 与分子运动的均方差位移曲线进行关联,根据 Einstein 法可求取扩散系数为

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N [(r_i(t) - r_i(0))^2] \tag{12}$$

式中: N 为小分子的粒子数; $r(0)$ 为粒子初始时刻坐标; $r(t)$ 为 t 时刻粒子的坐标。MSD 曲线的线性部分可以被拟合成斜率为 a 的直线,因而式(12)可简化为 $D=a/6$ 。

2.4 自由体积分数

聚合物膜的自由体积对渗透组分的扩散有重要影响。在分子模拟中,晶胞内所有的原子由具有范德华半径的硬球组成,探针分子在硬球表面滚动,在硬球外侧形成光滑的外表面轮廓,即为溶剂分子能够接触到的分子表面,由该表面包围的体积即为溶剂分子可接触到的自由体积。因而,自由体积分数(φ_{FFV})表示探针半径为 r 时可接触自由体积占总体积的百分比

$$\varphi_{FFV} = \frac{V_f}{V} \times 100\% \tag{13}$$

式中: V_f 表示自由体积; V 表示晶胞的体积。

3 结果与讨论

3.1 膜的渗透汽化性能

为测试入料浓度对膜性能的影响,选取 $w(\text{NaCl})$ 分别为 3.5%、5%、7%和 10%的进料液对磺化度为 32%的 S-SEBS 膜进行水通量和盐截留率测试,结果如图 6 所示,可知 S-SEBS 膜对盐的截留率均大于 99.99%,水通量随盐浓度的升高有所下降。水通量下降的原因为:随盐浓度的升高而降低,

膜内水分减少,使得作为传质驱动力的水分子的浓度梯度下降,根据式(5)(6),水通量会降低。另外,盐浓度升高导致膜的浓差极化现象严重^[18],进一步降低膜表面水的浓度,增加传质阻力,降低通量。

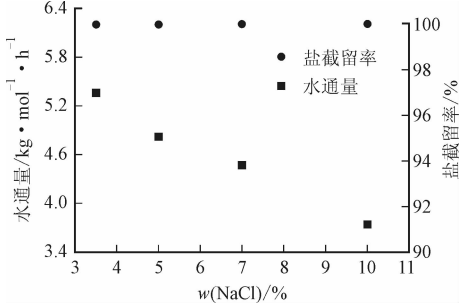
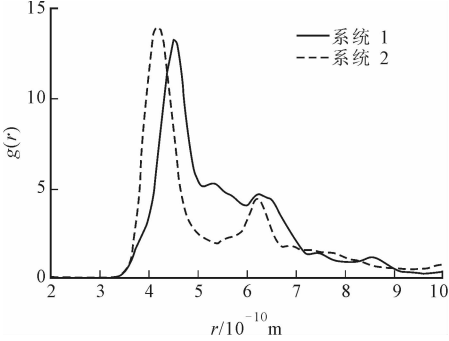


图 6 料液浓度对 S-SEBS 膜渗透汽化性能的影响

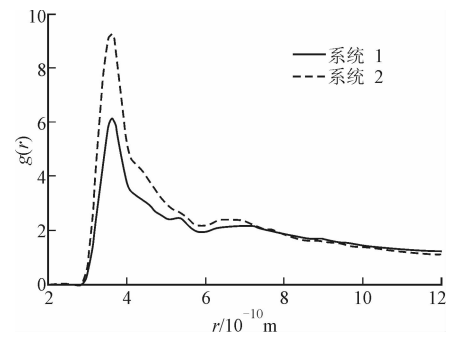
3.2 膜的微观结构

聚合物膜的微观结构对膜的传递性能有重要的影响。为了表征不同盐浓度下 S-SEBS 溶胀膜的局部结构,使用径向分布函数分析了磺酸根基团、水分子和盐离子在膜内的分布及其相互作用关系。将磺酸根基团上的硫原子标记为 S,水分子上的氧原子标记为 O_w ,钠原子标记为 Na,氯原子标记为 Cl。由图 7a 可以看出,系统 1 和系统 2 中 S-S 原子对的第一个高峰分别出现在 $4.47 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $4.09 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处,这表明 S-S 原子对之间的距离随着盐浓度的增大而减小。这是由于随着盐浓度的增加,膜内的水含量减少,磺酸根基团周围的水分子数也减少,从而使得硫原子之间的距离更近。

