

编者按: 高分子界学者的盛会——“2011年全国高分子学术论文报告会”9月将在大连理工大学召开。为此,《高分子通报》编辑部精心策划、编排了这一期大连理工大学高分子学科专辑,邀请部分高分子学科的专家、学者撰写成果论文。这些论文较全面地反映了大连理工大学高分子学科的科研成果和研究方向。

专 论

杂萘联苯聚芳醚功能膜的研究进展

张守海, 蹇锡高*

(大连理工大学化工学院高分子材料系, 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心,
辽宁省高分子科学与工程重点实验室, 大连 116024)

摘要: 随着膜分离技术、质子交换膜燃料电池技术和液流电池储能技术等的发展, 膜材料的研究开发也越来越受到人们的重视。杂萘联苯聚芳醚是一类性能优良的高分子膜材料, 由于分子主链上含有全芳非共平面扭曲链结构, 具有较好的耐化学稳定性和耐热性, 且可溶解于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺等常用制膜溶剂, 在耐高温分离膜和离子交换膜方面具有非常好的应用前景。本文主要介绍近年来杂萘联苯聚芳醚膜材料的研究进展及其在气体分离膜、液体分离膜、能源领域用离子交换膜等方面的应用。

关键词: 杂萘联苯; 聚芳醚; 功能膜

引言

随着能源和水资源的不断短缺, 以及环境保护意识的不断加强, 人们对解决相关问题的高新技术越来越重视。其中膜分离技术、质子交换膜燃料电池技术和液流电池储能技术等近来得到人们的更多关注。膜分离技术是一种新型分离技术, 具有高效、节能、无污染、操作简单等特点, 已广泛应用于石油化工、轻工、纺织、食品、医药、环境保护和能源等领域^[1]。质子交换膜燃料电池技术作为有望解决化石能源短缺的一项高新技术, 因其具有能量转换率高、启动快、无污染等优点, 在电动汽车、潜艇、船舶、固定式电源、便携式电源等方面具有广阔的应用前景^[2]。氧化还原液流电池简称液流电池, 其正负极活性物质均为液态流体氧化还原电对的一种电池, 是一种新型高效电能储存装置, 具有能量转化率高, 使用寿命长, 可大批量生产等优点, 可用于储能电站、大功率可移动电源、还可与太阳能、风能等可再生能源的发电方式相结合, 将这些电能储存起来待需要时输出电能^[3]。功能膜是分离膜组件、质子交换膜燃料电池和液流电池的关键核心部件之一, 功能膜的性能又取决于膜材料的性能。膜材料的研究开发也越来越受到人们的重视, 近年来也得到较快速的发展, 但现有功能膜各有其长处和不足。开发新的高分子膜材料以制备性能优良的功能膜, 对满足各个工业领域对功能膜日益增长的需求是很必要的。

杂萘联苯聚芳醚是一类由杂萘联苯类双酚单体(DHPZ)及其衍生物合成的高性能高分子材料^[4,5], DHPZ的结构式及其立体构型如图1所示。杂萘联苯聚芳醚具有优良的耐化学稳定性和耐热性、且可溶解于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)等常用制膜溶剂; 同时由于具有全芳香的非共平面扭曲链结构, 分子链的刚性非常强, 内旋转受阻, 使高分子链无法紧密靠近, 增大了聚合物的自由体积, 由其所制功能膜中存在大量分子级的微空隙, 使其与其它功能膜相比具有更好的渗透选择性, 所以杂萘联苯聚芳醚在高性能分离膜和离子交换膜方面具有较好的应用前景。

收稿: 2011-07-10; **修回:** 2011-07-18;

基金项目: 国家自然科学基金项目(59473019, 20604005, 20776025); 国家“863”计划项目(2003AA33G030); 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2003CB615700); 中央高校基本科研业务费专项资助(DUT11LK17);

作者简介: 张守海(1974—), 男, 副教授、博士生导师, 主要从事高性能高分子膜材料及其功能膜研究, E-mail: zhangshh@dlut.edu.cn;

* **通讯联系人:** E-mail: jian4616@dl.cn.



图 1 DHPZ 的结构式及其立体构型

Figure 1 Chemical structure and space structure model of DHPZ

1 杂萘联苯聚芳醚气体分离膜

Jian 等^[6]首次将耐高温可溶解的杂萘联苯聚芳醚砜酮(PPESK, 其结构简式如图 2 中所示)作为膜材料, 制备了 PPESK 均质膜, 表征了均质膜的气体分离性能, 研究了 PPESK 共聚物中砜酮比对气体分离性能的影响, 发现砜/酮比为 1/1 时, PPESK 膜的气体分离性能最好。与商用聚砜膜相比, PPESK 膜对 CO_2 、 O_2 和 H_2 的渗透系数与商用聚砜膜相近, 其分离性能 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 达到 7.6, 而透气选择系数 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$ 、 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$ 和 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{N}_2}$ 分别提高 58%、36% 和 26%^[7], 说明 PPESK 是一种优良的气体分离膜材料, 该工作也开创了杂萘联苯聚芳醚分离膜研究的先河。

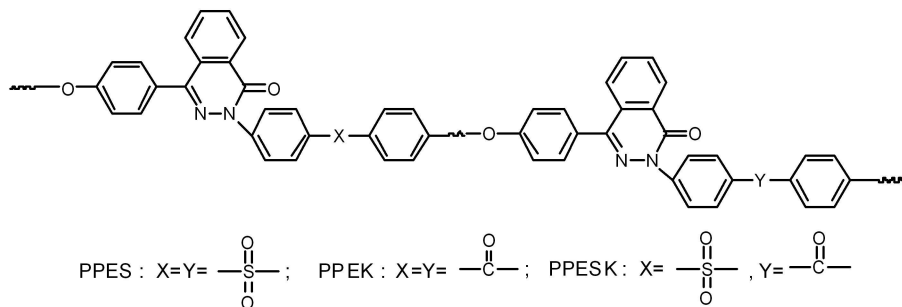


图 2 PPES、PPEK 和 PPESK 的结构简式

Figure 2 The chemical structure of PPES, PPEK and PPESK

富海涛等^[8~10]以 PPESK 为膜材料, 采用干湿法纺制了中空纤维气体分离基膜, 再涂敷硅橡胶, 得到中空纤维气体分离膜, 通过浊点滴定和线性浊点关联式计算, 研究了 PPESK/*N,N*-二甲基乙酰胺/非溶剂的相分离行为, 并研究了纺丝液相分离行为对 PPESK 中空纤维膜结构与性能的影响, 制备了机械性能良好的 PPESK 中空纤维气体分离膜。通过优化纺丝液组成和制膜工艺条件, 制备的 PPESK 中空纤维气体分离膜氧氮分离系数 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 达到 5.3。当操作温度为 90℃ 时, PPESK 中空纤维气体分离膜的 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 仍可以保持在 3.0 以上, 说明其具有很好的耐热性能。王志鹏研究了用于甲烷/二氧化碳分离的 PPESK 中空纤维膜^[11]。李更敏将 PPESK 与聚醚酰亚胺(PEI)共混, 制备了 PPESK/PEI 中空纤维富氧膜, 在基本保持膜分离性能的同时, 改善了膜的韧性^[12]。左月以 PPESK 中空纤维膜为基膜, 经涂敷聚乙烯吡咯烷酮再络合银离子, 制备了聚电解质促进输送中空纤维复合膜, 并对丙烯、丙烷进行了分离, 中空纤维复合膜对丙烯/丙烷分离系数可以达到 10^[13]。

