

中空纤维复合纳滤膜的制备与表征以及醇的影响*

朱奇^{1,2} 李魁^{1,2} 洪昱斌³ 丁马太² 何旭敏¹ 蓝伟光^{2,3}

(1. 厦门大学 化学化工学院,福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 材料学院,福建 厦门 361005;
3. 三达膜科技(厦门)有限公司,福建 厦门 361022)

摘要: 以聚醚砜(PES)中空纤维超滤膜为基膜,采用界面聚合法制备聚哌嗪酰胺中空纤维复合纳滤膜。其最佳工艺条件为哌嗪(PIP) 1.5%(质量分数),均苯三甲酰氯(TMC) 0.2%(质量分数),聚合时间 30 s,热处理条件 80 °C/20 min。在 0.3 MPa、25 °C 条件下,该纳滤膜的纯水通量 33.6 L/m²h,对 1 000 mg/L MgSO₄ 溶液的截留率为 85%。作为添加剂的醇,其羟基数及含量不同,对膜性能的影响也不同,可以通过这些因素的调控来提高膜的截留性能。

关键词: 复合纳滤膜;中空纤维;醇类

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2014.24.004

1 引言

纳滤(NF)是介于超滤和反渗透之间的一种膜分离技术。其操作压力低,通量高,可有效去除无机盐离子和一些有机分子,优点显著。纳滤膜具纳米级孔径,截留分子量 200~1 000、粒径约 1 nm 的物质^[1-2];其制备主要有液-固相转化^[3]、荷电化转化、复合等方法,而以复合法工业化程度为最高,使用也最多。复合法以微滤或超滤(UF)膜为基膜,通过涂敷^[4]、界面聚合^[5-9]、就地聚合、等离子体聚合或动力形成等方法,在其上复合一层具纳米级孔径的超薄表层。界面聚合法是令单体在水/油相界面偏向油相的一侧发生聚合反应生成超薄层的复合方法。基膜依次浸入水相溶液和油相溶液,基膜表面的两种活性单体即在两相界面处反应生成超薄功能层。常用的水相单体有多元胺、多元醇、哌嗪(PIP)或其衍生物,常用的油相单体有多元酰氯等。界面反应后形成相应的聚酰胺、聚酯、聚脲或聚氨酯等复合薄层。Liu Meihong 等^[6]以聚砜(PSF)为基膜、PIP 为水相单体、均苯三甲酰氯(TMC)为油相单体、Na₃PO₄ 为缚酸剂、异丙醇为致孔剂,通过界面聚合制备复合膜。Fang Wangxi 等^[10]以聚醚砜(PES)为基膜、不同分子量的支化聚乙烯亚胺(PEI)为水相单体、TMC 为油相单体、环己烷为溶剂,制得的复合纳滤膜对 MgCl₂ 的截留率达到了 96.7%,通量高达 85.5 L/m²h。

添加剂对复合膜性能及结构的影响也很大。Huiqing Wu 等^[11]发现加入多壁碳纳米管(MWNTs)后,复合膜截留率增大不多,通量却显著增大。Meirong Duan 等^[12]发现添加至水相中的极性六甲基磷酰胺(HMPA)起共溶剂作用,导致反应区域变宽,反应区 MPD 浓度增大、亲核性增强,反应速率加快,使纳滤膜交联密度和亲水性都增大。

本文以 PIP 和 TMC 为单体,令其在 PES 中空纤维超滤膜表面通过界面聚合为聚哌嗪酰胺复合功能层,研究最适成膜工艺以及乙醇、乙二醇、丙三醇等含不同羟基的醇作添加剂分别对膜性能的影响,发现单羟基的乙醇含量较多时,可以作为共溶剂,提高截留率;而一定量的多羟基醇,如乙二醇、丙三醇,也可以提高纳滤膜的截留性能。

2 实验

2.1 实验材料

PES 中空纤维基膜,自制;ISOPAR-G 异构烷烃溶剂,埃克森美孚公司;反渗透(RO)水,自制;无水 PIP,国药集团化学试剂有限公司;TMC,溧城有信化工原料经营部;SDS,达濠精细化学品有限公司;氢氧化钠、硫酸镁、乙醇、乙二醇、丙三醇,西陇化工有限公司。以上试剂均为分析纯。

