



PDMS 对 PEI/TMC 复合纳滤膜结构和性能的影响

黄宁欣, 陈俊超, 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, 正己烷为油相溶剂, 聚乙烯亚胺 (PEI) 和均苯三甲酰氯 (TMC) 分别作为水相单体和油相单体, 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 作油相的添加剂, 采用界面聚合方法制得 PEI/TMC 复合纳滤膜。通过优化制备条件, 制得高通量、性能良好的 PEI/TMC 复合纳滤膜。结果表明: 随着油相添加剂 PDMS 的加入, PEI/TMC 复合纳滤膜表面变得光滑且疏松, 使得 PEI/TMC 复合纳滤膜的通量大幅度增加。当 PDMS 的浓度为 0.4 wt% 时, PEI/TMC 复合纳滤膜同时具有较高的水通量和截留率; 当 PEI 的浓度为 1.0 wt%, TMC 浓度为 0.6 wt%, PDMS 的浓度为 0.4 wt%, 热处理温度为 70 °C, 热处理时间为 10 min 时, PEI/TMC 复合纳滤膜对 MgSO_4 溶液的截留率达到了 86.6%, 水通量为 12.8 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$), 对不同的盐溶液按截留率从大到小依次为 MgSO_4 (86.6%)、 MgCl_2 (83.6%)、 Na_2SO_4 (77.7%)、 NaCl (48.8%)。

关键词: 高通量; 聚二甲基硅氧烷; 聚四氟乙烯; 聚乙烯亚胺; 界面聚合; 纳滤膜

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 07-0506-06

Effect of PDMS on structure and performance of PEI/TMC composite nanofiltration membranes

HUANG Ningxin, CHEN Junchao, 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: PEI/TMC composite nanofiltration membranes were prepared by interfacial polymerization with polyethyleneimine (PEI) and trimesoyl chloride (TMC) on the hydrophilic polytetrafluoroethylene (PTFE) flat sheet membranes, in which polydimethylsiloxane (PDMS) was introduced in the oil phase, and PEI/TMC composite nanofiltration membranes of high flux and good performance were obtained by optimizing the fabrication processing conditions. The results show the surface of the PEI/TMC composite nanofiltration membranes became smooth and loose with the addition of PDMS, which resulted in a significant increase of the flux. When the concentration of PDMS was 0.4 wt%, the PEI/TMC composite nanofiltration membranes achieved higher water flux and rejection values. When the concentration of PEI was 1.0 wt%, the concentration of TMC was 0.6 wt%, the concentration of PDMS was 0.4 wt%, the heat treatment temperature was 70 °C and the heat treatment time was 10 minutes, the rejection value of (MgSO_4) solution by the membranes reached 86.6%, and the water flux was 12.8 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$). The values

收稿日期: 2020-01-15 网络出版日期: 2020-03-05

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LY19B060016)

作者简介: 黄宁欣 (1998-), 男, 浙江德清人, 本科生, 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 the rejection for different salt solutions from high to low were MgSO_4 (86.6%), MgCl_2 (83.6%), Na_2SO_4 (77.7%), and NaCl (48.8%).

Key words: high flux; polydimethylsiloxane; polytetrafluoroethylene; polyethyleneimine; interfacial polymerization; nanofiltration membrane

0 引言

纳滤膜(NF)是一种允许溶剂分子、某些低分子量溶质或低价离子透过的功能性半透膜,具有超滤和反渗透的特性。纳滤膜的孔径约为1~2 nm;与微滤膜相比,纳滤膜对多价离子的选择性较高,对单价离子的排斥性较低;与反渗透膜相比,纳滤膜具有操作压力低等特点,因此在水处理^[1-2]、食品加工^[3]、印染工业^[4-5]中有着广泛的应用。目前,纳滤膜的制备方法主要有相转化法^[6-7]、共混法^[8]、界面聚合法^[9-11]、荷电化法^[12]等。