Wang 等^[14~17]以 PPESK 为前驱体, 经预氧化炭化制备炭膜, 研究了 PPESK 的结构、制膜溶剂和制备工艺条件等对炭膜气体分离性能的影响。结果表明, PPESK 是一种优良的炭膜前驱体材料, 所制备炭膜具有良好的气体分离性能, 分离系数 $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$ 可达到 278.5、 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 可达到 27.5。

2 杂萘联苯聚芳醚液体分离膜及其应用

2.1 杂萘联苯聚芳醚超滤膜的制备及应用

以杂萘联苯聚芳醚砜酮为膜材料, 戴英等^[18]采用相转化方法在玻璃板上刮制了一系列超滤膜, 考察了

聚合物浓度、添加剂种类和添加量对膜性能的影响。所制的超滤膜在室温、0.1MPa 压力下,可截留 PEG12000,水通量为 $100\sim 500\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。对水溶液中不同染料(分子量在 600~860 之间)的截留率可达到 98%以上,当操作温度从 20℃升到 70℃,水通量增大两倍,而对染料的截留率保持不变,表现出良好的耐热性。张守海等^[19]以 PPESK 为膜材料,在小型平板刮膜机上制备了 PPESK 超滤膜,考察了 PPESK 含量、PPESK 的特性粘数、添加剂含量等对超滤膜性能的影响,PPESK 超滤膜对聚乙二醇 10000 截留率高于 93%。Qin 等^[20]研究了相转化法制备 PPESK 非对称膜的成膜机理,采用在线光学显微照相系统观测了膜形貌的变化,整个凝胶过程分为三步:皮层的形成、过渡层的形成和支撑层的形成。考察了聚乙二醇 1000(PEG1000)作为添加剂对凝胶过程的影响,随着 PEG1000 含量增加,凝胶速率和膜通量均增加。Yun 等^[21]采用 NMP/DMAC 混合溶剂、PEG400 为添加剂制备了 PPESK 平板超滤膜,研究了溶剂、添加剂等对膜结构和性能的影响。Sun 等^[22]考察了凝胶温度、停留蒸发时间、溶剂、凝胶浴等对 PPESK 超滤膜结构和性能的影响,凝胶温度对膜表面孔径的影响较大,而停留蒸发时间对膜断面结构影响较大。王姣等^[23]以杂萘联苯聚醚砜(PPES)为膜材料,研究了非溶剂添加剂对铸膜液体系热力学性质的影响,考察了添加剂对 PPES 超滤膜结构和性能的影响,制备了一系列 PPES 超滤膜。高嵩^[24]制备了低截留分子量 PPES 超滤膜,并对高分子硫化染料(PCSD-BK)进行脱盐浓缩,随着操作温度的增加,膜的渗透通量逐渐增加,而对染料的截留率基本不变,表明 PPES 超滤膜具有良好的耐热性;经过 5 次恒容操作,染料中的无机盐基本除净。王国庆等^[25,26]以杂萘联苯聚醚腈酮(结构简式如图 3 所示)为膜材料,制备了截留分子量为 2000 的 PPENK 超滤膜,PPENK 超滤膜对达旦黄染料的截留率高于 90%。

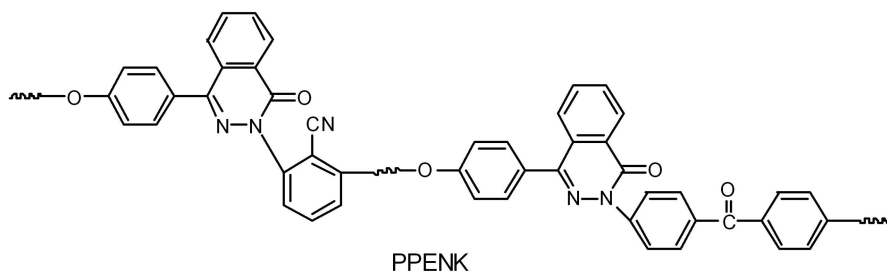


图 3 PPENK 的结构简式

Figure 3 The chemical structure of PPENK

Yang 等^[27]采用相转化方法在小型中空纤维纺丝机上制备了 PPESK 中空纤维超滤膜,考察了聚合物含量、添加剂种类和含量对中空纤维膜结构和性能的影响,操作温度从 15℃升高到 100℃,膜的水通量提高了近两倍,而截留率变化不明显,表现出优良的耐热性。Jin 等^[28]以 PPESK 为膜材料、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂制备了中空纤维超滤膜,研究了 PVP 对铸膜液体系的热力学和流变性能的影响,以及溶剂对中空纤维膜结构和性能的影响,经次氯酸钠处理得到了高截留分子量 PPESK 中空纤维超滤膜,对牛血清白蛋白(BSA)的截留率达到 96%,通量可达 $361\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Han 等^[29,30]以 PPES 为膜材料,研究了聚合物含量、添加剂种类及添加剂含量对中空纤维膜结构和性能的影响,制备了具有高通量、良好耐热性能的 PPES 中空纤维超滤膜,在 0.1MPa 下,操作温度从 20℃升高到 90℃,PPES 中空纤维超滤膜的水通量增加近 2 倍,膜截留性能的变化率小于 2%。田婧等^[31]将杂萘联苯聚醚砜酮中空纤维超滤膜用于酱油除菌,所制 PPESK 中空纤维膜对酱油原液的除菌率为 100%,酱油滤出液样品在未添加任何防腐剂的情况下,经 10 天、1 月、3 月等不同时间常温、密封放置,菌落滋生率均为零。Yang 等^[32]以 PPESK 中空纤维膜制成膜反应器,以工业生产中的三氯化铝废水和氢氧化钠为原料,制备高性能聚合氯化铝,所得聚合氯化铝分别用于四种不同浓度染料水溶液(达旦黄、甲基橙、食品黄和活性红)的絮凝实验,对染料沉降率大于 94%,絮凝效果优于商用聚合氯化铝。

由于 PPESK 为疏水性材料,可采用共混或膜材料化学改性方法来进行进一步改善膜的性能。靳钊^[33]以 PPESK 与聚偏氟乙烯(PVDF)共混制备了中空纤维疏水膜,研究了聚合物相容性、聚合物含量、添加剂种类对膜结构和膜蒸馏性能的影响,将中空纤维疏水膜用于脱除水中的氯酚,在 40℃操作时间为 1h 时

脱除率为 39%。Li 等^[34]将纳米 TiO_2 分散到 PPESK 铸膜溶液中,采用相转化法制备了新型超滤膜,考察了纳米 TiO_2 对膜结构和性能的影响,结果表明, TiO_2 改性超滤膜具有较好的耐污染性能和机械性能。戴英^[35]采用均相磺化法,以浓硫酸和发烟硫酸组成的混合酸为磺化剂对 PPESK 进行了磺化改性,制备了磺化杂萘联苯聚醚砜酮(SPESK),其结构简式如图 4 所示。采用相转化法制备了 SPESK 超滤膜,所得超滤膜对 PEG12000 的截留率达到 98%,水通量达到 $846\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

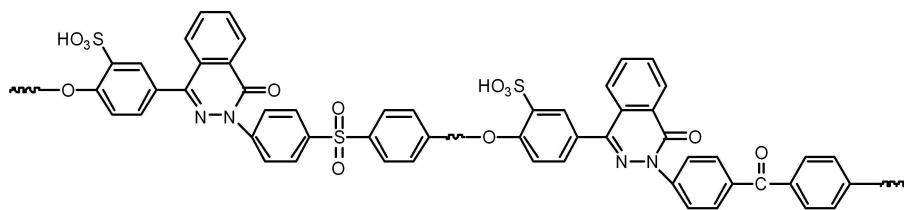


图 4 SPESK 的结构简式

Figure 4 The chemical structure of SPESK

魏菊等^[36]采用 SPESK 与 PPESK 共混方法制备了合金超滤膜,研究合金膜中 SPESK 含量对膜性能的影响规律,合金超滤膜的水通量达到 $491\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,对聚乙二醇 6000 的截留率可达 86%。张守海等^[37]以浓硫酸为溶剂、氯甲基醚为氯甲基化试剂对 PPESK 进行氯甲基化改性,制备了氯甲基化杂萘联苯聚醚砜酮(CMPESK),进而制备了季铵化聚醚砜酮超滤膜(QAPPEK),其结构简式如图 5 所示,并以煤油乳化液为进料液,考察膜的抗污染性能,实验结果表明 QAPPEK 膜具有较好的耐污染性。