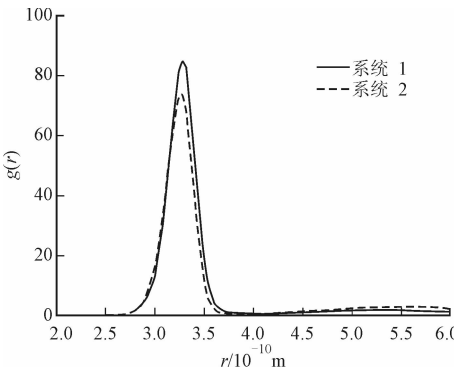
由图 7b 可观察到,在径向距离约为 $3.67 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处有强烈的峰,并且随着盐浓度的增加,峰



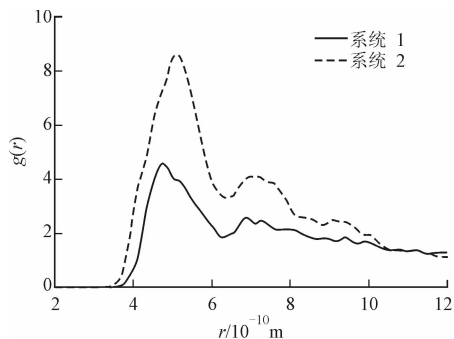
(a)S-S 原子对



(b) S-O_w 原子对



(c) S-Na 原子对



(d) S-Cl 原子对

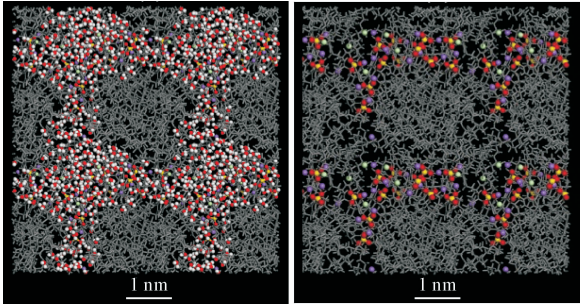
图 7 338 K 下系统 1 和系统 2 中不同原子对的径向分布函数曲线

的高度也逐渐增加,这主要由于磺酸根基团与水分子之间强烈的相互作用。根据式(11),计算得磺酸根基团周围水分子的平均配位数,系统 1 的水分子配位数为 9.37,系统 2 的水分子配位数为 8.62。这表明在较低的盐浓度下,膜内水含量增加,使得水分子易于在磺酸根基团周围聚集形成团簇。

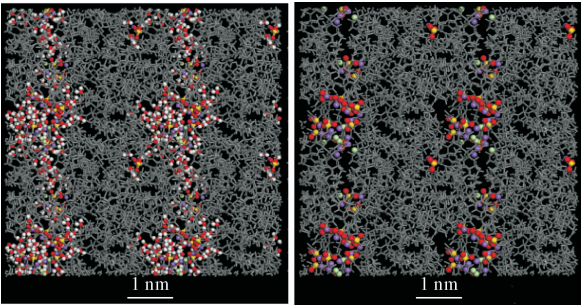
由图 7c 和 7d 可知,S-Na 和 S-Cl 原子对在径向距离分别约为 3.29×10^{-10} m 和 4.53×10^{-10} m 处有强烈的峰,显然 S-Na 原子对之间的距离小于 S-O_w 原子对之间的距离,这是由带正电的 Na⁺ 和磺酸根之间的强静电吸引作用所致。而且,S-Cl 原子对的距离还大于 S-O_w 之间的距离,这与带负电的

