

聚酰胺表面结构及其对复合膜分离性能的影响*

武春瑞 张守海 杨法杰 蹇锡高**

(大连理工大学高分子材料系 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012)

摘 要 以杂萘联苯聚芳醚超滤膜为支撑层,通过间苯二胺(MPD)、哌嗪(PIP)与均苯三甲酰氯(TMC)的界面聚合制备复合膜.用红外光谱和 X 射线衍射分别分析了超薄功能层的化学结构与聚集态,用原子力显微镜观察了膜表面形貌,并用统计学方法计算了膜表面的平均粗糙度等特性参数,研究了 MPD/PIP 比例对膜表层化学结构、形貌和分离性能的影响.结果表明,随着二胺单体 MPD/PIP 比例从 0/100 提高到 100/0,功能层聚酰胺的聚集态具有从无定形向部分结晶转变的趋势,复合膜表面平均粗糙度由 17.8 nm 提高到 71.9 nm,膜对 NaCl 的截留率由 26% 提高到 99%,而通量则由 $130 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 降低到 $12 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.复合膜具有良好的稳定性,温度由 25℃ 提高到 80℃,通量提高了 2 倍左右,而对 NaCl 的截留率基本不变.

关键词 杂萘联苯聚芳醚,界面聚合,复合膜,结构与性能,热稳定性

纳滤和反渗透技术在医药卫生、食品、水处理和环保等领域中得到越来越广泛的应用^[1].但目前商用的反渗透和纳滤膜一般只能在 45 ~ 50℃ 以下使用,不能满足对高温工业流体处理的需要.因此,开发可用于高温领域的反渗透和纳滤膜已经成为膜研究领域的热点之一^[2].界面缩聚法是目前最有效的制备复合反渗透和纳滤膜的方法之一,界面聚合反应的单体结构是影响复合膜的功能层结构、表面形貌和膜分离性能的重要因素,研究它们之间的关系对于根据分离要求优化复合膜性能具有重要意义^[3,4].本文以耐高温的杂萘联苯聚芳醚^[5~8]超滤膜为底膜,用间苯二胺(MPD)和哌嗪(PIP)的混合水溶液与均苯三甲酰氯(TMC)的正己烷溶液进行界面聚合反应,通过改变水溶液中两种二胺的比例,制备了一系列复合膜.研究了二胺单体组成与膜表层的结构、形貌和膜分离性能的关系,考察了复合膜的热稳定性.

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

无纺布支撑的杂萘联苯聚芳醚(PPEA)超滤膜,自制,对聚乙二醇(PEG)10000 的截留率为 95% 25℃,0.1 MPa 下的纯水通量约 $430 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.MPD、TMC 均用减压蒸馏法提纯,PIP、正己烷、PEG 等有机试剂,NaCl、 Na_2SO_4 等无机盐均为

市售分析纯.

Nicolet-20DXB 型红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;NS III a 原子力显微镜,美国 Di 公司;D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪,日本理学;高压板式膜评价仪(有效膜面积 40.7 cm^2),自制;DDS-11A 直流电导仪,上海雷磁仪器厂;HP8453 型分光光度计,惠普公司.