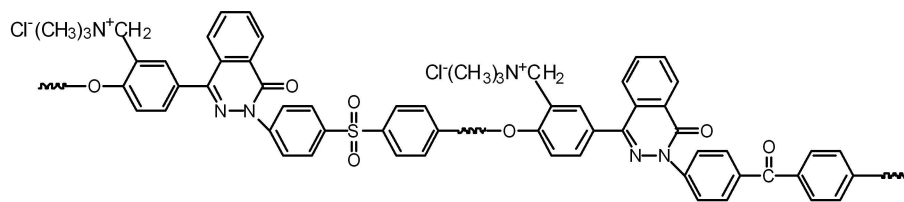


图 5 QAPPEK 的结构简式

Figure 5 The chemical structure of QAPPEK

Zhu 等^[38~40]由 PPESK 制备氯甲基化杂萘联苯聚醚砜酮,再与单羟基聚乙二醇醇盐反应,将亲水性的聚乙二醇链共价键接在 PPESK 链上,制备接枝共聚物 PPESK-g-PEG (结构简式如图 6 所示),将 PPESK-g-PEG 与 PPESK 共混采用相转化法制备超滤膜,XPS 和接触角测试结果表明,在成膜过程中亲水的接枝共聚物在膜的表面富集,考察了凝胶浴组成和成膜温度对共聚物在表面富集性能、共混膜的渗透性和抗污染性能的影响,成膜温度的升高有利于 PPESK-g-PEG 向表面的富集,PPESK-g-PEG 的添加提高了膜的抗污染性能。

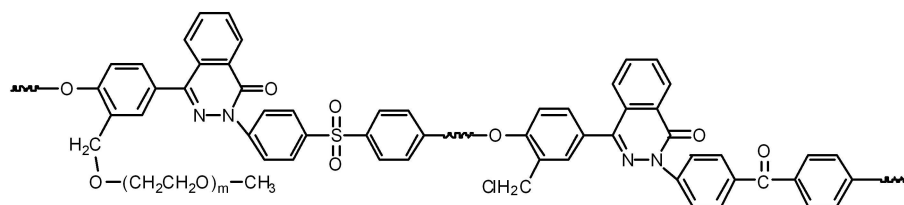


图 6 PPESK-g-PEG 的结构简式

Figure 6 The chemical structure of PPESK-g-PEG

杂萘联苯聚醚砜酮用于制备超滤膜具有较好选择分离性能和优异耐热性能,但其干膜柔韧性欠佳。为了改善杂萘联苯聚醚砜膜材料的韧性,可以通过共聚合方法,在分子主链上引入柔性结构单元,合成韧性较好的杂萘联苯共聚醚砜膜材料。Su 等^[41]以双酚 A、杂萘联苯类双酚与 4,4'-二氯二苯砜为单体制备双酚 A 型杂萘联苯共聚醚砜(PPES-B),采用相转化法制备了 PPES-B 超滤膜,考察了丁酮、乙醚、乙二醇

甲醚等添加剂对超滤膜结构和性能的影响,所制超滤膜对聚乙二醇 10000 (PEG10000)的截留率达到 100%时,水通量可达 $578\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。当操作温度从 18°C 升高到 95°C 时,PPES-B 超滤膜的水通量增加 1.4 倍,而截留率略有降低。由联苯二酚、杂萘联苯类双酚与 4,4'-二氯二苯砜为单体制备联苯二酚型杂萘联苯共聚酯砜(PPBES),与 PPES-B 相比具有更好的热稳定性,且韧性较好。Han 等^[42,43]以 PPBES 为膜材料,采用相转化法制备 PPBES 超滤膜,研究了溶剂、聚合物含量、添加剂等对超滤膜结构和性能的影响。超滤膜对 PEG10000 的截留率达到 95%,水通量达 $430\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。当操作温度从 20°C 升高到 95°C ,PPBES 超滤膜的水通量增加到原来的 3.4 倍,而截留率基本不变。采用混合添加剂制备了具有较高通量、低截留分子量的 PPBES 超滤膜,在 20°C 、0.2MPa 下,该超滤膜对龙胆紫、刚果红和硫化黑染料的截留率接近 100%,通量高于 $102\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在硫化黑染料处理过程中,操作温度 95°C 时,PPBES 超滤膜的截留率没有下降而通量增加 4.5 倍,表现出非常好的耐热性能。

2.2 杂萘联苯聚芳醚砜纳滤膜及反渗透膜的制备及应用

Dai 等^[44]以 PPESK 超滤膜为支撑底膜、SPPEK 为复合层材料,制备了 SPPEK 复合纳滤膜,复合纳滤膜对硫酸钠和氯化钠溶液的脱盐率分别为 67%和 30%。以达旦黄溶液为进料液,操作温度从 20°C 升高到 120°C ,复合膜的水通量增加了 4 倍,截留率降低 14%,将复合膜在 130°C 下运行 1h,降回室温测试,升温前后膜的水通量和截留率基本不变。Zhang 等^[45]以 PPESK 超滤膜为支撑底膜、SPPEK 为复合层材料,详细考察了浸涂溶液组成、热处理温度和时间对膜性能的影响,制备了复合纳滤膜,复合纳滤膜对硫酸钠溶液的脱盐率达到 82%,水通量为 $68\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。对无机盐的脱除顺序从高到低依次为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2$,表现出纳滤膜的特性。将 SPPEK 复合膜于沸水中处理 2.5h,膜的脱盐率和水通量均未下降,说明膜具有非常好的耐热性能。王珺^[46]以磺化杂萘联苯聚醚砜(SPPE)为复合层材料,PPESK 超滤膜为底膜,制备了 SPPE 复合纳滤膜,研究了制膜工艺对膜性能的影响。SPPE 复合膜具有良好的耐酸性、耐碱性、耐热性能,并且对分散红、龙胆紫、达旦黄、亚甲基蓝等染料溶液的截留率均可达到 99%以上。邵萃^[47]对联苯二酚型杂萘联苯共聚酯砜进行磺化改性制备了磺化联苯二酚型杂萘联苯共聚酯砜(SPPBES),并以 SPPBES 为复合层材料、PPESK 超滤膜为底膜,制备了 SPPBES 复合纳滤膜,复合纳滤膜对硫酸钠溶液的脱盐率达到 86%,水通量为 $66\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。曾圣达^[48]研究了对苯二酚型杂萘联苯共聚酯砜的磺化改性,制备了磺化对苯二酚型杂萘联苯共聚酯砜(SPPHES);并以 SPPHES 为复合层材料、PPESK 超滤膜为底膜,详细研究了浸涂溶液组成和制膜工艺对复合膜性能的影响,制备了 SPPHES 复合纳滤膜,复合纳滤膜对硫酸钠溶液的脱盐率达到 94%。将 SPPHES 复合膜于 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 次氯酸钠溶液中浸泡 15 天,膜的水通量略有上升,而脱盐率略有降低,但仍保持较高水平,说明复合膜具有较好的耐氯性。