Cl⁻ 和磺酸根之间的静电排斥作用有关。

由以上可知,以硫原子为中心,周围不同原子对之间的径向距离按 S-Cl、S-S、S-O_w 和 S-Na 的顺序由大到小排列。此外,还可以观察到 S-Na 原子对的峰高几乎是 S-S、S-O_w 和 S-Cl 原子对的 10 倍,这是由磺酸根基团与钠离子之间更强的静电相互作用所致。以上现象表明,原子之间的距离与其固有的相互作用密切相关,相互作用越强烈,原子之间的距离越近。也就是说,由于磺酸根的静电吸引,Na⁺ 与磺酸根最接近,水分子包围着磺酸根基团,并使 Cl⁻ 远离。图 8 展示了系统 1 和系统 2 达到溶胀平衡的膜微观结构以及水分子和盐离子在膜内的分布。从图 8a 可以看出,大量的水分子和盐离子以团簇形式聚集在亲水区域,连接在一起形成连续的传输通道。系统 1 中的通道逐渐连接成网络,这主要是由于系统 1 含有更多的水分子,磺酸根基团被更多的水分子包围,更有利于水传递通道的形成。图 8b 未显示水分子,以便清晰地显示盐离子的位置,可以看出,Na⁺ 由于强静电吸引作用与磺酸根之间的距离较近,Cl⁻ 则由于静电排斥作用远离磺酸根,这与所分析的 S-Na 和 S-Cl 的径向分布函数的结果相一致。



(a) 系统 1(全原子) (b) 系统 1(去除水分子)



(c) 系统 2(全原子) (d) 系统 2(去除水分子)

S-SEBS 主链上的碳原子和氢原子均用灰色标记,硫原子用黄色;水分子上的氢原子用白色,氧原子用红色;钠原子和氯原子分别用紫色和绿色(网络版彩图)

图 8 338 K 下系统 1 和系统 2 的平衡结构图

3.3 膜的脱盐机理分析

为了深入探究盐浓度对 S-SEBS 膜传质过程的

影响,分析了 H_2O 、 Cl^- 和 Na^+ 在膜体系的均方位移曲线,如图 9 所示。

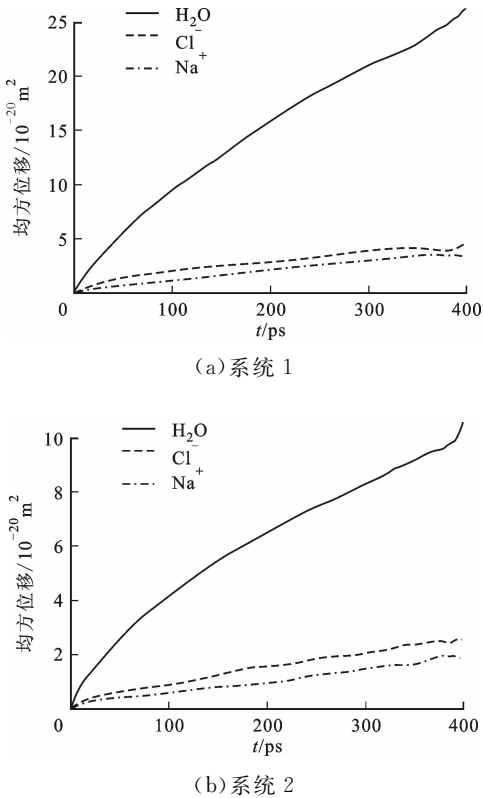


图 9 338 K 下系统 1 和系统 2 中渗透物的均方位移曲线

均方位移曲线显示 H_2O 、 Cl^- 和 Na^+ 在晶胞内运动状态相对稳定,线性关系较好。由图 9 中可以看出, H_2O 、 Cl^- 和 Na^+ 的均方位移曲线的斜率依次降低,因此在 S-SEBS 膜内扩散系数从大到小的顺序为 H_2O 、 Cl^- 、 Na^+ ,结果列于表 2。由表 2 可知,模拟的水扩散系数比实验中的水扩散系数略大,这主要由于浓差极化的存在,使得膜表面的盐浓度高于进料溶液中的盐浓度,导致水通量的减少,从而使水表现扩散系数变小(基于式(8)和式(9))。此外,系统 1 中 H_2O 、 Cl^- 和 Na^+ 的扩散系数均大于它们在系统 2 中的相应值,这与 S-SEBS 膜的微相分离结构有关。图 8 中系统 1 膜具有连续的水和离子传递的纳米通道,盐浓度较低,S-SEBS 膜的溶胀程度较大,含水率较高,因而水分子团簇间更加易于连接在一起,纳米通道的宽度也会增大,所以 H_2O 、 Cl^- 和 Na^+ 的扩散系数也会较大。