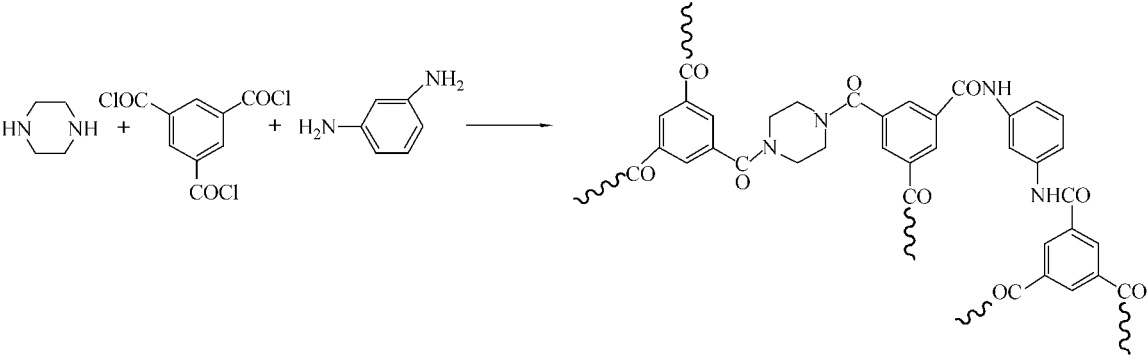
1.2 复合膜的制备

采用界面缩聚的方法^[3],将无纺布支撑的超滤底膜在 MPD 与 PIP 的混合水溶液中浸渍约 2 min,沥干,浸入 TMC 的正己烷溶液中约 1 min,在 80℃ 下热处理约 5 min,即得复合膜.将复合膜保存在去离子水中以备测试.界面聚合反应式如示意式 1 所示.

1.3 复合膜功能层聚合物的红外与 X 射线分析

将复合膜在真空烘箱中烘干,放入 DMAc 中把超滤支撑膜溶解,并用 DMAc 反复冲洗残余物,直到所得到的残余薄膜无色透明,最后用酒精冲洗、浸泡所得到的功能层薄膜碎片,以除去溶剂 DMAc,最后再把这些薄膜碎片在真空烘箱中烘干.利用 20DXB 型红外光谱仪,用反射法对复合膜功能层聚合物结构进行红外光谱的测定.利用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪进行广角衍射,分析复合膜功能层聚合物的聚集态.

* 2006-07-14 收稿,2006-10-12 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2003CB615700)、国家“863”资助项目(项目号 2003AA33G030)、辽宁省科技攻关项目(项目号 2003223003)资助;** 通讯联系人,E-mail: jian4616@dl.cn



Scheme 1 Interfacial polymerization of the ultra-thin top layers

1.4 膜表面形貌

将新制备的底膜及复合膜剪取直径为 1 cm 的圆片,置于室温无尘环境下自然晾干后,采用 NS III a 原子力显微镜(AFM),硅三四氮针尖,接触式模式测试超滤支撑膜及复合膜表面形貌,并用统计学方法计算了膜表面的立体结构参数^[9].

1.5 复合膜性能评价

复合膜性能评价采用高压板式膜测试仪,氮气瓶、压力表和搅拌器等组成的测试装置进行.将膜在室温 1.2 MPa 的压力下用去离子水预压 2 h,然后在 1.0 MPa(或给定压力)测试膜的通量和截留率.其中渗透通量 F 和纯水通量 PWF 可由 F (或 PWF) = $W/(A \cdot t)$ 算出,式中, A 为膜的有效透过面积(m^2), W 为水或溶液的透过量(L), t 为时间(h).截留率 $R = (1 - c_p/c_f) \times 100\%$,式中, c_p 为透过液浓度, c_f 为进料液浓度.用 DDS-11A 电导仪测定过滤前后盐水溶液的电导率,用 HP8453 型分光光度计测定 PEG 溶液分光值,然后根据公式分别计算截留率.

2 结果与讨论

2.1 复合膜功能层的化学结构和聚集态

分别利用红外光谱和 X 射线衍射研究了复合膜功能层聚合物的化学结构和聚集形态,结果分别如图 1 和图 2 所示.

聚酰胺红外谱图的最主要特征峰就是位于 1650 cm^{-1} 左右的聚酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 基的伸缩振动吸收峰(酰胺 I)和 1550 cm^{-1} 左右的聚酰胺中 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动的耦合振动吸收峰(酰胺 II).由图 1 可知,在 5 种复合膜的功能层聚合物的红外谱图的 1656 cm^{-1} 处都出现了酰胺 I 吸收峰;复合膜(a)的功能层红外谱图中未出现酰胺 II 特征峰,而复合膜(b)~(e)功能层红外谱图

的 1542 cm^{-1} 处都出现了酰胺 II 吸收峰,而且峰强度逐渐增加.