界面聚合法具有操作简单,易于控制反应条件等优点,被广泛应用于纳滤膜的制备。目前,通过界面聚合法制备得到的复合纳滤膜一般带负电^[13-15]。但是,带正电的复合纳滤膜的应用范围比带负电的要广,比如带正电的复合纳滤膜对高价阳离子有着更高的截留率^[16-17]。传统的纳滤膜由于结构或材料的限制,水通量较小,在实际应用中存在效率低的缺点。常见的提高膜的水通量的方法有使用添加剂、引入纳米粒子等。黄健等^[18]以PES为膜材料,以嵌段式聚醚Pluronic F127为添加剂,通过相转化法制备出高通量PES/Pluronic F127复合纳滤膜,并将其用于染料的浓缩脱盐,在12 h的染料浓缩脱盐中,截留率保持在99%左右,水通量维持在较高水平。吕晓丽等^[19]以六水合硝酸锌与2-甲基咪唑为前体,在聚丙烯腈(PAN)铸膜液中原位生长ZIF-8制备ZIF-8/PAN超滤膜,该膜的纯水通量为140 L/(m²·h),对伊文思蓝染料的截留率为93.1%。

聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)具有良好的化学稳定性和热稳定性,在界面聚合反应中加入PDMS,能影响复合膜分离层的形成。本文采用亲水聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)平板膜作基膜,探究PDMS浓度对PEI/TMC复合纳滤膜结构与性能的影响;探究水相单体聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)的浓度、油相单体均苯三甲酰氯(Trimesoyl chloride, TMC)的浓度、界面聚合时间、热处理条件对PEI/TMC复合纳滤膜分离性能的影响,制备得到性能良好的PEI/TMC复合纳滤膜。本文的研究结果可以为通过界面聚合法制

备高通量的复合纳滤膜提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

平均孔径为0.1 μm聚四氟乙烯(PTFE)平板膜,购于浙江格尔泰斯环保特材科技股份有限公司;聚乙烯亚胺(PEI,纯度99%),购于阿拉丁试剂有限公司;分析纯三乙胺(TEA)、分析纯正己烷、硫酸镁(MgSO_4),购于天津市永大化学有限公司;均苯三甲酰氯(TMC,纯度98%),购于麦克林化学有限公司;聚二甲基硅氧烷(PDMS,纯度98%),购于阿法埃莎(中国)化学有限公司。

膜性能评价装置(自制)、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场发射扫描电子显微镜(德国Carl Zeiss SMT Pte有限公司)。

1.2 样品制备方法

1.2.1 PTFE平板膜的亲水改性

将疏水PTFE平板膜剪成边长略大于15 cm的正方形,放入实验室自制的亲水剂溶液中浸泡30 s,使其完全浸透,然后取出放入70℃烘箱中干燥处理5 min,即得亲水PTFE平板膜,具体亲水改性的内容详见参考文献[20]。

1.2.2 PEI/TMC复合纳滤膜的制备

将一定量的PEI与1.5 wt% TEA溶于去离子水中配制成水相溶液,将一定量的TMC和PDMS溶于正己烷中配制成油相溶液。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,10 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,90 s后,取出沥干,将制得的初生态PEI/TMC复合纳滤膜放入烘箱中热处理,最后将制得的PEI/TMC复合纳滤膜保存在去离子水中。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶红外光谱(FTIR)

采用Nicolet Avatar5700傅里叶红外光谱仪,对PTFE亲水基膜、浸渍PEI溶液后的PEI/PTFE膜和PEI/TMC复合纳滤膜三个样品进行红外测试。测试前,将所有的样品放在去离子水中清洗干

净,并在室温下进行干燥,然后将样品放在红外光谱仪的样品台上进行红外测试。

1.3.2 场发射扫描电子显微镜(SEM)

本实验采用 Ultra55 场发射扫描电子显微镜,对 PTFE 亲水基膜和高通量 PEI/TMC 复合纳滤膜的形貌进行观察。制样的方法如下:首先将膜剪成小块,然后将样品用导电胶固定在样品台上。将粘有样品的金属台置于红外灯下干燥 5 min,再对样品进行镀金,然后放于电镜室内进行观察。