2.2 实验设备

傅里叶红外光谱仪(美国尼高力仪器公司),TM 3000(日立高新技术公司)和 LEO 1530(德国里奥电镜有限公司)扫描电子显微镜,DDS-11A 型电导率仪(上海雷磁仪器厂),界面聚合装置及膜性能评价装置(自制)。

2.3 中空纤维复合纳滤膜制备

2.3.1 中空纤维基膜的制备

根据 L-S 相转化法原理,以 PES 为膜材料、一定比例的溶剂 DMAC/非溶剂水,制备中空纤维超滤膜;在 0.1 MPa 25 °C 条件下,测得其通量为 96.6 L/m²h,对牛血清蛋白截留率>90%。

2.3.2 中空纤维复合纳滤膜的制备

* 基金项目:福建省科技计划科技合作资助项目(2010I0012)

收到初稿日期:2014-05-13

收到修改稿日期:2014-08-14

通讯作者:何旭敏, E-mail: hejxn@xmu.edu.cn, 蓝伟光

作者简介:朱奇(1989-)男,浙江杭州人,硕士,师承蓝伟光教授,从事高分子复合纳滤膜研究。

以自制 PES 中空纤维超滤膜为基膜,将 PIP、SDS、醇、NaOH 溶于水得水相溶液;将 TMC 溶于 ISOPAR-G 得油相溶液。洗净的超滤膜先在水相溶液浸渍,取出,去除多余单体,继浸入油相溶液,这时两相单体在水/

油界面处发生聚合反应,形成复合于 PES 基膜表面的超薄功能层,最后,放入干燥烘箱热处理得复合纳滤膜。界面聚合机理如图 1 所示。

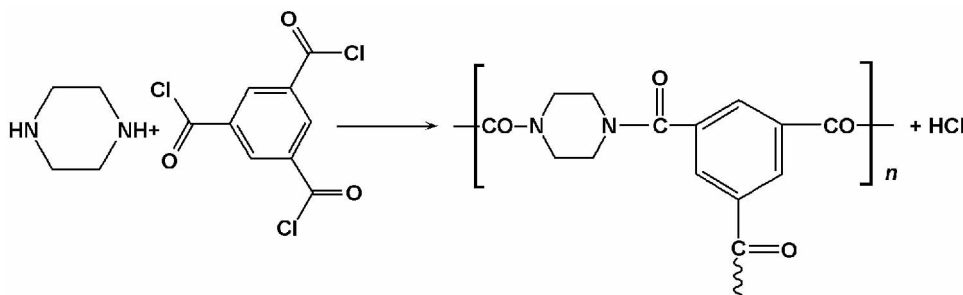


图 1 界面聚合反应原理图

Fig 1 The scheme of interfacial polymerization

2.3.3 纳滤膜性能表征

纳滤膜通量和截留率采用自制纳滤膜性能评价装置测试。通量测试液为 RO 水,截留率测试液为 1 000 mg/L $MgSO_4$ 溶液。在 0.3 MPa、25 °C 下测试,按式(1)计算通量 J ($L/m^2 \cdot h$)

$$J = \frac{V}{ST} \quad (1)$$

式(1)中, V 为渗透液体积(L); S 为膜的有效表面积(m^2); T 为透水时间(h)。

按式(2)计算截留率 R (%)

$$R = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, C_1 、 C_2 分别为进料液和渗透液浓度(mg/L)。

2.3.4 纳滤膜结构表征

采用傅里叶红外光谱仪验证聚酰胺的生成,TEM 3000 和 LEO 1530 型扫描电子显微镜表征纳滤膜表面及断面形貌。

3 结果与讨论

3.1 纳滤膜的结构表征

3.1.1 红外分析

图 2 是 PES 基膜和聚哌嗪酰胺复合纳滤膜表面的红外光谱图。

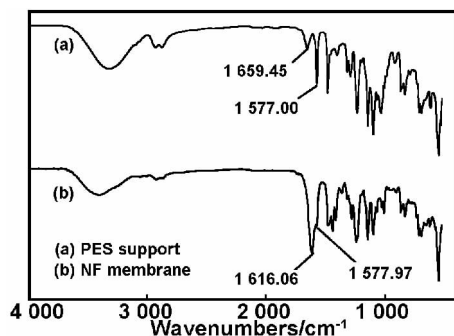


图 2 聚醚砜超滤膜和聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的全反射红外光谱图

Fig 2 FT-IR spectra of the PES UF membrane and polypiperazine-amide composite NF membrane

