

PA/PTFE 复合纳滤膜的制备及表征

李华彬^a,唐红艳^{b,c},郭玉海^{b,c}

(浙江理工大学,a.材料与纺织学院;b.“纺织纤维材料与加工技术”国家地方联合工程实验室;c.浙江省
重点实验室“纤维材料和加工技术研究实验室”,杭州 310018)

摘 要:以聚四氟乙烯(PTFE)微孔膜为基膜,间苯二胺(MPD)为水相单体,均苯三甲酰氯(TMC)为油相单体,采用界面聚合的方法制备了聚酰胺(PA)/PTFE 复合纳滤膜。用红外光谱(FIR)和扫描电子显微镜(SEM)对复合纳滤膜化学结构和微观形貌进行分析,探讨单体浓度、聚合时间、热处理条件对膜结构性能的影响。结果表明,在操作压力 0.5 MPa 下,所制备的复合纳滤膜对 1 g/L Na₂SO₄ 溶液的脱除率为 95 % 以上。

关键词: 间苯二胺;均苯三甲酰氯;聚四氟乙烯微孔膜;界面聚合;纳滤

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 01-0014-04

0 引 言

纳滤技术起源于 20 世纪 70 年代^[1],其分离性能介于反渗透与超滤之间。纳滤膜具有特殊的孔径范围和独特的分离性能^[2],广泛应用于水软化、有机物脱除、废水处理、食品生产等领域^[3]。目前制备纳滤膜最常用的方法是界面聚合法,其中主要反应单体(多元胺、多元酰氯)对纳滤膜分离性能的影响已被广泛研究^[4-7]。此外,纳滤膜制备参数及基膜结构对性能的影响也有报道。目前纳滤膜在处理碱性污水过程中,纳滤膜易被腐蚀,分离效率低^[8]。

复合纳滤膜由基膜和分离层组成,若需要制备耐碱纳滤膜,基膜和分离层均需耐碱。PTFE 高分子具有优异的耐碱性,是制备耐碱基膜的理想材料。PTFE 微孔膜的制备方法有双向拉伸法、静电纺丝法和乳液共混法。由于 PTFE 微孔膜具有良好的耐盐性、耐碱性及耐溶剂性等,应用广泛,包括生物医药、航空航天等,尤其是过滤领域,主要有膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR),膜蒸馏(membrane

distillation, MD)、渗透汽化(pervaporation, PV)等,MD 研究很多,而在纳滤方面的研究很少。本文以亲水改性后的 PTFE 微孔膜为基膜,以间苯二胺(MPD)和均苯三甲酰氯(TMC)为反应单体,采用界面聚合的方法制备复合纳滤膜并用于纳滤脱盐实验,系统地考察了不同工艺条件对纳滤膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

PTFE 微孔膜(自制),平均孔径 0.13 μm;间苯二胺:分析纯,阿拉丁公司;均苯三甲酰氯:分析纯,阿拉丁公司;正己烷:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;三乙胺(TEA):分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;硫酸钠(Na₂SO₄):分析纯,杭州高晶精细化工有限公司;亚硫酸氢钠(NaHSO₃):分析纯,杭州高晶精细化工有限公司。

1.2 PTFE 微孔膜亲水改性

PTFE 微孔膜亲水改性过程:将 PTFE 微孔膜浸入亲水剂(实验室自制)中 30 s,取出,在 70 °C 下

收稿日期:2015-11-02 网络出版日期:2016-12-09

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAC01B01);浙江省自然科学基金项目(LY15B060010);浙江理工大学 521 人才培养计划,浙江省高校重中之重学科优秀基金、开放基金项目(2014KF05,2014YXQN03)

作者简介:李华彬(1990-),男,广西博白人,硕士研究生,主要从事聚四氟乙烯膜改性方面的研究。

通信作者:郭玉海, E-mail:gyh@zstu.edu.cn

干燥 5 min, 即制得亲水的 PTFE 微孔膜, 其纯水渗透通量为 $(5300 \pm 100) \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 平均孔径为 $0.12 \mu\text{m}$, 接触角为 24.9° 。

1.3 复合纳滤膜制备

将一定量的 MPD 和 1.5 wt% 的 TEA 溶于去离子水中配成水相溶液, 将一定量的 TMC 溶解在正己烷中配成油相溶液。将基膜放入水相溶液浸渍 5 min, 取出基膜, 除去表面的多余的溶液, 然后放入油相溶液中反应一段时间, 取出晾干后放到烘箱中, 在一定温度下进行热处理一段时间。最后, 所制备的复合纳滤膜用去离子水反复冲洗, 并保存在 1 wt% 的 NaHSO_3 溶液中。

