



油相溶剂对 PIP/TMC 复合纳滤膜结构和性能的影响

陈俊超, 周文进, 孙娟, 唐红艳

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

摘 要: 以亲水改性后的聚四氟乙烯(PTFE)平板膜作基膜, 采用不同配比的正己烷和环己烷作为油相溶剂, 哌嗪(PIP)和均苯三甲酰氯(TMC)分别作为水相单体和油相单体, 通过界面聚合的方法在亲水 PTFE 平板膜上制备得到一系列的聚酰胺复合纳滤膜。研究正己烷和环己烷的配比对 PIP/TMC 复合纳滤膜的表面化学组成和微观形貌的变化规律影响; 并通过优化制膜条件, 制备出性能良好的 PIP/TMC 复合纳滤膜。结果表明: 随着混合油相溶剂中环己烷含量的增加, 油相溶剂和水相间界面张力逐渐增大, PIP/TMC 复合纳滤膜截留率逐渐下降、渗透通量逐渐上升; 当混合油相溶剂中环己烷和正己烷配比为 25:75, PIP 的浓度为 1.5 wt% 以及 TMC 的浓度为 0.4 wt% 时, PIP/TMC 复合纳滤膜的性能达到最佳, 截留率为 94.72%, 渗透通量为 3.5 L/(m²·h)。

关键词: 聚四氟乙烯; 复合纳滤膜; 混合溶剂; 界面聚合; 结构和性能

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)05-0301-07

Effects of oil phase solvent on structure and properties of PIP/TMC composite nanofiltration membranes

CHEN Junchao, ZHOU Wenjin, SUN Juan, TANG Hongyan

(a, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology;
b, National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: N-hexane and cyclohexane at different proportion were used as the oil phase solvent, and piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC) were used as the aqueous phase monomer and oil phase monomer respectively to prepare a series of polyamide composite nanofiltration membranes on a modified hydrophilic polytetrafluoroethylene (PTFE) flat sheet membrane by interfacial polymerization. The effect of n-hexane and cyclohexane proportion on surface chemical composition and microstructure change law of PIP/TMC composite nanofiltration membranes were studied systematically. By optimizing the membrane preparation conditions, PIP/TMC composite nanofiltration membranes with good performance was prepared. The results indicate that the interfacial tension between the oil phase solvent and the aqueous phase increases gradually with the increase of cyclohexane content in the mixed oil phase solvent. The reject rate of the prepared PIP/TMC composite nanofiltration membranes gradually decreases and the permeate flux gradually increases. The performance of PIP/TMC composite nanofiltration membranes is optimal with the reject rate of 94.72%, and the permeation flux of 3.5 L/(m²·h) under the following conditions: The ratio of cyclohexane to n-hexane in the mixed oil phase solvent 25:75, the concentration

收稿日期: 2019-10-24 网络出版日期: 2020-01-02

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY19B060016)

作者简介: 陈俊超(1994—), 男, 浙江东阳人, 硕士研究生, 主要从事膜分离改性方面的研究。

通信作者: 唐红艳, E-mail: hytang2004@163.com

of PIP 1.5 wt%, and the concentration of TMC 0.4 wt%.

Key words: polytetrafluoroethylene; composite nanofiltration membrane; mixed solvent; interfacial polymerization; structure and property

0 引言

膜分离技术在水处理上有着广泛的应用,具有低能耗、高效率及操作简单等优点^[1-3]。相比于反渗透,纳滤膜由于其操作压力低,因此耗能也低,降低了工业应用的成本。目前纳滤膜广泛应用于海水淡化、废水处理、食品加工以及制药和生物技术方面^[4]。当前纳滤膜比较普遍的制备方法主要有相转化法^[5]、界面聚合法^[6]、荷电化法^[7]和复合法^[8],其中界面聚合法是目前最常使用的方法。界面聚合发生在两相溶液的交界处,因此溶剂的种类和组成会对复合纳滤膜的性能造成影响。

Ghosh 等^[9]发现有机相溶剂自身所具有的粘度会影响间苯二胺(MPD)的扩散速度,有机相溶剂粘度越低,胺分子的扩散速度越快。在油相溶剂正己烷中添加丙酮后发现^[10-12]:丙酮的加入,降低了水与油相溶剂正己烷之间的界面张力,使得两者的互溶度上升,导致胺分子向油相溶剂中扩散的速度加快,导致生成的聚酰胺层更加疏松,使得复合纳滤膜的渗透通量大幅度的上升。Kwak 等^[13]在水相中添加二甲基亚砜,增加两界面相容性,水相单体向混合油相溶剂中的扩散速度增大,导致渗透通量增加。油相溶剂的种类对纳滤膜性能的影响是目前研究的重点,而混合油相溶剂配比问题相关报道不多。