聚哌嗪均苯三甲酰胺的羰基与苯环的共轭效应使 $1690 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ 处的酰胺特征吸收峰低移至 1615 cm^{-1} 处附近,图 2(b) 在 1616.06 cm^{-1} 处出现的特征峰,证明了聚酰胺的生成,即经过界面聚合,超滤膜上确实复合了聚酰胺超薄功能层。

3.1.2 扫描电镜分析

图 3 是 PES 基膜和聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的表面形貌图。从图 3 可以看出,界面聚合后,所形成的聚酰胺层层叠加,膜表面由较为光滑变得粗糙。聚哌嗪酰胺首先覆盖基膜表面孔洞,并随聚合时间增长,逐渐堆积成凹凸不平的功能层,使膜表面粗糙度增大。

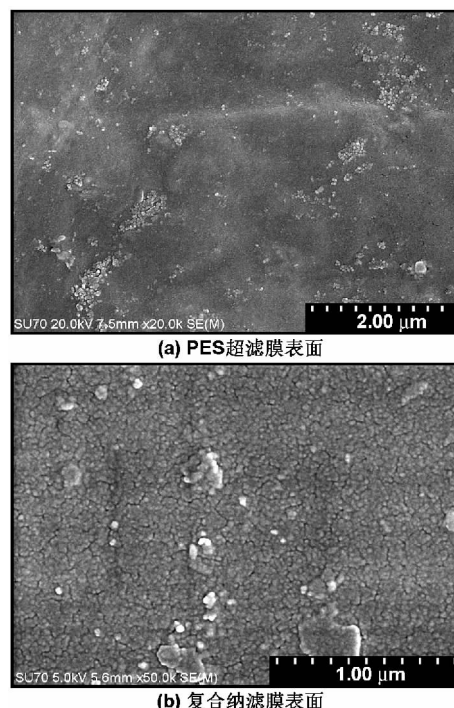


图 3 聚醚砜超滤膜和聚哌嗪酰胺复合纳滤膜表面电镜图

Fig 3 SEM images of surfaces of PES UF membrane and polypiperazine-amide composite NF membrane

图 4 是复合纳滤膜截面形貌图。可以明显地观察到密度明显较大、厚度约为 350 nm 的功能层,正是这

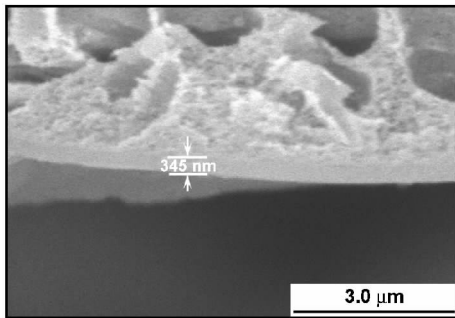


图4 复合纳滤膜的截面图

Fig 4 Cross-section of the composite NF membrane

3.2 界面聚合工艺对纳滤膜性能的影响

3.2.1 PIP 浓度的影响

固定 TMC 为 0.2% (质量分数), 反应 1 min, 热处理 60 °C / 5 min 等条件不变, 水相溶液中 PIP 浓度对复合纳滤膜通量和截留率的影响, 如图 5 所示。

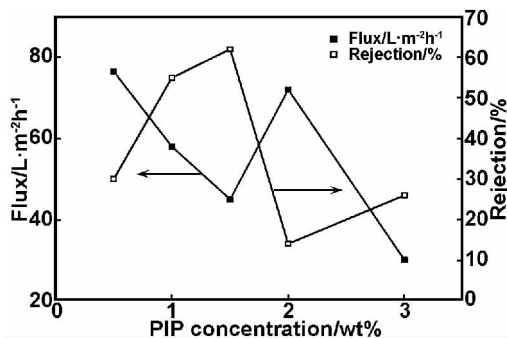


图5 PIP 浓度对复合纳滤膜通量和截留率的影响

Fig 5 Effect of PIP concentration on the performance of the composite NF membrane