表 2 结果还表明,在系统 1 和系统 2 中, H_2O 的扩散系数大于 Cl^- 和 Na^+ 的扩散系数。基于前述分析可知,磺酸根对 Na^+ 有强静电吸引作用,会增大 Na^+ 的传质阻力。 NaCl 的整体扩散过程受较慢离子的制约,因而盐离子被截留^[12]。其次,渗透组

分在膜内的扩散系数与其尺寸及膜的微观结构有关。水分子的半径为 $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}$,盐离子在聚合物膜内以水合离子的形式存在, Cl^- 和 Na^+ 的水合半径分别为 $3.3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $3.6 \times 10^{-10} \text{ m}$ ^[19-21]。另外,对于既定尺寸的渗透组分而言,组分的扩散系数更多取决于膜的微观结构,即与膜的自由体积密切相关^[22-23]。与较小尺寸的渗透物相比,较大尺寸渗透物的扩散对自由体积的变化更为敏感^[24]。如图 10 所示,模拟了探针分子半径 r 分别为 $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $3.3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $3.6 \times 10^{-10} \text{ m}$ 下的系统 1 和系统 2 的自由体积形态(去除水分子和盐离子),其自由体积分数分别如图 11 所示。从图中可明显看出,随着探针分子半径的增大,自由体积分数减小,即由于离子以水合离子形式存在于膜内,使其膜内扩散的有效自由体积较小,因而扩散系数按 H_2O 、 Cl^- 和 Na^+ 顺序由大到小排列。

综上所述,由于电荷效应和筛分效应的共同影响,膜对水和盐离子有较高的扩散选择性,从而使得 PV 过程中膜对盐有高的截留率。此外,有文献报道指出,在 PV 运行中少量的盐可以缓慢地渗透进入聚合物膜结构的空隙,但是这种现象出现的概率很低,同时由于盐的不挥发性,保证了 PV 过程的高盐截留率几乎不受影响^[18,25]。

表 2 H_2O 、 Cl^- 和 Na^+ 在系统 1 和系统 2 中的扩散系数及实验测得水的扩散系数

系统	$D/10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$			$D_w^{\text{ex}}/10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
	Na^+	Cl^-	H_2O	
1	1.51	1.54	10.01	3.45
2	0.744	0.977	3.73	3.09