本文参考文献^[14],以亲水 PTFE 平板膜作基膜,分析混合油相溶剂(环己烷和正己烷)的配比对 PIP/TMC 复合纳滤膜的表面化学结构、微观形貌的变化规律及对 PIP/TMC 复合纳滤膜分离性能的影响;探究水相单体 PIP 和油相单体 TMC 的浓度对 PIP/TMC 复合纳滤膜分离性能的影响,制得分离性能良好的 PIP/TMC 复合纳滤膜。本文研究结果可为通过界面聚合法制备纳滤膜提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 实验主要材料和仪器

平均孔径为 0.1 μm 聚四氟乙烯(PTFE)平板膜,购于浙江格爾泰斯环保特材科技股份有限公司;哌嗪(PIP,纯度 98%)、均苯三甲酰氯(TMC,纯度 98%)、十二烷基硫酸钠(SDS,纯度 99%)、分析纯三

乙胺(TEA)和环己烷,购于阿拉丁试剂有限公司;分析纯正己烷与硫酸镁(MgSO_4),购于天津市永大化学试剂有限公司。

DZF-6020 型鼓风烘箱(上海一恒科学仪器有限公司)、DDS-307 雷磁电导率仪(上海仪电科学仪器有限公司)、Nicolet Avatar5700 傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)、Ultra55 扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss SMT Pte 有限公司)、JYW-200 A 自动表界面张力仪(承德金和仪器制造有限公司)。

1.2 PTFE 平板膜的亲水改性

将疏水的 PTFE 平板膜裁成 10 cm \times 10 cm 的正方形,在亲水试剂溶液中浸泡 30 s,取出沥干后放入 70 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中热处理 5 min,获得亲水 PTFE 平板膜。疏水 PTFE 平板膜的接触角为 134.2 $^{\circ}$,经亲水改性后的 PTFE 平板膜接触角变为 24.9 $^{\circ}$ 。

1.3 PIP/TMC 复合纳滤膜的制备

将 PIP、TEA 和 SDS 按 30:30:1 的比例溶解在去离子水中配制成水相溶液,选用不同的油相溶剂配制成 TMC 油相溶液,油相溶剂的配比如表 1 所示。将制备的亲水 PTFE 平板膜先浸泡在水相溶液中,待其表面浸润,5 min 后取出,迅速用滤纸拭去在膜表面上残余的水相溶液,然后再浸入混合油相溶液中,60 s 后,取出沥干,将制得的初生态 PIP/TMC 复合纳滤膜放入烘箱中热处理,最后将制得的 PIP/TMC 复合纳滤膜保存在去离子水中。

表 1 油相溶剂配制表

膜片编号	环己烷(V/V)/%	正己烷(V/V)/%
NF-H-100	0	100
NF-H-75	25	75
NF-H-50	50	50
NF-H-25	75	25
NF-H-0	100	0

1.4 测试与表征

1.4.1 混合油相/水相界面张力测试

采用 JYW-200 A 自动表界面张力仪测定混合油相/水相的界面张力。具体测试方法:取 20 mL 去离子水倒入玻璃杯中,将玻璃杯放于托盘上,升高托盘,使得铂金环深入液体中 5~8 mm,在去离子水上小心注入待测的油相溶剂约 1 cm 高,待油/水界面稳定 30 s 后,按键开始测试,测试完毕后液晶

屏上显示的即为所测的界面张力。

1.4.2 傅里叶红外光谱(FTIR)测试

采用傅里叶红外光谱仪表征样品的化学结构。具体测试方法:将待测样品洗净后,放在室温下进行干燥,然后将样品小心放在红外光谱仪的样品台上进行测试。红外光谱仪扫描范围为 $4500 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 64 次。

1.4.3 扫描电子显微镜(SEM)测试

通过扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。制样的操作如下:将膜洗净晾干后,裁成大小合适的小块,然后将样品表面朝上粘在有导电胶的金属样品台上。将样品台放置在红外灯下干燥 5 min,经过镀金后,放置在扫描电子显微镜中进行表面形貌观察。