从图 5 可以看出, PIP 从 0.5% (质量分数) 增到 1.5% (质量分数), 通量下降, 截留率上升。因为 PIP 浓度增大, 扩散入油相的速率提高, 既使聚合反应速率加快, 也有利于聚酰胺交联网络完善; PIP 从 1.5% (质量分数) 增至 2% (质量分数), 因为 PIP 浓度过大, 聚合反应速率过快, 所生成聚酰胺相互叠加疏松无序, 且随着叠加层的加厚, PIP 扩散至油相参与反应的阻力加大, 导致聚合速率下降, 网络交联度下降, 有利于水分子通过扩散进入膜内参与反应, 酰氯基团转变为羧基, 复合纳滤膜亲水性提高, 通量上升, 截留率下降; PIP 浓度进一步增大至 3% (质量分数), 初期聚合反应更快, 导致形成的功能层过厚, 使截留率略有提升, 通量却大为减小。PIP 浓度 1.5% (质量分数) 为宜。

3.2.2 TMC 浓度的影响

固定 PIP 浓度为 1.5% (质量分数)、反应 1 min, 热处理 60 °C / 5 min 等条件不变, 油相中 TMC 浓度对复合纳滤膜通量和截留率的影响, 如图 6 所示。可以看出, TMC 浓度从 0.1% (质量分数) 增加至 0.2% (质量分数), 通量下降, 截留率上升。因为 TMC 浓度增大, 聚合反应速率加快, 交联网络逐步完善。TMC 浓

度 0.2% (质量分数) 时形成的复合纳滤膜层致密均匀并具有一定厚度, 脱盐率高; TMC 浓度从 0.2% (质量分数) 增至 0.5% (质量分数), 通量增大, 截留率下降。TMC 浓度过大, 所生成聚酰胺相互叠加疏松无序, 且随着叠加层的加厚, 反应单体扩散的阻力增大, 反应速率下降, 网络致密度也下降, 有利于水分子扩散进入膜内, 与酰氯基团反应, 转变为亲水性较好的羧酸基团, 通量上升, 截留率下降。TMC 浓度 0.2% (质量分数) 为宜。

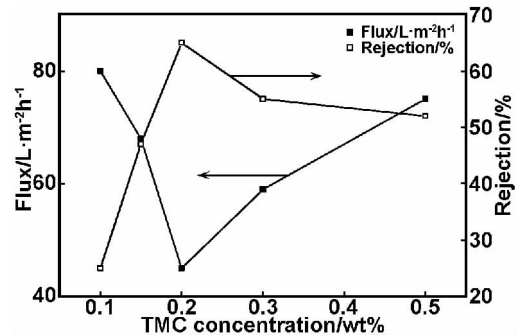


图6 TMC 浓度对复合纳滤膜通量和截留率的影响

Fig 6 Effect of PIP concentration on the performance of the composite NF membrane

3.2.3 聚合时间的影响

固定 PIP 浓度为 1.5% (质量分数), TMC 为 0.2% (质量分数), 热处理 60 °C / 5 min 等条件不变, 聚合时间对复合纳滤膜通量和截留率的影响, 如图 7 所示。

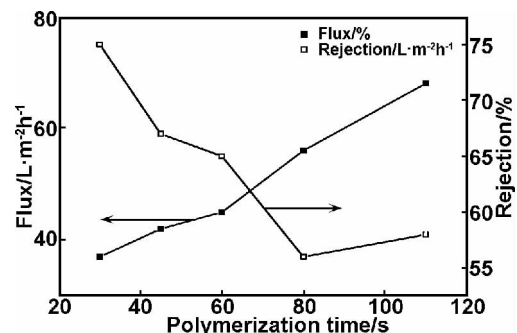


图7 聚合时间对复合纳滤膜通量和截留率的影响

Fig 7 Effect of interfacial polymerization time on the performance of the composite NF membrane

从图 7 可以看出, 反应时间从 30 s 增至 110 s, 截留率下降, 通量上升。随反应时间的延长, 功能层增厚, 单体扩散受阻, 且两相单体扩散速率不同, 导致界面处两相单体的摩尔比偏离最佳摩尔比, 难以形成聚合时间较短时那样交联较为完善的功能层, 而膜表面堆积大量的低分子量聚酰胺, 导致复合纳滤膜表面更加粗糙, 膜的规整度降低, 电荷作用不稳定, 截留率降低; 而功能层致密度的下降和膜表面的粗糙化同样致使通量上升。聚合时间 30 s 为宜。