界面聚合是制备复合膜常用的有效方法之一。本课题组以杂萘联苯聚芳醚砜超滤膜为底膜,采用界面聚合制备了系列耐高温复合膜。魏菊^[49]采用间苯二甲酰氯、均苯三甲酰氯、均苯四甲酰氯分别与间苯二胺、乙二胺、哌嗪在 PPESK 超滤膜表面进行界面聚合,制备了具有不同功能层结构的复合膜,对复合膜的结构和性能进行了表征,分析了单体结构与复合膜性能的关系。Wei 等^[50]分别以 PPESK 超滤膜和商用聚砜(Psf)超滤膜为支撑层,经界面聚合制备复合膜,研究了支撑层和表面活性层聚合物结构对复合膜耐热性的影响,结果表明,以 PPESK 超滤膜为基膜的全芳香聚酰胺复合膜的热稳定性优于 Psf 基膜的复合膜;且支撑层为 PPESK 超滤膜时,具有不同表面活性层结构的复合膜耐热性有如下规律:全芳香聚酰胺复合膜 > 脂环芳香聚酰胺复合膜 > 脂肪芳香聚酰胺复合膜。武春瑞等^[51]以杂萘联苯聚芳醚砜超滤膜为支撑层,通过间苯二胺(MPD)、哌嗪(PIP)与均苯三甲酰氯界面聚合制备了复合膜,研究了 MPD/PIP 比例对复合膜表层化学结构、形貌和分离性能的影响,随着 MPD/PIP 比例从 0/100 提高到 100/0,复合膜对氯化钠的截留率从 26%提高到 99%,而通量由 $130\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 降低到 $12\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。武春瑞^[52,53]通过优化界面聚合反应条件,制备了分离性能良好的低压反渗透复合膜。在 20°C 时,操作压力从 0.8MPa 提高到 2.0MPa,复合膜对 NaCl 的截留率由 98.3%提高到 99.2%,膜的渗透通量则由 $6.3\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $26.5\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在 1.6MPa 的压力下,操作温度从 25°C 提高到 95°C ,膜的渗透通量由

22.9 L·m⁻²·h⁻¹ 提高到 76.0 L·m⁻²·h⁻¹, 膜对 NaCl 的截留率无明显变化。利用此复合膜在 75℃ 下处理高温有机废水, 使其 COD 值从 6000 mg·L⁻¹ 降低到 400 mg·L⁻¹ 以下, 膜的通量约 23 L·m⁻²·h⁻¹, 产水速率比 25℃ 时提高了 2.5 倍以上, 经过 15 天的重复实验, 膜性能基本保持稳定。

杨法杰^[54,55]以聚醚砜酮中空纤维超滤膜为基膜, 哌嗪和均苯三甲酰氯为界面聚合单体, 制备了聚酰胺/聚醚砜酮复合中空纤维纳滤膜, 研究了界面聚合工艺条件, 如水相浓度、水相浸渍时间、氮气吹扫时间、油相浓度、油相浸渍时间和水相中酸接受剂的含量等对中空纤维复合纳滤膜性能的影响。在室温、0.35 MPa 下对 Na₂SO₄ 的截留率可达 99%, 纯水通量达 54 L·m⁻²·h⁻¹。中空纤维复合纳滤膜处理染料活性艳蓝与 NaCl 的混合溶液, 活性艳蓝和 NaCl 的浓度均为 2000 mg·L⁻¹, 室温、0.6 MPa 下进行间歇恒容渗滤操作, 在整个间歇渗滤过程中纳滤膜对染料活性艳蓝的截留率接近 100%, 透过液的电导率随操作时间延长而下降, 经过 7 个循环的恒容脱盐后, 染料中的盐分基本得到有效的去除。杨大令^[56]将聚酰胺/聚醚砜酮中空纤维复合纳滤膜用于分离、提纯核苷酸料液(杂质为无机磷), 在 0.6 MPa 下, 对核苷酸的截留率达到 95% 以上, 对无机盐的截留率在 50% 左右。

采用浸涂法或界面聚合法制备的纳滤膜大部分是荷负电纳滤膜, 而荷正电纳滤膜由于受材料来源的限制, 研究相对较少。但是荷正电纳滤膜在应用领域上与荷负电纳滤膜具有互补性。荷正电纳滤膜对多价阳离子的截留较单价离子和多价阴离子的截留高, 因而在对多价阳离子的脱除和电泳漆回收的应用上较荷负电纳滤膜具有一定的优势。苏仪等^[57]采用砜/酮比为 1/1 的杂萘联苯聚醚砜酮为原料制备了氯甲基化杂萘联苯聚醚砜酮(CMPPESK), 采用相转化法制备基膜, 再经季铵化处理, 制备季铵化杂萘联苯聚醚砜酮(QAPPESK)纳滤膜, 研究了制膜工艺条件对 QAPPESK 纳滤膜性能的影响, 纳滤膜对 MgCl₂ 的截留率达到 78%。颜春等^[58,59]采用砜/酮比为 8/2 的杂萘联苯聚醚砜酮为原料制备了氯甲基化杂萘联苯聚醚砜酮, 进而制备了季铵化杂萘联苯聚醚砜酮荷正电纳滤膜, 对不同无机盐的截留顺序从高到低依次为: MgCl₂ > MgSO₄ > NaCl > Na₂SO₄。采用季铵化聚醚砜酮纳滤膜对 10 g·L⁻¹ 阳离子染料亚甲基蓝(MB)与 3 g·L⁻¹ NaCl 的混合溶液进行恒容脱盐浓缩, 在循环浓缩过程中, QAPPESK 纳滤膜对染料 MB 的截留率始终保持在 99% 以上, 经过 7 个循环的恒容脱盐后, 透过液的电导率低于 40 μs·cm⁻¹, 说明染料中的盐分基本得到有效的去除。

3 杂萘联苯聚芳醚离子交换膜的研究

杂萘联苯聚芳醚具有优良的综合性能, 引入离子交换基团之后, 可制备性能优良的燃料电池或液流电池用离子交换膜。

3.1 磺化杂萘联苯聚芳醚质子交换膜的研究

Dai 等^[35]采用均相磺化方法、Zhang 等^[60]采用非均相磺化方法制备了磺化杂萘联苯聚醚砜酮膜材料, 进而由磺化二氯二苯砜、二氟二苯酮与杂萘联苯类双酚直接合成了磺化杂萘联苯聚芳醚砜酮^[61], 但是未报道质子交换膜性能。Gao 等^[62,63]采用均相磺化法对杂萘联苯聚醚砜和杂萘联苯聚醚酮进行磺化改性, 分别制备了磺化杂萘联苯聚醚砜(SPPEs)和磺化杂萘联苯聚醚酮(SPPEK), 测试了质子传导率, 质子传导率达到 10⁻² S·cm⁻¹, 并且随着温度的升高而增加。Sun 等^[64]以 SPPEK 为膜材料、N,N-二甲基乙酰胺为溶剂制备了 SPPEK 质子交换膜, 测试了直接甲醇燃料电池的性能, SPPEK 膜的甲醇渗透性低于 Nafion 膜。邓会宁等^[65]以 SPPEs、SPPEsK、SPPEK 为膜材料, 制备了用于直接甲醇燃料电池的质子交换膜, 三种膜的阻醇性能优于 Nafion115 膜, 但开路电压均高于 Nafion115 膜。Gu 等^[66~68]对 PPEsK 进行磺化改性制备了 SPPEsK, 进而通过与聚乙烯醇进行交联制备新型质子交换膜, 或者与聚偏氟乙烯共混制备质子交换膜, 进一步提高了质子交换膜的性能; Wu 等^[69]通过原位聚合制备了 SPPEsK/PAA 半互穿网络质子交换膜, 提高了膜的尺寸稳定性和质子传导能力。Su 等^[70]采用二氧化硅纳米粒子与 SPPEK 混合制备了杂化质子交换膜, 提高了膜机械性能、降低了甲醇的渗透性, 电池性能也得到了提高。Zhang 等^[71]采用磷钨酸与 SPPEK 制备复合质子交换膜, 80℃ 时含 10% 磷钨酸复合质子交换膜的质子传导率达到最大值为 0.17 S·cm⁻¹。