1.4.4 膜性能评价装置

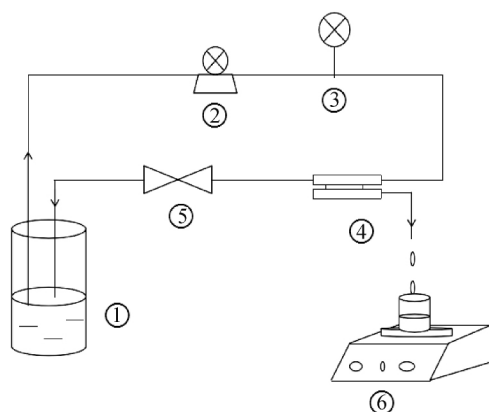
采用自制的膜性能评价装置(示意图如图 1 所示)测定 PIP/TMC 复合纳滤膜的分离性能,测试压力控制为 0.2 MPa,选用浓度为 1 g/L MgSO_4 水溶液做进料液,加入进料液后,先在 0.2 MPa 的压力下稳定运行 30 min,然后开始测试膜的分离性能。其中渗透通量和截留率分别按式(1)和式(2)进行计算。

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

其中: J 为渗透通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; t 为渗透时间, h; A 为有效的面积, m^2 ; V 为过滤时间内渗透液的体积, L。

$$R/\% = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

其中: C_f 为过滤前进料液中某种溶质的浓度, mg/L ; C_p 为过滤后的滤液中某种溶质的浓度, mg/L ; R 为截留率, %。



①料液桶;②水泵;③压力表;④错流膜组件;⑤水阀;⑥电子称
图1 自制的膜性能评价装置示意图

2 结果与讨论

2.1 混合油相/水相界面张力分析

较小的油相/水相界面张力,更有利于水相单轴向油相溶剂中扩散^[9-11]。本文中采用 JYW-200 A 自动表界面张力仪对不同配比的油相溶剂与水相之间的界面张力进行表征,结果如图 2 所示。图 2 为不同配比的混合油相/水相之间的界面张力曲线,纵坐标为界面张力,横坐标为油相溶剂环己烷与正己烷的体积配比。图 2 表明,环己烷的加入量从 0% 增加到 25%,混合油相/水相的界面张力从 34.4 mN/m 增长到了 37.5 mN/m;环己烷的加入量超过 25%,混合油相/水相的界面张力急剧增加,从 37.5 mN/m 增长到了 92.1 mN/m。

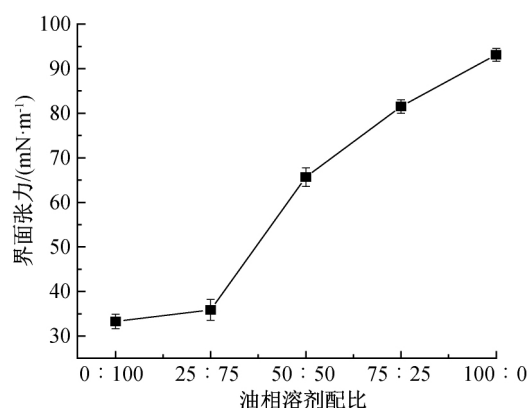


图2 混合油相/水相界面张力与不同油相溶剂配比的关系

2.2 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

为了探究不同配比的油相溶剂对 PIP/TMC 复合纳滤膜表面化学结构的影响,采用傅里叶红外光谱进行表征,结果如图 3 所示。由图 3 可知,通过与亲水 PTFE 平板膜对比,发现在 1620 cm^{-1} 处有酰胺基团的特征峰,说明水相单体 PIP 和油相单体 TMC 通过界面聚合反应在亲水 PTFE 平板膜的表面上生成聚酰胺;随着环己烷相对含量的增加,在 1620 cm^{-1} 处的特征峰峰值在逐渐下降,其原因可能是随着混合油相溶剂中环己烷相对含量的增加,导致混合油相溶剂粘度的上升。而混合油相溶剂粘度的上升,会导致水相单体 PIP 向混合油相溶剂的扩散速率降低,使得在相同界面聚合时间内,参与反应中的水相单体 PIP 数量减少,导致所生成酰胺基团的减少。因此随着混合油相溶剂中环己烷相对含量的增加,酰胺基团特征峰强度会逐渐降低。