3.2.4 热处理条件的影响

与上述类似, 通过单因素实验确定, 最佳热处理工艺为 80 °C / 20 min。

综上所述,最佳制膜工艺为: PIP 为 1.5% (质量分数), TMC 为 0.2% (质量分数), 聚合时间 30 s, 热处理条件 80 °C / 20 min。所制得的复合纳滤膜纯水通量为 36.6 L/m²h, 对 1 000 mg/L MgSO₄ 溶液截留率为 85%。

3.3 不同羟基醇对复合纳滤膜性能的影响

3.3.1 单羟基醇的影响

以单羟基的乙醇为添加剂, 其对复合纳滤膜性能影响如图 8 所示。从图 8 可以看出, 乙醇含量增至 PIP 的 50% (质量分数), 通量上升, 截留率下降。乙醇溶解度参数 (26.0 MPa^{1/2}) 接近聚酰胺 (23 MPa^{1/2}), 且分子较小, 能透过初生膜参与反应, 与酰氯基团反应形成酯键后终结该聚酰胺分子链生长, 降低聚酰胺交联度; 乙醇含量增至 PIP 的 100% (质量分数), 由于乙醇与 ISOPAR G 和水均相容, 形成较狭窄的共混区, 界面张力下降, 界面聚合反应区内的单体浓度上升, 反应速率加快, 形成较厚且致密的功能层, 使通量下降, 而截留率上升至 96%; 乙醇含量增至 PIP 的 200% (质量分数) 时, 混溶区单体浓度更高, 初期聚合速率更快, 形成的初生膜更厚, 参与后续反应单体的扩散阻力更大, 功能层致密度下降, 使截留率下降, 而更厚的功能层也导致通量进一步下降。

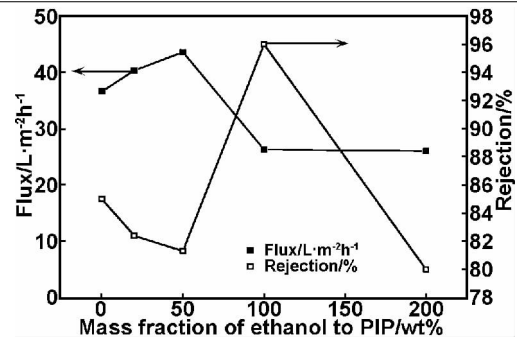


图 8 乙醇对复合纳滤膜性能的影响

Fig 8 Effect of ethanol on the performance of the composite NF membrane

图 9, 10 分别是添加乙醇前后复合纳滤膜的表面、截面电镜图。图 9 显示, 乙醇为 PIP 的 20% (质量分数) 时, 与未加乙醇的 NF 膜相比, 其膜表面更粗糙, 结构更疏松; 乙醇含量增大至 PIP 的 100% 时, 功能层致密, 膜表面较光滑。图 10 显示, 乙醇为 PIP 的 20% (质量分数) 时, 功能层厚度从未添加乙醇时的 345 nm 升至 348.4 nm, 变化不大; 乙醇含量升至 PIP 的 100% (质量分数) 时, 功能层变厚, 达 524.2 nm。显然, 图 9、10 与 8 相互印证。

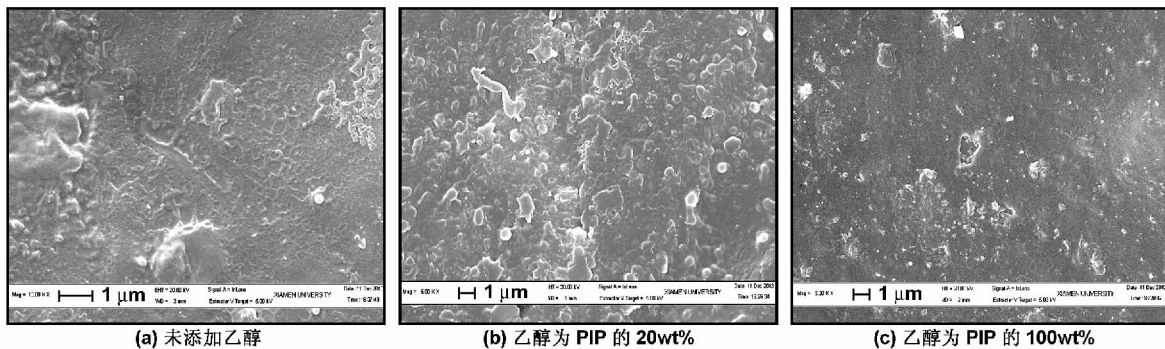


图 9 添加乙醇前后复合纳滤膜表面电镜图

Fig 9 SEM images of surface of the composite NF membranes without and with ethanol