虽然磺化杂萘联苯聚芳醚及其改性质子交换膜表现出比较好的性能,但是由于杂萘联苯聚芳醚的后磺化改性使得磺酸基团引入到芳环上醚键的邻位,其耐氧化性能仍不能满足燃料电池质子交换膜的要求,且质子传导率低于 Nafion 膜,这些性能都有待进一步改善。研究者试图从分子结构设计出发,设计合成新型高性能的磺化杂萘联苯聚芳醚来解决这一问题。Gao 等^[72]采用 3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氟二苯酮或 3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氟二苯酮直接与杂萘联苯类双酚进行聚合,分别制备了含磺酸基杂萘联苯聚醚酮或含磺酸基杂萘联苯聚醚砜,溶液浇铸法制膜,经酸化得到含磺酸基杂萘联苯聚醚酮(SPPEKH)或含磺酸基杂萘联苯聚醚砜(SPPESH)质子交换膜,结构简式如图 7 所示。与后磺化得到的 SPPEK 相比,SPPEKH 膜的质子传导率对温度的依赖性小;SPPESH 膜的质子传导率高于相应后磺化得到的 SPPEK 膜。

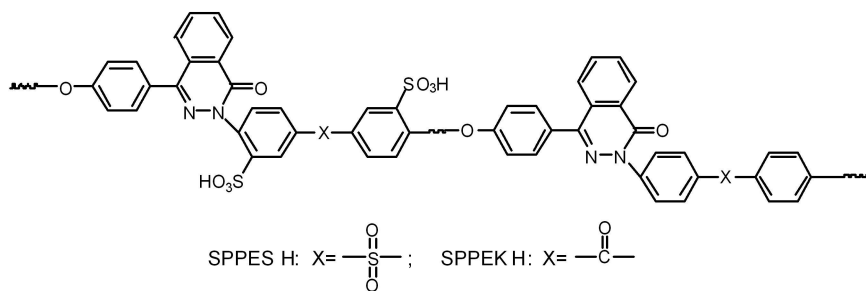


图 7 SPPEKH 和 SPPESH 的结构简式

Figure 7 The chemical structure of SPPEKH and SPPESH

王国庆等^[73]由 3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氟二苯酮、4,4'-二氟二苯酮、2,6-二氯苯腈与杂萘联苯类双酚合成了一种杂环磺化聚芳醚腈酮(SPPEKN)质子交换膜材料。梁勇芳等^[74,75]以 SPPEKN 膜材料与聚醚酰亚胺共混制备了酸碱型磺化聚芳醚腈酮质子交换膜,以 SPPEKN 膜材料与磷酸硼制备了复合质子交换膜,实验表明,酸碱型聚合物膜和磷酸硼掺杂复合膜的机械稳定性和耐氧化稳定性都有所提高。Gao 等^[76]以 3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氟二苯酮、2,6-二氟苯腈与杂萘联苯类双酚合成了一种磺化杂萘联苯聚芳醚腈酮(SPPEKN)质子交换膜材料,制备了 SPPEKNH 质子交换膜,膜的质子传导率可以接近或高于 Nafion117 膜。Meng 等^[77-80]合成了一系列含双二氮杂萘酮结构单体,进而通过与磺化二卤单体进行 N-C 偶合反应制备了新型杂萘联苯聚芳醚质子交换膜,对质子交换膜的性能进行了表征,表现出较高的质子传导率和耐氧化性能。Kim 等^[81]以 1,3-二(4-氟苯甲酰基)苯、6,7-二羟基-2-萘磺酸钠、杂萘联苯类双酚合成了含磺酸钠聚芳醚酮酮(SPAEEKK-D),其结构简式如图 8 所示,制备了质子交换膜,对质子交换膜的性能进行了表征,研究了杂萘联苯酮结构单元对膜性能的影响,与含对苯二酚单元和联苯二酚单元的共聚物相比,SPAEEKK-DH 膜由于杂萘联苯酮结构单元的引入具有低的甲醇渗透性能、相对较高的耐氧化性能和耐热性能。

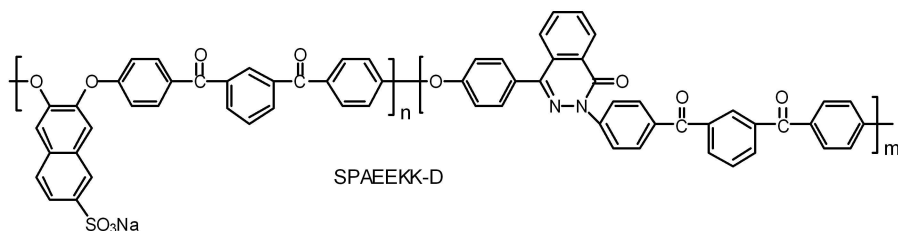


图 8 SPAEEKK-D 的结构简式

Figure 8 The chemical structure of SPAEEKK-D

张守海等^[82~84]由含磺酸基的二卤单体与杂萘联苯类双酚(DHPZ 或 DHPZ-DM)直接聚合,合成了系列新型磺化杂萘联苯聚芳醚酮,其结构简式如图 9 所示。新型磺化杂萘联苯聚芳醚酮质子交换膜具有较好的力学性能,拉伸强度可以达 50MPa 以上。将磺化杂萘联苯聚芳醚酮质子交换膜浸泡在 Fenton 试

剂(含有 $2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 的 $3\% \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液)中,在 80°C 下观察膜破碎所需要的时间高于 2.7h ,且二甲基取代磺化杂萘联苯聚醚酮质子交换膜的耐氧化性能优于无取代的杂萘联苯聚醚酮质子交换膜,耐氧化性能好于磺化聚醚酮质子交换膜。为了进一步改善质子交换膜的性能,我们设计合成了含侧苯基杂萘联苯聚芳醚,经磺化改性,制备了磺化侧苯基杂萘联苯聚芳醚^[85],其结构简式如图 10 所示,磺化侧苯基杂萘联苯聚芳醚质子交换膜的甲醇渗透系数均比 Nafion117 膜的低一个数量级。将磺化侧苯基杂萘联苯聚芳醚质子交换膜浸泡于 80°C 的 Fenton 试剂中,膜破裂时间均在 4h 以上,具有非常好的耐氧化性能。

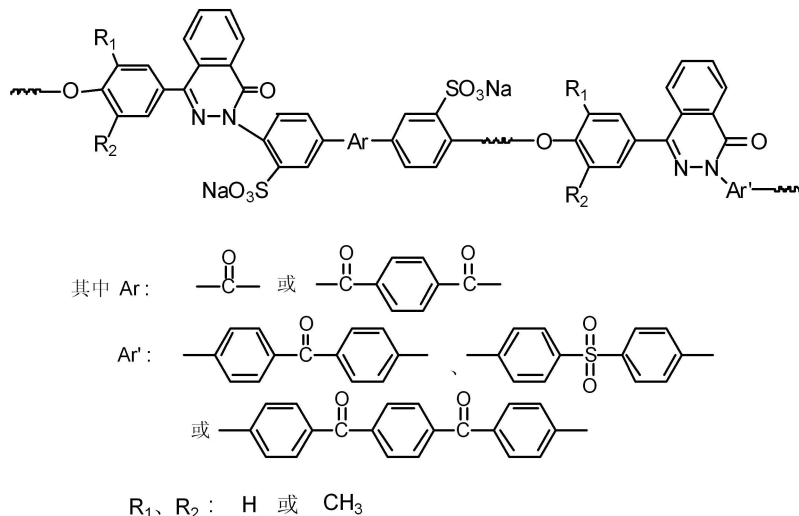


图 9 新型磺化杂萘联苯聚芳醚酮的结构简式

Figure 9 The chemical structure of novel sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s