2.3 表面形貌结构分析

为了探究不同配比的油相溶剂对 PIP/TMC 复合纳滤膜表面形貌的影响,本文中用扫描电子显微

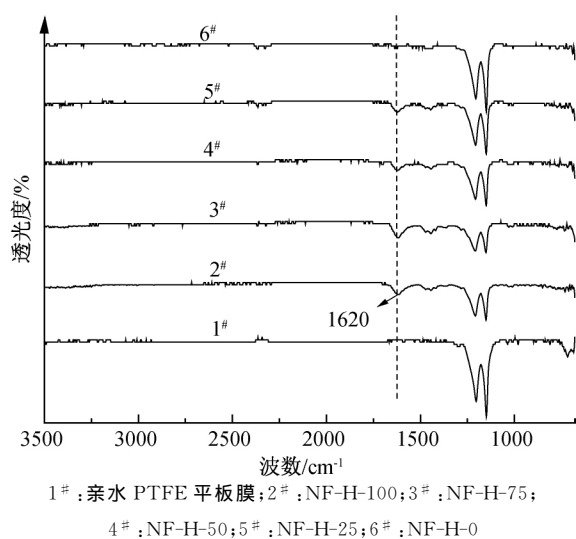


图3 不同膜的 FTIR 图

镜进行表征,结果如图4所示。图4为亲水PTFE平板膜和用不同混合比例的油相溶剂制备的 PIP/TMC 复合纳滤膜的表面电镜图。通过对比图4(a)

和图4(b)—(f)可以发现,图4(a)的亲水PTFE平板膜表面呈现明显的点-纤结构,图4(b)—4(f)中的点-纤结构消失,表明水相单体 PIP 和油相单体 TMC 在亲水PTFE平板膜表面发生了界面聚合反应,生成聚酰胺功能层^[15],使得膜呈现出纳滤的特性^[16-19]。从图4(b)中可以看出,当单一的正己烷作为油相溶剂时,膜表面存在大量的环状凸起,而随着环己烷的相对比例的升高,在图4(c)—4(f)中可以发现在膜表面上形成的聚酰胺分离层变得越来越疏松^[20]。由图4(f)可知,单一环己烷作为油相溶剂时,膜表面的大部分点-纤结构裸露,出现这种现象的原因可能是由于随着环己烷含量的增加,油相溶剂的黏度会随之增大,使得混合油相溶剂与水相之间的界面张力变大,水相单体 PIP 向混合油相溶剂中的扩散速度也会随之降低,导致在相同的界面时间内,更少的水相单体 PIP 参与了界面聚合反应,膜的表面结构变得疏松^[21]。