1.3.3 膜分离性能评价

用自制的膜性能评价装置(示意图如图 1 所示)测定 PEI/TMC 复合纳滤膜的分离性能,测试压力为 0.2 MPa。为了保证实验结果的精确性,加入进料液后,在 0.2 MPa 的压力下稳定运行 20 min 后,再进行膜的分离性能测试。水通量和截留率分别按式(1)和式(2)计算:

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

式中: J 表示水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; t 表示渗透时间, h ; A 表示膜的有效过滤面积, m^2 ; V 表示 t 时间内渗透液体积, L 。

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

式中: R 表示对盐的截留率, %; C_f 表示原盐溶液的浓度, mg/L ; C_p 表示渗透液中盐的浓度, mg/L 。

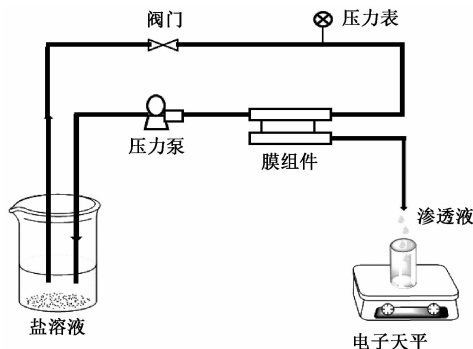


图1 膜性能评价装置示意图

2 结果与讨论

2.1 制备条件对 PEI/TMC 复合纳滤膜性能的影响

通过探究 PDMS、水相单体 PEI、油相单体 TMC、热处理条件对 PEI/TMC 复合纳滤膜性能的影响,从而制得性能良好的 PEI/TMC 复合纳滤膜。

2.1.1 PDMS 浓度对 PEI/TMC 复合纳滤膜性能的影响

图 2 为油相添加剂 PDMS 浓度与 PEI/TMC

复合纳滤膜的截留率和水通量的关系曲线。反应条件:PEI 浓度 1.0 wt%、TMC 浓度 0.6 wt%、水相添加剂 SDS 0.05 wt% 和 TEA 1.5 wt%、反应时间为 90 s。在 70 °C 烘箱中热处理 10 min,然后在 25 °C 和压力为 0.2 MPa 操作条件下进行过滤测试,收集样品时间是 15 min。由图 2 可知,随着 PDMS 浓度的增加,PEI/TMC 复合纳滤膜对 $MgSO_4$ 的截留率下降,水通量升高;当 PDMS 浓度为 0.4 wt% 时,与未添加 PDMS 的相比,截留率只下降了 4.9%,但水通量却增加了 2 倍左右。这是由于添加的 PDMS 会附着在分离层的表面,且随着 PDMS 浓度的增加,留在复合膜分离层上的 PDMS 会越多,使得分离层中 Si 元素含量增加,从而导致分离膜变得平滑,使得 PEI/TMC 复合纳滤膜的孔径增大,导致水通量大幅度增加,截留率小幅度下降^[21]。从图 2 中可以分析出最佳的 PDMS 浓度为 0.4 wt%。