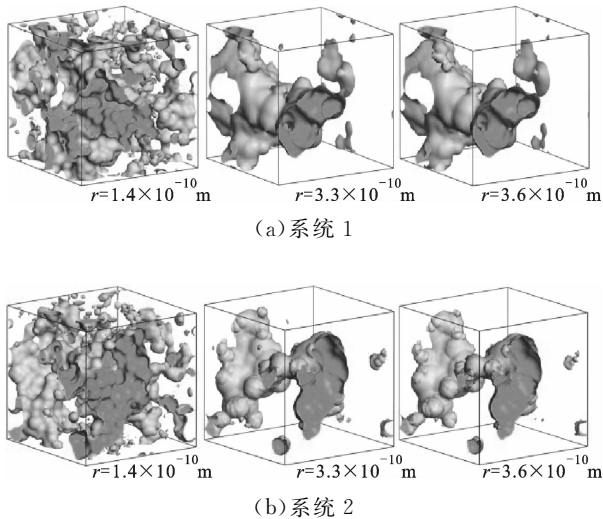


图 10 系统 1 和系统 2 中的自由体积形态

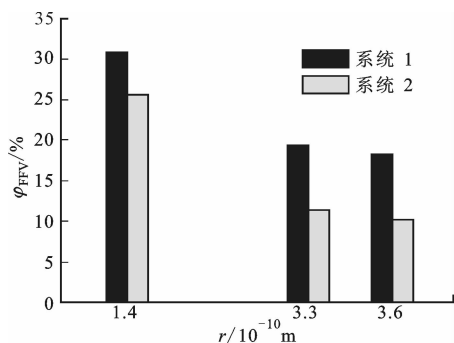


图 11 不同探针分子半径下系统 1 和系统 2 中的自由体积分数

4 结 论

本文采用溶剂蒸发法制备了 S-SEBS 渗透汽化脱盐膜,研究了膜对 $w(\text{NaCl})$ 为 3.5%、5%、7% 和 10% 水溶液的渗透汽化脱盐性能。结果表明, S-SEBS 膜的盐截留率超过 99.9%, 处理质量分数为 3.5% 盐水时的水通量为 $5.34 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$, 随着料液浓度的增加水通量逐渐减小。通过实验得到了水在膜内的溶解度和表观扩散系数。

为了理解 S-SEBS 膜对水分子和盐离子的传递性能和扩散选择性,通过分子动力学方法,研究了质量分数为 5% 和 10% 盐水中 S-SEBS 溶胀膜的微观结构及水分子和盐离子在膜内的自扩散系数。研究表明, H_2O 、 Cl^- 和 Na^+ 的扩散系数均随着溶液浓度的增大而减小,这主要是由于盐溶液浓度较低时, S-SEBS 膜的含水率较高,更加容易在膜内形成有利于水分子和盐离子传递的纳米通道。水分子和盐离子扩散系数按 H_2O 、 Cl^- 和 Na^+ 顺序由大到小排列,这是渗透物的尺寸、膜的微观结构和电荷效应共同作用的结果。盐离子在聚合物膜内以水和离子的形式存在,从而使得离子在膜内扩散的有效自由体积减小,扩散速率变慢;同时,盐离子与磺酸根的静电作用降低了盐离子的扩散系数。另外,当膜内含水率较高时,水分子在膜内形成连续的传质通道,由此使得 S-SEBS 膜对水分子和盐离子具有较高的扩散选择性,这对膜在 PV 脱盐中获得 99.99% 的高盐截留率起到重要作用。

参考文献:

[1] WANG Q, LI N, BOLTO B, et al. Desalination by pervaporation: a review [J]. Desalination, 2016, 387: 46-60.

[2] ELMA M, YACOU C, WANG D K, et al. Micro-

porous silica based membranes for desalination [J]. Water, 2012, 4(3): 629-649.

[3] SEMENOVA S I, OHYA H, SOONTARAPA K. Hydrophilic membranes for pervaporation: an analytical review [J]. Desalination, 1997, 110(3): 251-286.

[4] PARK H B, FREEMAN B D, ZHANG Z B, et al. Highly chlorine-tolerant polymers for desalination [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(32): 6019-6024.

[5] HOU H, VONA M L D, KNAUTH P. Building bridges: crosslinking of sulfonated aromatic polymers: a review [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 423/424(51): 113-127.

[6] WEISS R A, SEN A, WILLIS C L, et al. Block copolymer ionomers: 1 Synthesis and physical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylene-styrene) [J]. Polymer, 1991, 32(10): 1867-1874.

[7] YANG J E, LEE J S. Selective modification of block copolymers as proton exchange membranes [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2): 617-620.

[8] KIM B, KIM J, JUNG B. Morphology and transport properties of protons and methanol through partially sulfonated block copolymers [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 250(1/2): 175-182.

[9] HWANG H Y, KOH H C, JI W R, et al. Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties [J]. Desalination, 2008, 233(1): 173-182.

[10] KOTELYANSKII M J, WAGNER N J, PAULAITIS M E. Molecular dynamics simulation study of the mechanisms of water diffusion in a hydrated, amorphous polyamide [J]. Computational & Theoretical Polymer Science, 1999, 9(3/4): 301-306.

[11] KOLEV V, FREGER V. Molecular dynamics investigation of ion sorption and permeation in desalination membranes [J]. Journal of Physical Chemistry: B, 2015, 119(44): 14168-14179.

[12] 刘清芝, 杨登峰, 胡仰栋. 水和盐分子在反渗透膜内扩散过程的分子模拟 [J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(3): 568-572.