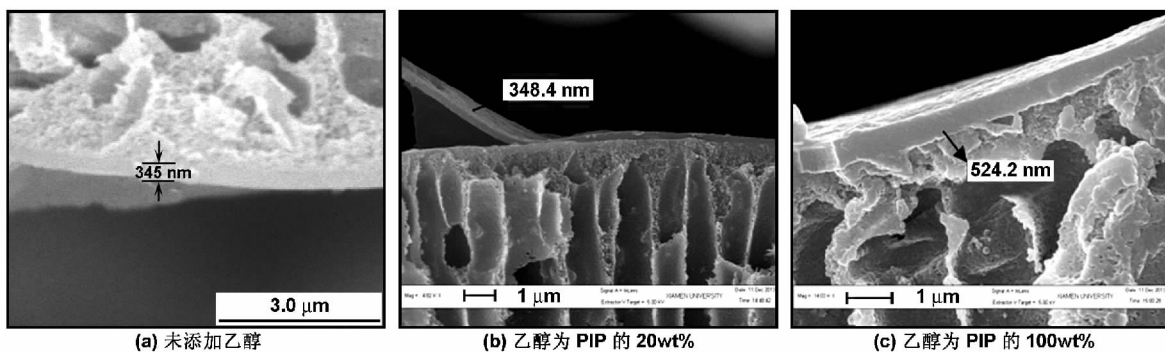


图 10 添加乙醇前后复合纳滤膜截面电镜图

Fig 10 SEM images of cross-section of the composite NF membranes without and with ethanol

3.3.2 多元醇的影响

乙二醇、丙三醇对复合纳滤膜性能影响分别如图 11(a)、(b) 所示。从图 11(a) 可以看出, 乙二醇含量增大至 PIP 的 20% (质量分数), 截留率增大, 通量减小。因为体积较小的乙二醇可以透过初生膜, 参与反

应, 使三维网络更致密; 乙二醇含量增加时, 如表 1 所示, 极性较大的乙二醇与极性较弱的 ISOPAR G 不相溶, 在界面处与 TMC 反应的几率远大于油溶性较好的 PIP, 导致三维网络密度下降, 截留率下降, 通量上升。

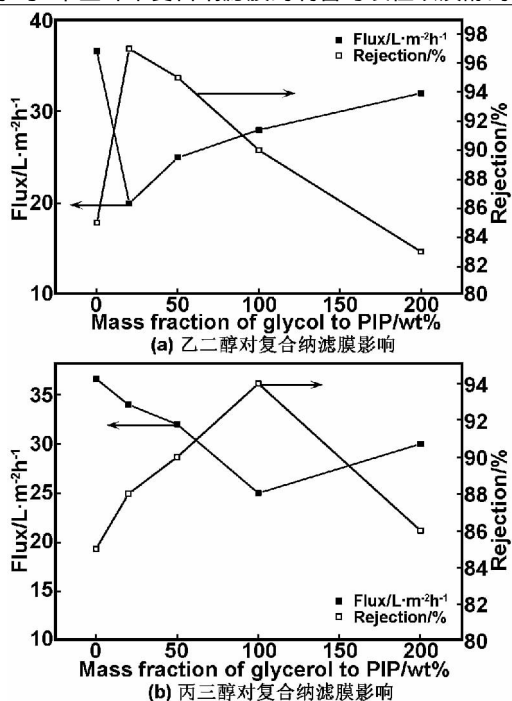


图 11 多元醇对复合纳滤膜性能影响

Fig 11 Effect of glycol and glycerol on the performance of the composite NF membrane