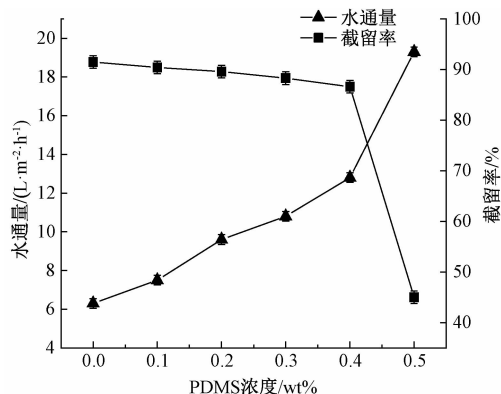


图2 PDMS浓度与高通量PEI/TMC复合纳滤膜分离性能的关系曲线

2.1.2 TMC 浓度对 PEI/TMC 复合纳滤膜性能的影响

图 3 为油相单体 TMC 的浓度与 PEI/TMC 复合纳滤膜截留率和水通量的关系曲线。反应条件:PEI 浓度 1.0 wt%,界面聚合时间 90 s,热处理温度 70 °C,热处理时间 10 min。由图 3 可知,当 TMC 浓度从 0.4 wt% 增加 0.6 wt% 时,PEI/TMC 复合纳滤膜对 $MgSO_4$ 的截留率逐渐上升,水通量则逐渐下降;当 TMC 的浓度大于 0.6 wt% 时,PEI/TMC 复合纳滤膜的截留率趋于稳定;水通量也趋于稳定。这是由于 TMC 浓度小于 0.6 wt% 时,TMC 浓度的增加使分离层厚度逐渐增加,导致 PEI/TMC 复合纳滤膜截留率上升,水通量下降;TMC 浓度大于 0.6 wt% 时,因两相单体在膜表面形成了致密的分离层,PEI/TMC 复合纳滤膜的截留率和水通量趋于稳定。综合考虑截留率和水通量,选取最佳的 TMC 浓度为 0.6 wt%。

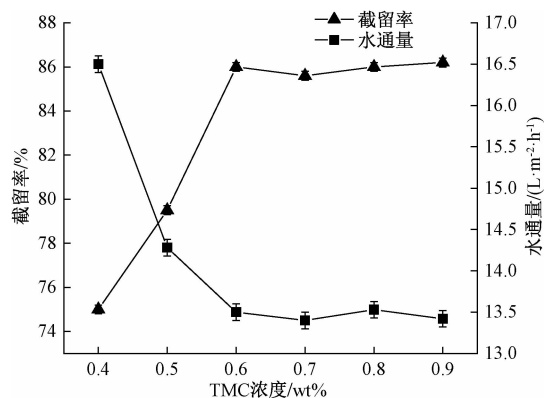


图3 TMC浓度与高通量PEI/TMC复合纳滤膜分离性能的关系曲线

2.1.3 PEI浓度对PEI/TMC复合纳滤膜性能的影响

图4为水相PEI的浓度对PEI/TMC复合纳滤膜截留率和水通量的关系曲线。反应条件: TMC浓度0.6 wt%, 界面聚合时间90 s, 热处理温度70 °C, 热处理时间10 min。当PEI浓度从0.4 wt%增加到1.0 wt%时, PEI/TMC复合纳滤膜对MgSO₄的截留率逐渐上升, 水通量逐渐下降; 当PEI浓度大于1.0 wt%时, PEI/TMC复合纳滤膜对MgSO₄的截留率缓慢下降, 水通量先下降后上升。这是因为PEI浓度小于1.0 wt%时, PEI浓度的增加会使分离层的厚度增加, 从而导致截留率上升, 水通量下降; PEI浓度大于1.0 wt%时, 界面聚合反应不充分使形成的分离层致密性下降, 导致PEI/TMC复合纳滤膜截留率下降, 水通量上升^[22]。综合考虑截留率和水通量, 选取最佳PEI浓度为1.0 wt%。