LIU Qingzhi, YANG Dengfeng, HU Yangdong. Water and salts molecular simulation of diffusion process in reverse osmosis membrane [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(3): 568-572.

[13] 黄政宇, 周宁玉, 谢朝新, 等. 正渗透过程中的分子动力学模拟研究 [J]. 当代化工, 2017, 46(10): 2022-2025.

HUANG Zhengyu, ZHOU Ningyu, XIE Chaoxin, et

- al. Molecular dynamics simulation in the process of forward osmosis [J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 10: 2022-2025, 2030.
- [14] IZQUIERDO-GIL M A, BARRAGÁN V M, VIL-LALUENGA J P G, et al. Water uptake and salt transport through nafion cation-exchange membranes with different thicknesses [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 72(16): 1-9.
- [15] GEISE G M, FREEMAN B D, PAUL D R. Characterization of a sulfonated pentablock copolymer for desalination applications [J]. Polymer, 2010, 51(24): 5815-5822.
- [16] SAGLE A C, JU H, FREEMAN B D, et al. PEG-based hydrogel membrane coatings [J]. Polymer, 2009, 50(3): 756-766.
- [17] NI L, MENG J, GEISE G M, et al. Water and salt transport properties of zwitterionic polymers film [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 491: 73-81.
- [18] HUTH E, MUTHU S, RUFF L, et al. Feasibility assessment of pervaporation for desalinating high-salinity brines [J]. Journal of Water Reuse & Desalination, 2014, 4(2): 109.
- [19] FAVRE I, MOCZYDLOWSKI E, SCHILD L. On the structural basis for ionic selectivity among Na^+ , K^+ , and Ca^{2+} in the voltage-gated sodium channel [J]. Biophysical Journal, 1996, 71(6): 3110-3125.
- [20] LIANG X, LU X, YU M, et al. Modification of nanoporous supported lyotropic liquid crystal polymer membranes by atomic layer deposition [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349(1): 1-5.
- [21] CHANG K, XUE T, GEISE G M. Increasing salt size selectivity in low water content polymers via polymer backbone dynamics [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 552: 43-50.
- [22] XIE Z, HOANG M, DUONG T, et al. Solgel derived poly(vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 383(1/2): 96-103.
- [23] XIE Z, HOANG M, NG D, et al. Effect of heat treatment on pervaporation separation of aqueous salt solution using hybrid PVA/MA/TEOS membrane [J]. Separation & Purification Technology, 2014, 127(6): 10-17.
- [24] LUO H, ABOKI J, JI Y, et al. Water and salt transport properties of triptycene-containing sulfonated polysulfone materials for desalination membrane applications [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(4): 4102-4112.
- [25] QUINONES-BOLAÑOS E, ZHOU H, SOUNDARARAJAN R, et al. Water and solute transport in pervaporation hydrophilic membranes to reclaim contaminated water for micro-irrigation [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 252(1): 19-28.
- [26] KAI-SHIUN C, YI-CHUN C, TZU-HUAI Y, et al. Free volume and alcohol transport properties of PDMS membranes: insights of nano-structure and interfacial affinity from molecular modeling [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 417/418(11): 119-130.
- [27] KHODAPARAST-KAZEROONIAN F, AMJAD-IRANAGH S, MODARRESS H. Molecular dynamics simulation study of carboxylated and sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for fuel cell applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(45): 15690-15703.

(编辑 杜秀杰)

(上接第162页)

- [18] WEI Y, MENG J, HOSEINNEZHAD R. The multiple model Vo-Vo filter [J]. IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems, 2017, 53(2): 1045-1054.
- [19] 邱昊, 黄高明, 左炜, 等. 多模型标签多伯努利机动目标跟踪算法 [J]. 系统工程与电子技术, 2015, 37(12): 2683-2688.
- QIU Hao, HUANG Gaoming, ZUO Wei, et al. Multiple model labeled multi-Bernoulli filter for maneuvering target tracking [J]. Systems Engineering and Electronics, 2015, 37(12): 2683-2688.
- [20] SCHUHMACHER D, VO B T, VO B N. A consistent metric for performance evaluation of multi-object filters [J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 2008, 56(8): 3447-3547.

(编辑 刘杨)