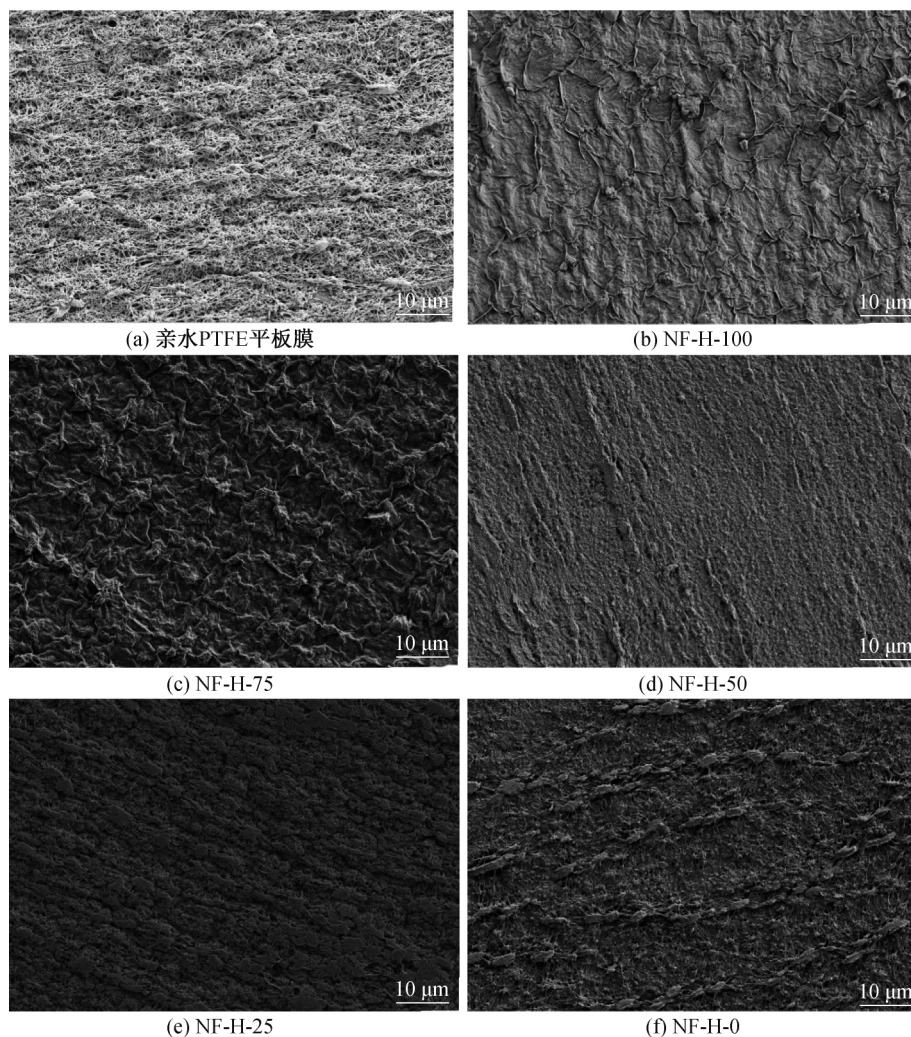


图4 不同膜的 SEM 图

2.4 PIP/TMC 复合纳滤膜的分离性能测试

图 5 为不同配比的油相溶剂对 PIP/TMC 复合纳滤膜分离性能的影响的结果,由图 5 可知随着环己烷含量的增加从 0% 增长到 100% 时,PIP/TMC 复合纳滤膜对 MgSO_4 的截留率从 95.1% 降到了 84.6%,渗透通量从 $3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 升到了 $5.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。出现这种现象的原因可能是由于随着混合油相溶剂中环己烷含量的增加,使得混合油相溶剂的黏度以及混合油相溶剂与水相的界面张力的增大,导致水相分子 PIP 往混合油相溶剂中扩散速度的降低,在一定的界面聚合时间内,更少的 PIP 与 TMC 发生反应,使得界面聚合形成的聚酰胺功能层变得疏松,导致 PIP/TMC 复合纳滤膜截留率的下降和渗透通量的上升。综合考虑截留率和渗透通量,混合油相溶剂中(环己烷:正己烷)为 25:75 时,所制备的 PIP/TMC 复合纳滤膜的性能最佳。

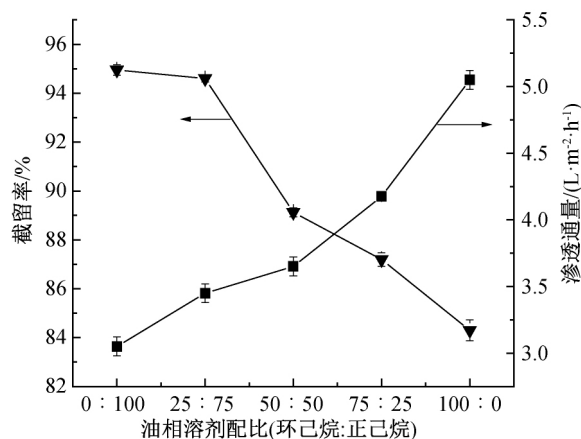


图 5 PIP/TMC 复合纳滤膜性能与不同油相溶剂配比的关系

2.5 制膜条件对 PIP/TMC 复合纳滤膜性能的影响

综合考虑混合油相/水相间的界面张力以及不同配比的油相溶剂对 PIP/TMC 复合纳滤膜的表面化学结构,微观形貌的影响,选择最佳的混合油相溶剂环己烷与正己烷的体积配比为 25:75。采用最佳配比的环己烷和正己烷作油相溶剂,通过探究水相单体 PIP 和油相单体 TMC 的浓度对 PIP/TMC 复合纳滤膜性能的影响,从而制备出膜性能良好的 PIP/TMC 复合纳滤膜。

2.5.1 TMC 浓度对 PIP/TMC 复合纳滤膜性能的影响

图 6 为油相单体 TMC 对 PIP/TMC 复合纳滤膜截留率和渗透通量的关系曲线。控制实验条件为 PIP 的浓度为 1.5 wt%, PIP 浸渍时间为 5 min,界面聚合时间 60 s,热处理温度 70°C ,热处理时间 10 min。由图 6 可知,随着 TMC 浓度的增加,PIP/TMC 复合纳滤膜对 MgSO_4 的截留率先增加再降