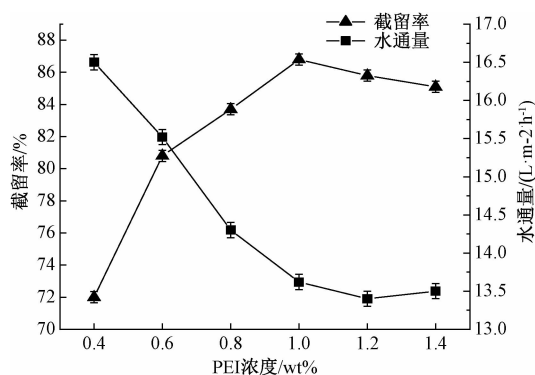


图4 PEI浓度与高通量PEI/TMC复合纳滤膜分离性能的关系曲线

2.1.4 热处理条件对PEI/TMC复合纳滤膜性能的影响

图5和图6分别为热处理温度和热处理时间对PEI/TMC复合纳滤膜截留率和水通量的关系曲线。

反应条件: TMC浓度0.6 wt%, PEI浓度1.0 wt%, 界面聚合时间90 s。由图5和图6可知, 适当提高热处理温度或增加热处理时间, 可以促进聚合反应的进行, 有利于聚合物分子固化交联, 优化分离性能。但是当热处理温度过高或热处理时间过长时, PTFE基膜的收缩会破坏分离层的致密结构, 导致截留率下降, 水通量增加^[23]。综合考虑截留率和水通量的影响, 得出最佳的热处理条件为: 温度70 °C, 时间10 min。

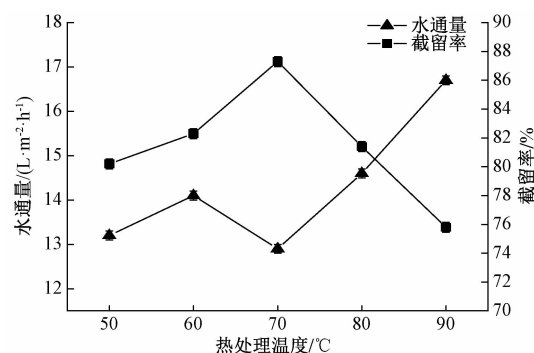


图5 热处理温度与高通量PEI/TMC复合纳滤膜分离性能的关系曲线

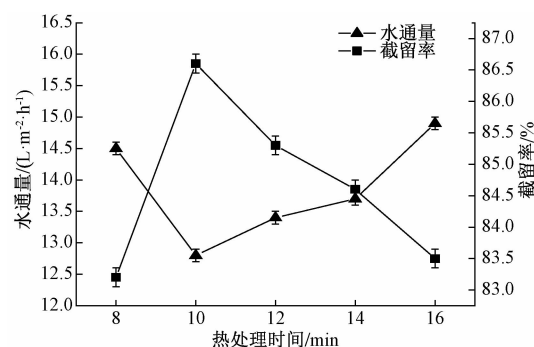


图6 热处理时间与高通量PEI/TMC复合纳滤膜分离性能的关系曲线

2.2 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

为了研究复合纳滤膜的表面化学结构, 采用傅里叶红外光谱仪对PTFE亲水基膜、未加PDMS的PEI/TMC复合纳滤膜、滴加PDMS的PEI/TMC复合纳滤膜进行膜表面化学结构分析, 红外分析的对比结果如图7。由图7可知, 通过与PTFE亲水基膜a相比, 未加PDMS的PEI/TMC复合纳滤膜b和滴加PDMS的PEI/TMC复合纳滤膜在1639 cm⁻¹和1550 cm⁻¹处有酰胺基团的特征峰, 说明PEI和TMC发生了反应, 油相添加剂PDMS的加入不会对PEI和TMC的反应造成影响。