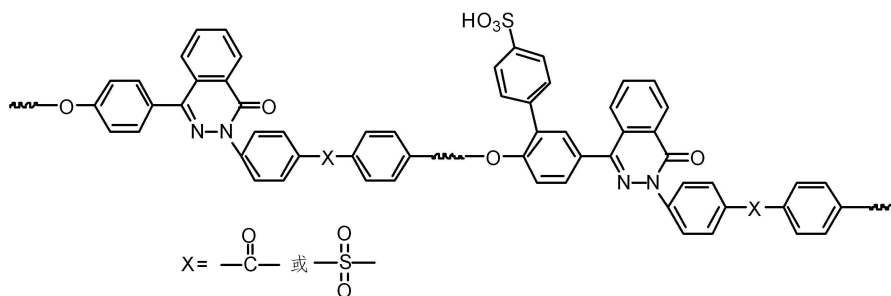


图 10 磺化含侧苯基杂萘联苯聚芳醚的结构简式

Figure 10 The structure of sulfonated poly(phthalazinone ether)s containing with pendant phenyl groups

潘海燕等^[86~88]以 2-(4-氨基苯基)-4-[4-(4-氨基苯氧基)-苯基]-二氮杂萘-1-酮(DHPZDA)为原料,合成了一种新型的磺化二胺单体 2-(2-磺酸基-4-氨基苯基)-4-[4-(2-磺酸基-4-氨基苯氧基)-苯基]-二氮杂萘-1-酮(S-DHPZDA),进而采用一步聚合法合成了系列杂萘联苯型磺化聚酰亚胺。杂萘联苯型磺化聚酰亚胺的水解稳定性可达到 6000h 以上,其的拉伸强度在 $50.1 \sim 98.1\text{MPa}$,其甲醇渗透系数在 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,比 Nafion 117 膜($10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)降低了 $1 \sim 2$ 个数量级。

3.2 季铵化杂萘联苯聚芳醚离子交换膜的研究

Zhang 等^[89,90]将季铵化杂萘联苯聚醚酮膜经 KOH 溶液处理得到季铵碱型杂萘联苯聚醚酮(QAPPEK-OH)电解质膜,测试了膜的电导率和甲醇渗透性能,甲醇渗透系数为 $6.57 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,离子电导率达到 $1.14 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,初步表明 QAPPEK-OH 是一种潜在的碱性直接甲醇燃料电池用隔膜材料。

全钒氧化还原液流电池(简称钒电池)是一种新型的电化学储能装置,离子交换膜是其核心部件,起到阻隔电子和导通离子的作用。图 11 为钒电池的工作原理示意图。钒电池的电解质溶液是由不同价态

钒电解质溶解在硫酸中组成。理想的钒电池用离子交换膜应该具有高的离子传导性、高稳定性、低的钒离子渗透性和适当的成本。目前多采用 Nafion 膜作为隔膜,然而由于 Nafion 膜存在价格昂贵、钒离子的渗透较严重等不足,限制了钒电池的发展。如果采用阴离子交换膜,利用阴离子交换膜上的荷正电基团与钒电解质溶液中不同价态钒正价离子之间的 Donan 排斥,将有效阻止钒离子的渗透。本课题组对杂萘联苯聚芳醚进行氯甲基化改性,经胺化制备了系列钒电池用季铵化杂萘联苯聚芳醚阴离子交换膜^[91~96],图 12 为季铵化杂萘联苯聚芳醚的结构简式。研究了离子交换膜对阴离子交换膜面电阻、含水率、溶胀率、稳定性以及钒离子渗透系数的影响规律,发现离子交换容量增加,季铵化杂萘联苯聚芳醚阴离子交换膜的面电阻降低、含水率和溶胀率增大、钒离子渗透系数降低,而膜在钒溶液中稳定性降低。测试季铵化杂萘联苯聚芳醚阴离子交换膜钒电池的性能,随着膜的离子交换容量增加,钒电池的能量效率略有增加。综合考虑阴离子交换膜在钒溶液中的稳定性和单电池效率,离子交换容量为 $1.3\sim 1.5\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的季铵化杂萘联苯聚芳醚阴离子交换膜较适合用于钒电池。表 1 为季铵化杂萘联苯聚芳醚阴离子交换膜及 Nafion 膜的钒电池性能。由表 1 可知,季铵化杂萘联苯聚芳醚阴离子交换膜的钒离子渗透系数低于 Nafion 膜,表明具有较好的阻钒性能,其单电池的电流效率高于 Nafion 膜,能量效率相差不大,说明季铵化杂萘联苯聚芳醚阴离子交换膜在钒电池中具有非常好的应用前景。

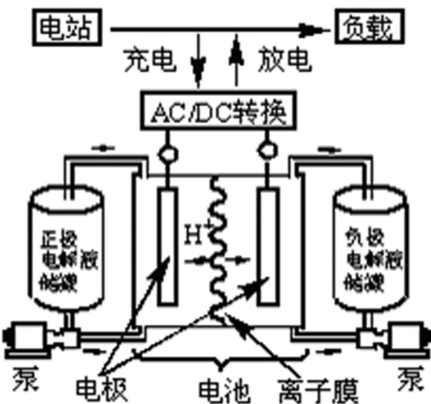


图 11 钒电池工作原理示意图
Figure 11 Schematic illustration of vanadium redox flow battery

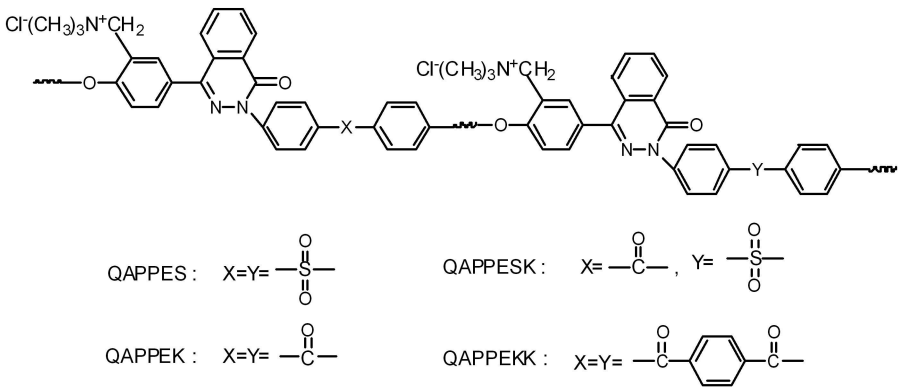


图 12 季铵化杂萘联苯聚芳醚的结构简式
Figure 12 The chemical structure of quaternized poly(phthalazinone ether)s

表 1 季铵化杂萘联苯聚芳醚阴离子交换膜及 Nafion 膜的钒电池性能
Table 1 The performance of vanadium redox flow battery with quaternized poly(phthalazinone ether)s anion exchange membranes and Nafion membrane

膜	离子交换容量 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	渗透系数 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$	电流效率 %	电压效率 %	能量效率 %
QAPPES	1.30	6.97×10^{-5}	97.8	85.6	83.7
QAPPEK	1.35	8.49×10^{-6}	97.7	86.6	84.6
QAPPESK	1.31	—	96.4	91.6	88.3
QAPPEKK	1.38	3.18×10^{-5}	98.0	87.2	85.5
Nafion117	0.91	1.19×10^{-4}	95.9	89.7	86.0