低,渗透通量则先下降后上升;TMC 的浓度达到 0.4 wt%, PIP/TMC 复合纳滤膜的截留率达到最佳,其原因可能是一开始 TMC 的浓度较低时,界面聚合形成的聚酰胺功能层比较疏松,因此导致低的截留率和高渗透通量。随着 TMC 浓度的增加,更多的 TMC 与 PIP 参加了反应,使得界面聚合形成的聚酰胺功能层越来越厚,导致 PIP/TMC 复合纳滤膜得截留率的上升和渗透通量的下降;TMC 的浓度超过 0.4 wt% 时,过量的 TMC 会发生水解,使得界面聚合形成的聚酰胺功能层变得疏松,导致了截留率的下降和渗透通量的上升。综合考虑 PIP/TMC 复合纳滤膜的截留率和渗透通量,本文选择最佳的 TMC 浓度为 0.4 wt%。

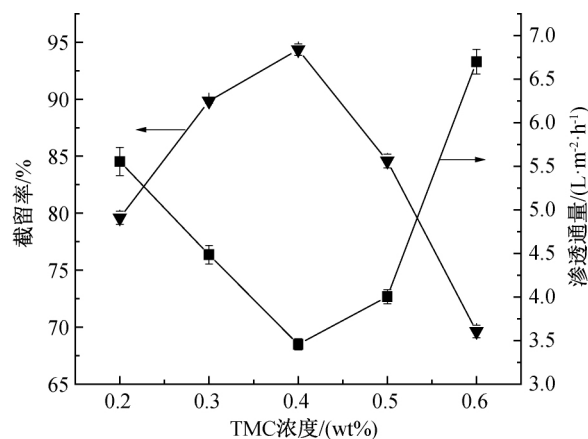


图 6 PIP/TMC 复合纳滤膜分离性能与 TMC 浓度的关系

2.5.2 PIP 浓度对 PIP/TMC 复合纳滤膜性能的影响

图 7 为水相单体 PIP 与 PIP/TMC 复合纳滤膜截留率和渗透通量的关系曲线。控制实验条件为 PIP 浸渍时间为 5 min, TMC 浓度为 0.4%, 界面聚合时间 60 s, 热处理温度 70°C , 热处理时间 10 min。由图 7 可知, PIP 浓度从 0.5 wt% 增加到 1.5 wt%, PIP/TMC 复合纳滤膜对 MgSO_4 的截留率迅速上升, 而渗透通量则迅速下降, 这是由于一开始 PIP 的浓度较低, 跟 TMC 发生界面聚合反应形成的聚酰胺表皮层比较疏松, 因此导致低的截留率和高渗透通量; 随着 PIP 浓度的增加, 界面聚合形成的聚酰胺功能层会变得厚实, 导致截留率升高和渗透通量下降, PIP 的浓度高于 1.5 wt%, 聚酰胺功能层的交联度以及厚度不再发生改变, 因此 PIP/TMC 复合纳滤膜的截留率和渗透通量的变化较小。综合考虑截留率和渗透通量, 选择 PIP 的浓度为 1.5 wt%。

3 结论

本文以 PTFE 平板膜作基膜, 经过亲水改性

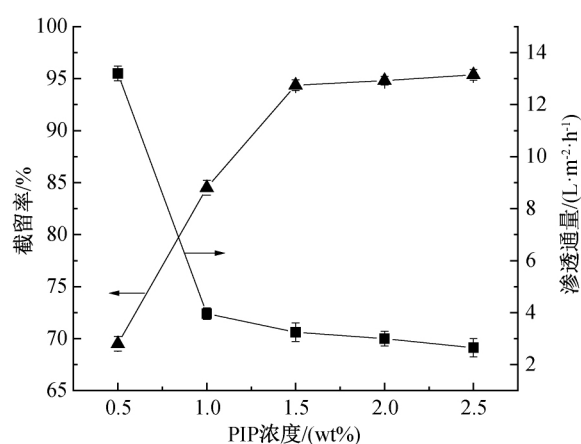


图7 PIP/TMC 复合纳滤膜分离性能与 PIP 浓度的关系

后,以 PIP 和 TMC 为单体,通过界面聚合制备了 PIP/TMC 复合纳滤膜,分析不同比例混合的油相溶剂以及单体 PIP 和 TMC 浓度对 PIP/TMC 复合纳滤膜结构与性能的影响,对制备得到的 PIP/TMC 复合纳滤膜进行结构与性能的测定,主要结论如下:

a) 通过研究不同配比的油相溶剂和水相之间的界面张力,发现随着环己烷含量的增加,混合油相溶剂和水相之间的界面张力在逐渐增大。

b) 当混合油相溶剂配比(环己烷:正己烷)为 25:75,PIP/TMC 复合纳滤膜的性能达到最佳。

c) 当 PIP 浓度为 1.5 wt%、TMC 的浓度为 0.6 wt% 时,PIP/TMC 复合纳滤膜的性能达到最佳。

参考文献:

- [1] Fu F F, Zhou B Q, Ouyang Z J, et al. Multifunctional cholesterol-modified dendrimers for targeted drug delivery to cancer cells expressing folate receptors[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019, 37(2): 129-135.
- [2] Wang S C, Wang L Z. Recent progress of tungsten-and molybdenum-based semiconductor materials for solar-hydrogen production[J]. Tungsten, 2019(1): 19-45.
- [3] Terra N M, Madrona G S, Ferreira F B, et al. High performance of asymmetric alumina hollow fiber membranes for the clarification of genipap (genipa Americana L.) fruit extract[J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 12(1): 27-38.
- [4] 张志箭, 徐安厚, 赵孔银, 等. 聚羟基丁酸酯纳米纤维支撑海藻酸钙纳滤膜制备及抗污染性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(7): 179-183.
- [5] 金中西, 王峰, 陈建勇. 小分子醇对 PES/CDA 膜结构和性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(3): 341-346.
- [6] Wang Q, Zhang G S, Li Z S, et al. Preparation and properties of polyamide/titania composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization[J]. Desalination, 2014, 352: 38-44.
- [7] 张芯. 高压电场强化法制备荷电聚醚酰亚胺纳滤膜及其性能研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(5): 28-32.
- [8] Jin W Q, Toutianoush A, Tiek B. Use of polyelectrolyte layer-by-layer assemblies as nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. Langmuir, 2003, 19(7): 2550-2553.
- [9] Ghosh A K, Jeong B, Huang X F, et al. Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 311(1): 34-45.
- [10] Gohil J M, Suresh A K. Development of high flux thin-film composite membrane for water desalination: A statistical study using response surface methodology[J]. Desalination & Water Treatment, 2014, 52(28/29/30): 5219-5228.
- [11] Kong C L, Shintani T, Kamada T, et al. Co-solvent-mediated synthesis of thin polyamide membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 384(1/2): 10-16.
- [12] Kamada T, Ohara T, Shintani T, et al. Optimizing the preparation of multi-layered polyamide membrane via the addition of a co-solvent[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 453: 489-497.
- [13] Kwak S Y, Jung S G, Kim S H. Structure-motion-performance relationship of flux-enhanced reverse osmosis (RO) membranes composed of aromatic polyamide thin films[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(21): 4334-4340.
- [14] Tang H Y, He J, Hao L T, et al. Developing nanofiltration membrane based on microporous poly(tetrafluoroethylene) substrates by bi-stretching process[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 524(4): 612-622.
- [15] 段国波, 唐红艳, 郭玉海. 荷正电聚四氟乙烯复合纳滤膜的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(7): 184-190.
- [16] Vane L M, Giroux E L, Alvarez F R, et al. Separation of volatile organic compounds from surfactant solutions by pervaporation[M]//Surfactant-Based Separations. Washington, DC: American Chemical Society, 1999: 57-75.
- [17] Bes-Piá A, Iborra-Clar A, García-Figueruelo C, et al. Comparison of three NF membranes for the reuse of secondary textile effluents[J]. Desalination, 2009, 241: 1-7.

- [18] Liu M H, Yu S C, Zhou Y, 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(1/2): 289-295.
- [19] Soroush A, Barzin J, Barikani M, et al. Interfacially polymerized polyamide thin film composite membranes; Preparation, characterization and performance evaluation [J]. Desalination, 2012, 287: 310-316.
- [20] Guo S W, Luo J Q, Yang Q J, et al. Decoloration of molasses by ultrafiltration and nanofiltration; unraveling the mechanisms of high sucrose retention[J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 12(1): 39-53.
- [21] 代磊, 张志广, 安亚欣. 聚酰胺纳滤膜制备过程中溶剂对膜性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2017, 37(4): 50-57.

(责任编辑: 廖乾生)