1.4 纳滤测试实验

用自制的膜性能评价装置测定复合纳滤膜的分离性能。进料液为 $1 \text{ g/L Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液, 测试压力为 0.5 MPa 。其中, 渗透通量和截留率分别按式(1)和(2)计算:

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (1)$$

其中, J 为渗透通量, $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; V 为渗透液体积, L ; A 为膜有效面积, m^2 ; t 为渗透时间, h 。

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

其中, R 为截留率, %; c_p 为渗透液的质量浓度, g/L ; c_f 为进料液的质量浓度, g/L 。

用 DDS-307 型电导仪测定盐溶液的电导率, 然后根据标准曲线换算盐溶液的浓度。

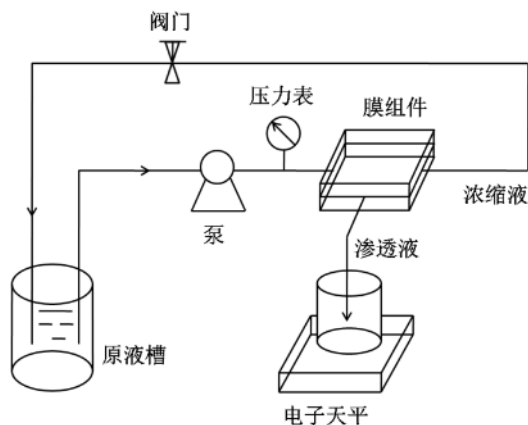


图1 膜性能评价装置示意图

1.5 表征

采用 Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪表征复合纳滤膜表层的化学组成, ultra55 型热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察复合纳滤膜的表面形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 红外分析

图2是基膜和复合纳滤膜的红外光谱图。如图2所示, 复合纳滤膜在 1660 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 位置出现特征峰, 分别为 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 的特征峰^[9], 说明 MPD 和 TMC 发生聚合反应, 在基膜表面形成了聚酰胺功能层。

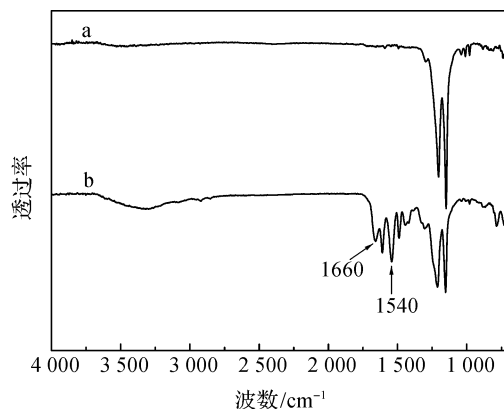
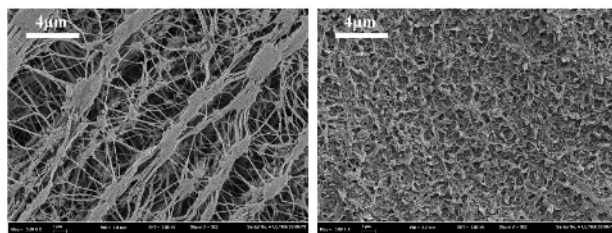


图2 基膜(a)和复合纳滤膜(b)的红外谱图

2.2 SEM 分析

图3为基膜和复合膜的表面形貌。从图中可以看出, 基膜呈节点—长纤结构, 微孔分布均匀, 孔隙率高; 复合膜表面结构致密均匀, 呈叶子状, 微孔消失。这表明通过界面聚合, 在基膜表面形成了超薄功能层。



(a) 基膜 (b) 复合膜

图3 基膜(a)和复合膜(b)的SEM

2.3 MPD 浓度、TMC 浓度对膜性能的影响

MPD 浓度对复合纳滤膜分离性能的影响如图4所示, 随着 MPD 浓度的增加, 复合纳滤膜的截留率先增加后趋于稳定。通量下降, 下降速率由快变慢, 最后趋于不变。这是由于随着 MPD 浓度的增加, 形成的聚酰胺功能层逐渐变厚, 因此截留率逐渐增加, 通量不断降低; 当 MPD 浓度达到一定值时, 功能层的厚度不再加大, 故截留率和通量趋于稳定。当 MPD 浓度约为 1.5 wt% 时, 所制备的复合纳滤膜具有较高的截留率 (94.9%) 和通量 ($7.0 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)。