4 结束语

杂萘联苯聚芳醚是一类高性能热塑性高分子材料,具有优良耐热性能、良好化学稳定性和力学性能,且可溶解于常用的制膜溶剂,是综合性能优良的高分子膜材料。十几年来,杂萘联苯聚芳醚膜材料的应用范围已经扩展到气体分离膜、超滤膜、纳滤膜、低压反渗透膜、燃料电池和液流电池用离子交换膜等功能膜领域。杂萘联苯聚芳醚膜材料及功能膜的研究虽然目前多数还处于实验室阶段,但是具有非常好的应用前景。针对不同的应用领域,设计合成新型杂萘联苯聚芳醚膜材料,并加快杂萘联苯聚芳醚功能膜的规模化生产及应用研究,将是今后研究工作的重点,也必将为环境、能源等问题的解决做出贡献。

参考文献:

- [1] 徐又一,徐志康. 高分子膜材料. 北京:化学工业出版社,2005,1.
- [2] 王国芝,李明威,胡继文. 高分子通报,2006,6;24~31.
- [3] Fabjan C, Garche J, Harrer B, Jorissen L, Kolbeck C, Philippi F, Tomazic G, Wagner F. *Electrochim. Acta*, 2001, 47(5): 825~831.
- [4] 蹇锡高,陈平,廖功雄,朱秀玲,张守海,王锦艳. 高分子学报,2003,4;469~475.
- [5] 张守海,蹇锡高,杨大令. 现代化工,2002,22;203~205.
- [6] Jian X G, Dai Y, Zeng L, Xu R X. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71(14): 2385~2390.
- [7] 戴英,蹇锡高. 合成橡胶工业,1997,20(2);118.
- [8] 富海涛,杨大令,张守海,杨永强,蹇锡高. 高分子学报,2007,7;615~620.
- [9] Fu H T, Yang D L, Zhang S H, Jian X G. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105; 405~411.
- [10] 富海涛. PPESK中空纤维气体分离膜的研究. 大连:大连理工大学,2007.
- [11] 王志鹏. 新型甲烷/二氧化碳分离中空纤维膜的研制. 大连:大连理工大学,2007.
- [12] 李更敏. PPESK/PEI中空纤维富氮膜的制备及性能研究. 大连:大连理工大学,2007.
- [13] 左月. 新型复合膜对丙烯/丙烷分离性能的研究. 大连:大连理工大学,2007.
- [14] Zhang B, Wang T G, Wu Y H, Liu Q L, Liu S L, Zhang S H, Qiu H S. *Sep Purif Technol*, 2008, 60(3); 259~263.
- [15] Wang T H, Qiu J S, Zhang B, Zhang S H, Jian X G. *Carbon*, 2006, 44(13); 2764~2769.
- [16] Zhang B, Wang T H, Liu S L, Zhang S H, Qiu J S, Chen Z G, Cheng H M. *Micropor Mesopor Mat*, 2006, 96(1~3); 79~83.
- [17] 庞婧,王同华,李琳,祁文博,张守海,蹇锡高. 高等学校化学学报,2011,32(1);143~149.
- [18] 戴英,朱秀玲,蹇锡高,李治强,刘显明. 大连理工大学学报,1999,39(4);509~513.
- [19] 张守海,蹇锡高,杨大令,王国庆,王德胜,王萍丽. 膜科学与技术,2004,24(1);24~27.
- [20] Qin P, Chen C X, Han B B, Takuji S, Li J D, Sun B H. *J Membrane Sci*, 2006, 268; 181~188.
- [21] Yun Y B, Tian Y H, Shi G L, Li J D, Chen C X. *J Membrane Sci*, 2006, 270; 146~153.
- [22] Sun W N, Li L, Chen C X, Li J D. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(6); 3662~3669.
- [23] 王姣,张守海,杨大令,蹇锡高. 膜科学与技术,2008,28(3);50~53.
- [24] 高嵩. 低截留分子量PPES超滤膜的制备与性能研究. 大连:大连理工大学,2008.
- [25] 王国庆,张守海,杨大令,蹇锡高. 功能高分子学报,2005,18(1);105~110.
- [26] 王国庆,张守海,杨大令,武春瑞,蹇锡高. 膜科学与技术,2005,25(3);18~21.
- [27] Yang Y Q, Yang D L, Zhang S H, Wang J, Jian X G. *J Membrane Sci*, 260, 280(1~2); 957~68.
- [28] Zhao J, Yang D L, Zhang S H, Jian X G. *J Membrane Sci*, 2007, 306(1~2); 253~260.
- [29] Han J N, Yang D L, Zhang S H, Jian X G. *J Membrane Sci*, 2009, 345(1~2); 257~266.
- [30] Han J N, Yang D L, Zhang S H, Liu X Y, Zhang Z W, Jian X G. *J Membrane Sci*, 2010, 365(1~2); 311~318.
- [31] 田婧,杨大令,张守海,靳钊,蹇锡高. 食品工业科技,2007,7;72~75.
- [32] Yang Y Q, Yang D L, Zhang S H, Yang F J, Jian X G. *Desalination*, 2007, 208, 49~61.
- [33] 靳钊. PPESK中空纤维及疏水化复合膜的研制与应用. 大连:大连理工大学,2007.
- [34] Li J B, Zhu J W, Zheng M S. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(6); 3628~3629.
- [35] Dai Y, Jian X G, Liu X M, Guiver M D. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79(9); 1685~1692.
- [36] 魏菊,张守海,蹇锡高. 膜科学与技术,2007,27(1);50~54.
- [37] 张守海,蹇锡高,苏仪,张丽蓉. 水处理技术,2004,30(3);125~128.
- [38] 朱利平,朱宝库,冯勇祥,徐又一. 高分子学报,2007,3;301~304.