2.3 表面微观形貌分析

为了探究油相添加剂PDMS对PEI/TMC复合纳滤膜表面形貌的影响, 本文中采用场发射扫

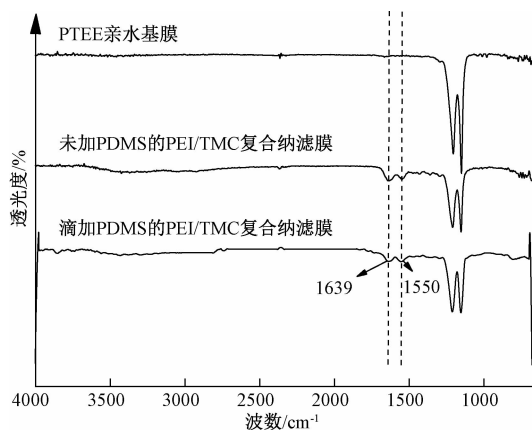


图7 不同膜的 FTIR 谱图

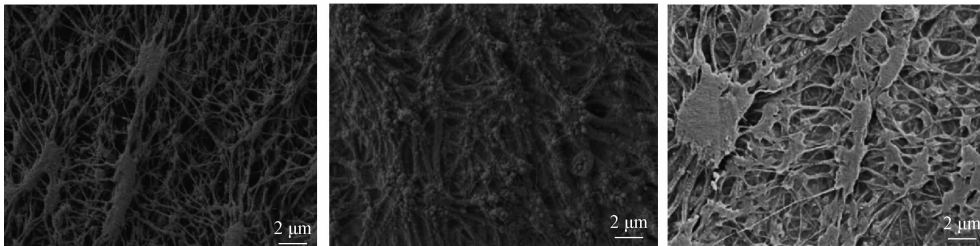


图8 膜表面的 SEM 图

压力为 0.2 MPa。如图 9 所示,从水通量看, Na_2SO_4 的水通量最大,其次为 MgSO_4 、 MgCl_2 和 NaCl 的水通量比较小。从截留率看, MgSO_4 的截留率 (86.6%) 高于 MgCl_2 的截留率 (83.6%), MgCl_2 的截留率高于 Na_2SO_4 的截留率 (77.7%), 由 Donnan 效应^[24] 可知,该复合纳滤膜的膜表面带正电荷。 Na_2SO_4 的截留率 (77.7%) 比 NaCl 的截留率 (48.8%) 高,这是因为 Cl^- 离子的水合半径小于 SO_4^{2-} 离子,从而导致 PEI/TMC 复合纳滤膜对 SO_4^{2-} 离子的截留率高于 Cl^- 离子的截留率,此时截留性能主要是由位阻效应决定。

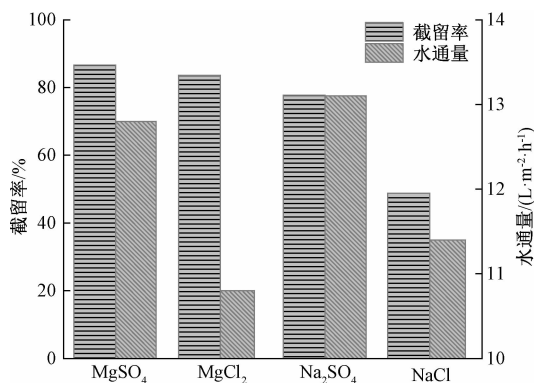


图9 高通量 PEI/TMC 复合纳滤膜对多种盐溶液的分离性能

3 结论

本文采用亲水 PTFE 平板膜作基膜,以 PEI 作

描电子显微镜进行表征,结果如图 8 所示。由图 8 (a) 可看出亲水基膜呈原纤-结点结构,且孔隙率高。由图 8 (b) 可知,未添加 PDMS 的 PEI/TMC 复合纳滤膜表面形成了一层致密的分离层,覆盖了基膜表面的微孔。与图 8 (b) 相比,图 8 (c) 添加 PDMS 的 PEI/TMC 复合纳滤膜的表面结构较为疏松,且节点分支较多,表面更为光滑,因此具有高通量。

2.4 PEI/TMC 复合纳滤膜的截留性能分析

图 9 是 PEI/TMC 复合纳滤膜对四种盐溶液 (MgSO_4 、 MgCl_2 、 Na_2SO_4 、 NaCl) 的截留率和水通量。测试条件:盐溶液的温度为 25 °C,浓度为 1 g/L,测试

为水相单体,TMC 作为油相单体,PDMS 作为油相的添加剂,通过界面聚合法制得高通量 PEI/TMC 复合纳滤膜,分析各制备条件对高通量 PEI/TMC 复合纳滤膜结构与性能的影响,对制备的高通量 PEI/TMC 复合纳滤膜结构与性能的测定。主要结论如下:

a) 通过扫描电镜观察膜表面的形貌,发现制备的添加 PDMS 的高通量 PEI/TMC 复合纳滤膜表面形成了聚酰胺层,膜表面结构致密,具有优异的截留性能。

b) 当 PDMS 浓度为 0.4 wt%, PEI 浓度为 1.0 wt%, TMC 浓度为 0.6 wt%,在 70 °C 烘箱中热处理 10 min 时,高通量 PEI/TMC 复合纳滤膜的性能达到最佳。

c) 制备的高通量 PEI/TMC 复合纳滤膜对 MgSO_4 和 MgCl_2 的截留率高于 Na_2SO_4 和 NaCl 。可知该膜对二价阳离子有较高的截留率。