图5为复合纳滤膜的截留率与TMC浓度的关系曲线。由图5可知,随着TMC浓度的增加,复合纳滤膜的截留率先增加后减小;通量先下降后升高。这是因为复合纳滤膜的分离性能主要取决于功能层结构。随着油相中TMC浓度增加,界面聚合反应进一步完全,形成的功能层的交联度加大,网状结构变得更致密,此时的复合纳滤膜具有较高的截留率和较低的通量。但当油相中TMC浓度过大,反应过快会迅速耗尽水相中的MPD,导致聚合物中未反应的酰氯基团发生水解,形成的功能层变得疏松,亲水性加大,此时复合纳滤膜的截留率降低,通量增大。因此,最佳TMC浓度为0.3 wt%。

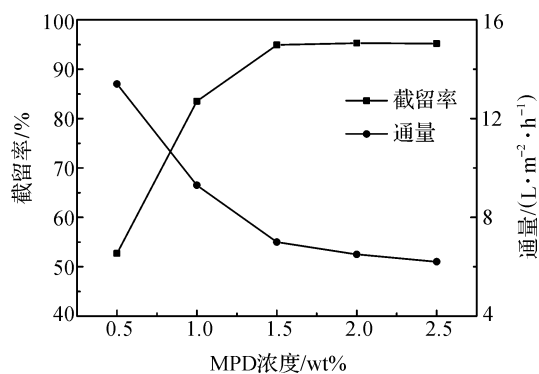


图4 间苯二胺浓度对膜性能的影响

注:制备条件:1.5 wt% TEA, 0.25 wt% TMC, 聚合时间 60 s, 热处理时间 10 min, 热处理温度 75 ℃。

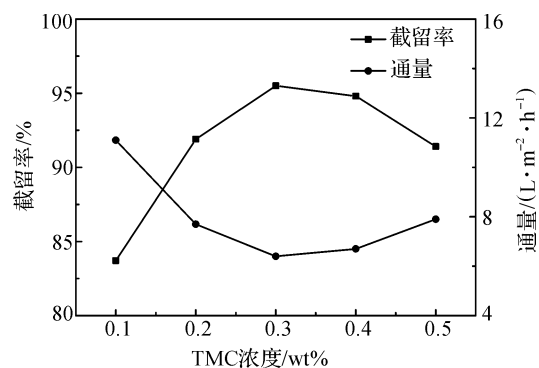


图5 均苯三甲酰氯浓度对膜性能的影响

注:制备条件:1.5 wt% MPD, 1.5 wt% TEA, 聚合时间 60 s, 热处理时间 10 min, 热处理温度 75 ℃。

2.4 聚合时间对膜性能的影响

图6所示为复合纳滤膜的分离性能随界面聚合时间的变化曲线。如图6所示,随着聚合时间的增加,复合纳滤膜的截留率先增加后趋于稳定,通量先下降后逐渐持平;当聚合时间为60 s时,复合纳滤膜具有较高的截留率(95.1%)和通量(6.8 L·m⁻²

·h⁻¹)。这是因为聚合时间较短时,界面聚合反应不完全,形成的功能层薄且疏松,从而具有较低的截留率和较高的通量;随着聚合时间的增加,界面聚合反应进一步完全,从而形成网状结构致密、完整的功能层,此时的截留率较高、通量较低;然而,进一步增加聚合时间对截留率和通量的影响不大。因此,最佳聚合时间为60 s。