- [39] Zhu L P, Du C H, Xu L, Feng Y X, Zhu B K, Xu Y Y. *Eur Polym J*, 2007, 43(4): 1383~1393.
- [40] Zhu L P, Xu L, Zhu B K, Feng Y X, Xu Y Y. *J Membrane Sci*, 2007, 294: 196~206.
- [41] Su Y, Jian X G, Zhang S H, Yan C. *J Membrane Sci*, 2006, 271(1~2): 205~214.
- [42] Han R L, Zhang S H, Yang D L, Wang Y T, Jian X G. *J Membrane Sci*, 2010, 358(1,2): 142~149.
- [43] Han R L, Zhang S H, Xing D B, Jian X G. *J Membrane Sci*, 2010, 358(1,2): 1~6.
- [44] Dai Y, Jian X G, Zhang S H, Guiver M D. *J Membrane Sci*, 2002, 207(2): 189~197.
- [45] Zhang S H, Jian X G, Dai Y. *J Membrane Sci*, 2005, 246: 121~126.
- [46] 王珺. 磺化杂萘联苯聚醚砜复合纳滤膜的研究. 大连:大连理工大学, 2007.
- [47] 邵萃. 磺化联苯型杂环共聚醚砜的合成及复合膜研制. 大连:大连理工大学, 2009.
- [48] 曾圣达. 杂萘联苯共聚醚砜非均相磺化及复合膜的研制. 大连:大连理工大学, 2010.
- [49] 魏菊, 张守海, 武春瑞, 蹇锡高. 高分子学报, 2006, 2: 298~302.
- [50] Wei J, Jian X G, Wu C R, Zhang S H, Yan C. *J Membrane Sci*, 2005, 256: 116~121.
- [51] 武春瑞, 张守海, 杨法杰, 蹇锡高. 高分子学报, 2007, 7: 621~626.
- [52] Wu C R, Zhang S H, Yang D L, Wei J, Yan C, Jian X G. *J Membrane Sci*, 2006, 279(1~2): 238~245.
- [53] 武春瑞. 杂萘联苯聚醚砜酰胺超滤膜及其复合膜的研究. 大连:大连理工大学, 2006.
- [54] Yang F J, Zhang S H, Yang D L, Jian X G. *J Membrane Sci*, 2007, 301: 85~92.
- [55] 杨法杰. PPESK 中空纤维复合纳滤膜及其应用基础研究. 大连:大连理工大学, 2008.
- [56] 杨大令, 邱芳, 张守海, 杨法杰, 谢小强, 蹇锡高. 食品科技, 2007, 7: 162~166.
- [57] Su Y, Jian X G, Zhang S H, Wang G Q. *J Membrane Sci*, 2004, 241: 225~233.
- [58] Yan C, Zhang S H, Yang D L, Jian X G. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 1809~1816.
- [59] 颜春. 季铵化聚芳醚砜酮纳滤膜及阴离子交换膜的研究. 大连:大连理工大学, 2007.
- [60] Zhang S H, Jian X G, Dai Y, Lü N. 6th PACIFIC POLYMER CONFERENCE, Guangzhou, China, 1999.
- [61] 张守海, 杨大令, 蹇锡高. 高等学校化学学报, 2002, 23(12): 2382~2385.
- [62] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, Jian X G, Mikhailenko S D, Wang K P, Kaliaguine S. *J Membrane Sci*, 2003, 227(1~2): 39~50.
- [63] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, Jian X G. *J Polym Sci Pol Chem*, 2003, 41(4): 497~507.
- [64] Sun Y M, Wu T C, Lee H C, Jung G B, Guiver M D, Gao Y, Liu Y L, Lai J Y. *J Membrane Sci*, 2005, 265(1~2): 108~114.
- [65] 邓会宁, 王宇新. 物理化学学报, 2007, 23(2): 187~191.
- [66] Gu S, He G H, Wu X M, Li C N, Liu H J, Lin C, Li X C. *J Membrane Sci*, 2006, 281(1~2): 121~129.
- [67] Gu S, He G H, Wu X M, Guo Y J, Liu H J, Peng L, Xiao G K. *J Membrane Sci*, 2008, 312(1~2): 48~58.
- [68] Gu S, He G H, Wu X M, Hu Z W, Wang L L, Xiao G K, Peng L. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116(2): 852~860.
- [69] Wu X M, He G H, Gu S, Chen W, Yao P J. *J Membrane Sci*, 2007, 295(1~2): 80~87.
- [70] Su Y H, Liu Y L, Sun Y M, Lai J Y, Guiver M D, Gao Y. *J Power Sources*, 2006, 155(2): 111~117.
- [71] Zhang H W, Zhu B K, Xu Y Y. *Solid State Ionics*, 2006, 117(13~14): 1123~1128.
- [72] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, Jian X G, Mikhailenko S D, Wang K P, Kaliaguine S. *J Polym Sci Pol Chem*, 2003, 41(17): 2731~2742.
- [73] 王国庆, 朱秀玲, 张守海, 梁永芳, 蹇锡高. 高分子学报, 2006, 2: 209~212.
- [74] 梁勇芳, 潘海燕, 朱秀玲, 张耀霞, 张守海, 蹇锡高. 高分子学报, 2007, 8: 761~764.
- [75] Liang Y F, Zhu X L, Jian X G. *Solid State Ionics*, 2008, 179(33~34): 1940~1945.
- [76] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, Wang G, Jian X, Mikhailenko S D, Li X, Kaliaguine S. *J Membrane Sci*, 2006, 278: 26~34.
- [77] Chen Y L, Meng Y Z, Hay A S. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 3564~3566.
- [78] Chen Y L, Meng Y Z, Hay A S. *Polymer*, 2005, 46(24): 11125~11132.
- [79] Chen Y L, Meng Y Z, Wang S J, Tian S H, Hay A S. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207(7): 653~659.
- [80] Tian S H, Shu D, Chen Y L, Xiao M, Meng Y Z. *J Power Sources*, 2006, 158(1): 88~93.
- [81] Kim D S, Guiver M D. *J Polym Sci Pol Chem*, 2008, 46(3): 989~1002.
- [82] 梅学华, 张守海, 蹇锡高. 功能材料, 2008, 39(8): 1310~1312.
- [83] 张守海, 杨大令, 周娟, 蹇锡高. 高分子通报, 2010, 4: 44~48.
- [84] 张守海, 周娟, 邢东博, 蹇锡高. 高分子学报, 2010, 3: 274~279.
- [85] 张守海, 赵文颖, 陈丽云, 蹇锡高. 第三届中国储能与动力电池及其关键材料学术研讨与技术交流会, 张家港, 2009.
- [86] 潘海燕. 磺化杂萘联苯聚醚砜酮及聚醚砜胺质子交换膜的研究. 大连:大连理工大学, 2008.
- [87] 潘海燕, 梁勇芳, 李建丰, 朱秀玲, 蹇锡高, 宣根海. 高分子学报, 2007(8): 742~745.

- [88] 潘海燕, 梁勇芳, 朱秀玲, 张守海, 蹇锡高. 高等学校化学学报, 2007, 1; 173~176.
- [89] Zhang H W, Zhou Z T. J Appl Polym Sci, 2008, 110(3); 1756~1762.
- [90] 张宏伟, 刘小芬, 麻小挺, 朱宝库, 徐又一. 功能材料, 2007, 38(3); 412~414.
- [91] Jian X G, Yan C, Zhang H M, Zhang S H, Liu C, Zhao P. Chinese Chem Lett, 2007, 18; 1269~1272.
- [92] Xing D B, Zhang S H, Yin C X, Yan C, Jian X G. Mater Sci Eng B 2009, 157(1~3); 1~5.
- [93] Zhang S H, Yin C X, Xing D B, Yang D L, Jian X G. J Membrane Sci, 2010, 363(1,2); 243~249.
- [94] Xing D B, Zhang S H, Yin C X, Zhang B G, Jian X G. J Membrane Sci, 2010, 354(1,2); 68~73.
- [95] 尹春香, 张守海, 邢东博, 张本贵, 蹇锡高. 电源技术, 2010, 34(2); 167~170.
- [96] Zhang B G, Zhang S H, Xing D B, Jian X G. 3rd International Conference on Advanced Science and Technology for Materials, Manufacturing and Measurement, Dalian, China, 2010.

Development of Poly(phthalazinone ether)s Functional Membranes

ZHANG Shou-hai, JIAN Xi-gao *

(Department of Polymer Materials and Engineering, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Liaoning High Performance Polymer Engineering
Research Center, Liaoning Key Laboratory of Polymer Science and
Engineering, Dalian 116024, China)

Abstract: More and more attention has been paid to the research of membrane materials, with the development of membrane separation, proton exchange membrane fuel cell, and flow battery for energy storage. Poly(phthalazinone ether)s are a kind of membrane materials with excellent performance. Due to the polymer main chains containing aromatic heterocyclic twisted non-coplanar structure, poly(phthalazinone ether)s show good chemical stability, good thermal stability, and can be soluble in common membranes casting solvents such as N-methyl-2-pyrrolidone and N,N-dimethylacetamide. Poly(phthalazinone ether)s show promising applications for thermally stable separation membranes and ion exchange membranes. In this paper, the development of poly(phthalazinone ether)s membrane materials and their applications for gas separation membranes, liquid separation membranes, and ion exchange membranes for energy field were reviewed.

Key words: Phthalazinone; Poly(aryl ether); Functional membranes