而与乙二醇相比,丙三醇使水相溶液粘度更大,阻碍自身扩散入膜参与反应,所以最大截留率出现在浓

度较大处,此时,丙三醇在两相的较大化学势差弥补了水相粘度的上升。

表 1 3 种试剂的三维溶度参数

Table 1 The three-dimensional solubility parameter of three reagents

单体	δ_d	δ_p	δ_h
乙二醇	17.0	11.0	26.0
丙三醇	17.4	12.1	29.3
哌嗪	18.1	5.6	8.0

图 12 是添加乙二醇前后纳滤膜截面电镜图。当乙二醇为 PIP 的 20% (质量分数),功能层厚度由 345 nm 增至 522 nm。而当乙二醇为 PIP 的 100% (质量分数)时,功能层厚度由 522 nm 减至 330 nm,由于乙二醇与 ISOPAR G 不相溶,在界面处与 TMC 反应,阻碍后续 PIP 扩散至油相参与反应,功能层厚度下降。

图 13 是添加丙三醇前后复合纳滤膜截面电镜图。由于丙三醇与 ISOPAR-G 不相溶,在两相界面处就发生反应,不利于 PIP 进入油相参与反应,又由于丙三醇有 3 个羟基,初生膜三维网络结构更为致密,当其含量增大至 PIP 的 100% (质量分数)时,膜厚度由 345 nm 降至 304 nm;进一步增至 PIP 的 200% (质量分数)时,膜厚降至 200 nm 左右。

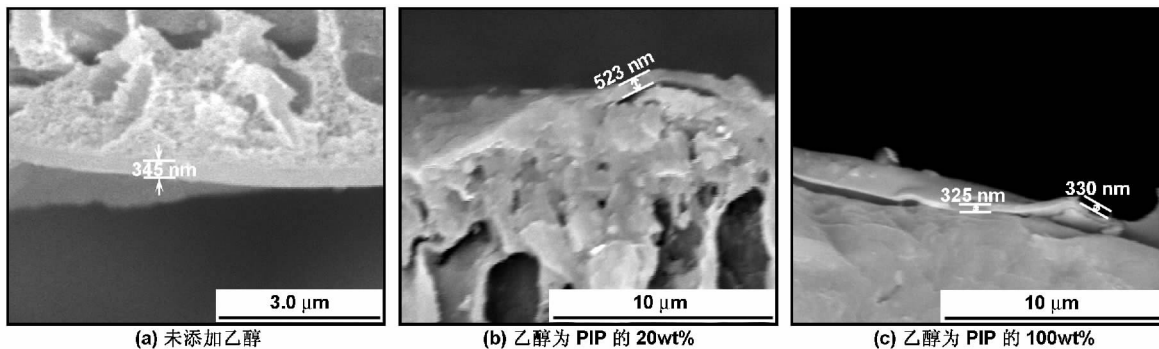


图 12 添加乙二醇前后复合纳滤膜截面电镜图

Fig 12 SEM images of cross-section of the composite NF membranes without and with glycol

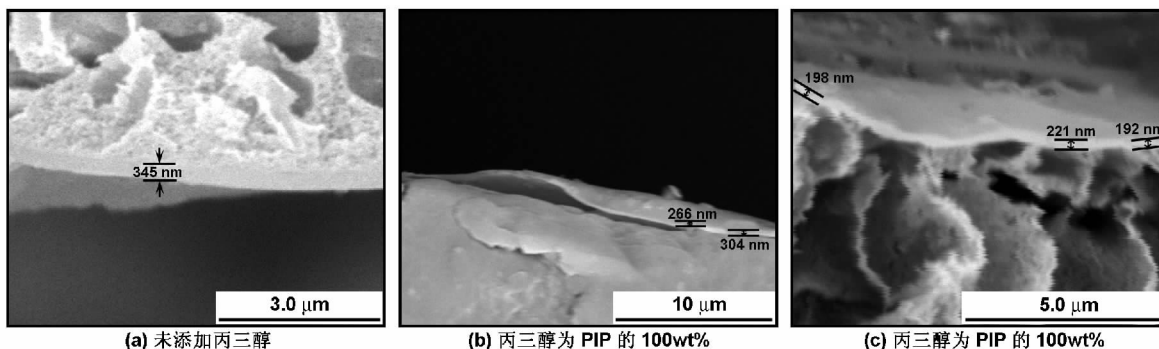


图 13 添加丙三醇前后复合纳滤膜截面电镜图

Fig 13 SEM images of cross-section of the composite NF membranes without and with glycerol