参考文献:

- [1] 郭乃妮,杨连利,王小荣,等. 荷电有机纳滤膜的制备及在污水处理中的应用研究进展[J]. 皮革与化工, 2019, 36(3): 32-37.
- [2] 白春英. 膜分离技术在水处理的应用探微[J]. 化工管理, 2019(26): 112-113.
- [3] 张敏,史宝利. 膜分离技术在水蔗糖提取中的应用[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 102-106.

- [4] 周卫东, 李世琪, 周克梅, 等. 磺化疏松纳滤膜对高盐度印染废水分离性能研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(12): 65-70.
- [5] 杭晓风, 窦卫军, 陈向荣, 等. 纳滤—电渗析处理纤维染色废水反渗透浓水研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(1): 84-88.
- [6] 钟金成, 张敏敏, 姚勇, 等. 相转化法制备聚砜类纳滤膜的研究现状[J]. 塑料, 2015, 44(4): 18-21.
- [7] 金中茜, 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.
- [8] 刘超锋, 方少明. 国内外纳滤膜制备新技术[J]. 水处理技术, 2007, 33(6): 5-9.
- [9] 晏乐安, 刘永贵, 邓慧宇, 等. 界面聚合制备埃洛石纳米管/聚酰胺纳滤膜[J]. 现代化工, 2019, 39(9): 68-72, 76.
- [10] 杨振生, 史克, 杨丽利, 等. 单体配比对 PI/PP 耐溶剂复合纳滤膜结构与性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2019, 38(1): 17-21, 26.
- [11] 张慧娟, 沈江南, 高从培. 界面聚合法制备 TFN NF 膜研究进展[J]. 过滤与分离, 2017, 27(2): 6-8.
- [12] 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.
- [13] 冯超群, 杨峰, 陈天缘, 等. 分光光度法测定纳滤膜对聚乙二醇的截留率[J]. 科技资讯, 2013, 11(6): 87-88.
- [14] 谢艳新, 杨倩, 王辉, 等. 荷负电分离膜的研究进展[J]. 印染助剂, 2019, 36(11): 6-11.
- [15] 张家恒, 李俊俊, 叶谦, 等. 一种荷负电复合纳滤膜的制备及表征[J]. 水处理技术, 2017, 43(12): 61-65.
- [16] Wu D H, Huang Y F, Yu S C, et al. Thin film composite nanofiltration membranes assembled layer-by-layer via interfacial polymerization from polyethylenimine and trimesoyl chloride[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 472: 141-153.
- [17] 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.
- [18] 黄健, 舒增年, 张四海. 高通量聚醚砜纳滤膜的制备及对染料浓缩脱盐[J]. 化工学报, 2014, 65(10): 3968-3975.
- [19] 吕晓丽, 张春芳, 白云翔, 等. 原位生长法制备 ZIF-8/PAN 超滤膜用于染料废水处理[J]. 水处理技术, 2016, 42(7): 30-34.
- [20] 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: 612-622.
- [21] 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.
- [22] Alami-Younssi S, Larbot A, Persin M, et al. Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane Application to environmental process[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 102: 123-129.
- [23] 李华彬, 唐红艳, 郭玉海. PA/PTFE 复合纳滤膜的制备及表征[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2017, 37(1): 14-17.
- [24] Yaroshchuk A. Non-steric mechanisms of nanofiltration: Superposition of Donnan and dielectric exclusion [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22/23(1/2): 143-158.

(责任编辑:唐志荣)