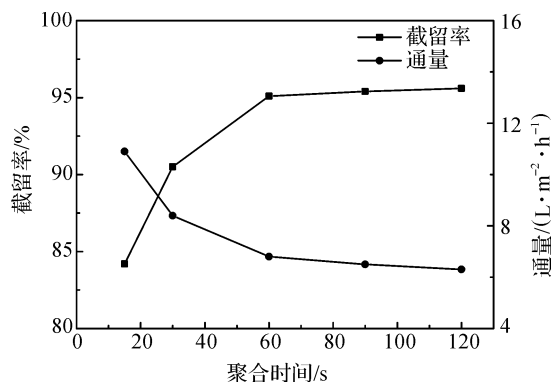


图6 界面聚合时间对膜性能的影响

注:制备条件:1.5 wt% MPD, 1.5 wt% TEA, 0.3 wt% TMC, 热处理时间 10 min, 热处理温度 75 ℃。

2.5 热处理条件对膜性能的影响

表2为热处理条件对膜分离性能的影响。如表2所示,热处理温度对膜性能的影响规律与热处理时间一致。随着热处理温度的增加,截留率先上升后达到稳定,通量持续降低,但降低速率变缓。这是聚酰胺分离层逐步密实化及基膜孔径收缩共同作用的结果。由于热处理温度(或热处理时间)的增加,聚酰胺分离层由疏松变得致密,故截留率上升通量降低;而进一步增加热处理温度(或热处理时间)会加剧基膜孔径收缩,导致聚酰胺分离层发生脱落,得到有缺陷的复合纳滤膜,故截留继续减小。合适的热处理条件为:热处理温度 70 ℃, 热处理时间 10 min。

表2 热处理条件对膜性能的影响

热处理温度/℃	热处理时间/min	截留率/%	通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)
50	10	92.5	7.7
60	10	94.6	7.0
70	5	92.3	7.6
70	10	95.6	6.5
70	15	94.8	6.3
80	10	94.7	6.2
90	10	93.5	6.0

注:制备条件:1.5 wt% MPD, 1.5 wt% TEA, 0.3 wt% TMC, 聚合时间 60 s。

3 结 论

采用界面聚合方法,以亲水 PTFE 微孔膜为基膜,MPD 为水相单体,TMC 为油相单体,制备复合纳滤膜,红外分析、SEM 结果表明在基膜表面形成的功能层为聚酰胺膜。

不同工艺条件对膜性能的影响表明,最佳的工艺条件为:MPD 浓度 1.5 wt%,TMC 浓度 0.3 wt%,聚合时间 60 s,热处理时间 10 min,热处理温度 70 °C。所制备的 PA/PTFE 复合纳滤膜在 0.5 MPa 下对 1 g/L Na₂SO₄ 的截留率为 95.6 %,通量为 6.5 L · m⁻² · h⁻¹。

参考文献:

- [1] CADOTTE J E. Novel water softening membranes[P]. US Pat:4812270,1989-03-14.
- [2] SCHAEPE J, VAN DER BRUGGEN B, VANDECASTEELE C, et al. Influence of ion size and charge in nanofiltration[J]. Separation and Purification Technology,1998,14(1):155-162.
- [3] 俞三传,高从塔,张建飞. 复合纳滤膜及其应用[J]. 水处理技术,1997,23(3):139.
- [4] WANG T, YANG Y, ZHENG J, et al. A novel highly permeable positively charged nanofiltration membrane based on a nanoporous hyper-crosslinked polyamide barrier layer [J]. Journal of Membrane Science,2013,448:180-189.
- [5] 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,2013,431:171-179.
- [6] LIU M, YAO G, CHENG Q, et al. Acid stable thin-film composite membrane for nanofiltration prepared from naphthalene-1, 3, 6-trisulfonylchloride (NTSC) and piperazine (PIP) [J]. Journal of Membrane Science,2012,415:122-131.
- [7] XIE W, GEISE G M, FREEMAN B D, et al. Polyamide interfacial composite membranes prepared from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine[J]. Journal of Membrane Science, 2012,403:152-161.
- [8] 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.
- [9] SAHA N K, JOSHI S V. Performance evaluation of thin film composite polyamide nanofiltration membrane with variation in monomer type [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 342(1):60-69.

Synthesis and Characterization of PA/PTFE Composite Nanofiltration Membrane

LI Huabin ^a, TANG Hongyan ^{b,c}, GUO Yuhai ^{b,c}

(a. College of Materials and Textiles; b. National Local Joint Engineering Laboratory of Textile Fiber Material and Processing Technology; c. The Key Research Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology of Zhejiang Province, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polyamide (PA)/polytetrafluoroethylene (PTFE) composite nanofiltration membrane was obtained by the interfacial polymerization of m-phenylenediamine (MPD) as water phase monomer and trimesoyl chloride (TMC) as oil phase monomer on the microporous PTFE substrate. The chemical structure and morphology of composite membranes were characterized by Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM). The effects of monomer concentration, reaction time of interfacial polymerization and heat treatment condition on structural performance of composite membranes were discussed. Results show that the composite nanofiltration membrane can remove over 95% of 1g/L Na₂SO₄ solution at the operating pressure of 0.5 MPa.

Key words: m-phenylenediamine; trimesoyl chloride; PTFE microporous membrane; interfacial polymerization; nanofiltration

(责任编辑:唐志荣)