4 结 论

以聚醚砜中空纤维超滤膜为基膜,用界面聚合法制备复合纳滤膜,其最佳工艺条件为: PIP 1.5% (质量

分数),TMC 0.2% (质量分数) 聚合时间 30 s,热处理条件 80 °C /20 min。所制得的复合纳滤膜纯水通量为 36.6 L/m²h,对 1 000 mg/L MgSO₄ 溶液截留率为 85%。研究了乙醇、乙二醇、丙三醇的添加量对复合纳

滤膜性能的影响,发现:(1)乙醇含量为 PIP 的 100% (质量分数)时,起共溶剂作用,截留率从 85% 增至 96%;(2)多元醇可以显著提高复合纳滤膜的截留率。(3)根据 SEM 图,可以通过调控醇添加剂的种类及含量,有效地改善膜的表面形貌和功能层厚度,达到改善膜性能的目的。

参考文献:

- [1] Jahanshahi M, Rahimpour A, Peyravi M. Developing thin film composite poly (piperazine-amide) and poly (vinyl-alcohol) nanofiltration membranes [J]. *Desalination*, 2010, 257(1): 129-136.
- [2] Jegal J, Min S G, Lee K H. Factors affecting the interfacial polymerization of polyamide active layers for the formation of polyamide composite membranes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(11): 2781-2787.
- [3] Lajimi R H, Abdallah A B, Ferjani E, et al. Change of the performance properties of nanofiltration cellulose acetate membranes by surface adsorption of polyelectrolyte multilayers [J]. *Desalination*, 2004, 163(1): 193-202.
- [4] He T, Frank M, Mulder M, et al. Preparation and characterization of nanofiltration membranes by coating polyether-sulfone hollow fibers with sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 307(1): 62-72.
- [5] Verissimo S, Peinemann K V, Bordado J. Thin-film composite hollow fiber membranes: an optimized manufacturing method [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 264(1): 48-55.
- [6] Meihong L, Sanchuan Y, Yong Z, et al. Study on the thin-film composite nanofiltration membrane for the removal of sulfate from concentrated salt aqueous: preparation and performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1): 289-295.
- [7] An Q F, Sun W D, Zhao Q, et al. Study on a novel nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization with zwitterionic amine monomers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 431(1): 71-79.
- [8] Jeong B H, Hoek E, Yan Y, et al. Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 294(1): 1-7.
- [9] Lianchao L, Baoguo W, Huimin T, et al. A novel nanofiltration membrane prepared with PAMAM and TMC by in situ interfacial polymerization on PEK-C ultrafiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 269(1): 84-93.
- [10] Fang W, Shi L, Wang R. Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 430(2): 129-139.
- [11] Wu H, Tang B, Wu P. MWNTs/polyester thin film nanocomposite membrane: An approach to overcome the trade-off effect between permeability and selectivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16395-16400.
- [12] Duan M, Wang Z, Xu J, et al. Influence of hexamethyl phosphoramidate on polyamide composite reverse osmosis membrane performance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 75(2): 145-155.

Preparation and characterization of hollow fiber composite NF membrane and effect of alcohols on the performance of NF membrane

ZHU Qi^{1,2}, LI Kui^{1,2}, HONG Yi-bin³, DING Ma-tai², HE Xu-min¹, LAN Wei-guang^{2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co., Ltd., Xiamen 361022, China)

Abstract: By using a hollow fiber ultrafiltration membrane, PES (polyethersulfone) as the substrate, a polypiperazine-amide hollow fiber composite nanofiltration membrane was prepared through the interfacial polymerization of PIP (piperazine) and TMC (1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride). The optimum preparation conditions were: PIP 1.5wt%, TMC 0.2wt%, polymerization time 30 seconds, heat treatment 80 °C /20 min. Under the condition of 0.3 MPa and 25 °C, it is found that the pure water flux reached 33.6 L/m²h, and the rejection to 1 000 mg/L MgSO₄ reached 85%. The additive alcohols showed a varying influence on the performance of the composite NF membrane by changing the hydroxyl number and the alcohol contents, which provide a tool to adjust the rejection of the polypiperazine-amide NF membrane.

Key words: composite NF membrane; hollow fiber; alcohol