MPD 为伯胺,PIP 为仲胺,只有 MPD 与 TMC 反应生成的聚酰胺的酰胺基团才同时具有 $\text{C}-\text{N}$ 键和 $\text{N}-\text{H}$ 键,才可能出现酰胺 II 吸收峰.制备复合膜(a)的水相单体只有仲胺 PIP,所以红外谱图中没有酰胺 II 吸收峰出现.制备复合膜(b)、(c)、(d)、(e)的水相中 MPD 的比例逐渐提高,所生成的聚酰胺中 MPD-TMC 链节含量增加,聚酰胺分子链中 $\text{N}-\text{H}$ 含量增多,导致酰胺 II 吸收峰逐渐增强.

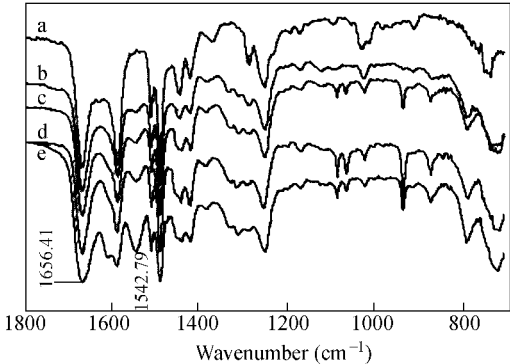


Fig. 1 FT-IR spectra of the active layer of the membranes
a) MPD/PIP 0/100; b) MPD/PIP 20/80; c) MPD/PIP 50/50;
d) MPD/PIP 80/20; e) MPD/PIP 100/0

由图 2 中曲线(e)可以看出,MPD/PIP 为 100/0 的聚酰胺的 X 射线衍射曲线在 2θ 为 24.3° 、 25.6° 和 28.3° 处出现尖峰,曲线(d)、(c)也在相同的位置出现尖峰,但峰强度依次降低;而曲线(a)、(b)则没有尖峰出现.广角 X 射线是表征大分子聚集态的重要手段,图 2 中峰形的变化表明水相中 MPD 与 PIP 的比例对所生成聚酰胺的聚集态具有较明显的影响.随着水相中 PIP 比例增加,聚酰胺分子的聚集态具有从部分结晶向完全无定形转变的趋势.

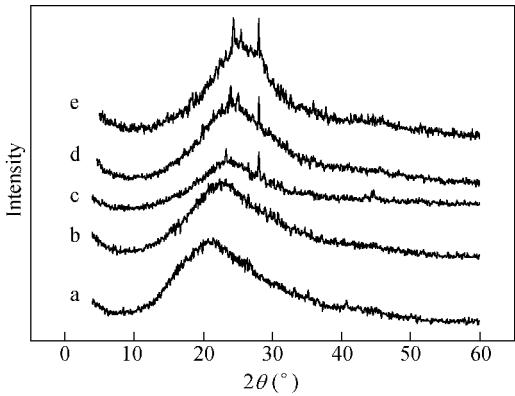


Fig. 2 WAXD patterns of the active layer of the membranes
a) MPD/PIP 0/100 ; b) MPD/PIP 20/80 ; c) MPD/PIP 50/50 ;
d) MPD/PIP 80/20 ; e) MPD/PIP 100/0

Hirose 等^[10]研究了复合膜功能层化学结构与膜性能的关系,用 Polygraf 软件模拟了 MPD 分别与 TMC 等 6 种酰氯分子进行界面反应生成的复

合膜功能层聚合物的分子结构.其研究表明,界面聚合生成的交联大分子网络的空间结构与参与反应单体的空间构型有关.MPD 与 TMC 反应生成的大分子网络具有较平整的空间结构形态,这有利于聚合物大分子的规整排列.PIP 分子为脂环族二胺,其六元环结构的最低能量状态、稳定空间构象为椅式结构,这种椅式结构的 PIP 分子代替平面型的 MPD 进入到聚合物主链,会破坏大分子的平整性,不利于聚合物分子的规整排列^[9,11].

2.2 膜表面形貌

图 3 为超滤底膜和复合膜表面的 AFM 照片.图中, X、Y 轴代表原子力显微镜扫描范围,每个刻度代表 2 μm, Z 轴代表相对高度,即样品的垂直视图.图中颜色的深浅亮度表示了膜表面纵向的轮廓.颜色深的点或区域表示膜孔或较低处,而颜色浅处表示较高点,这较真实地反映了膜表面形貌.

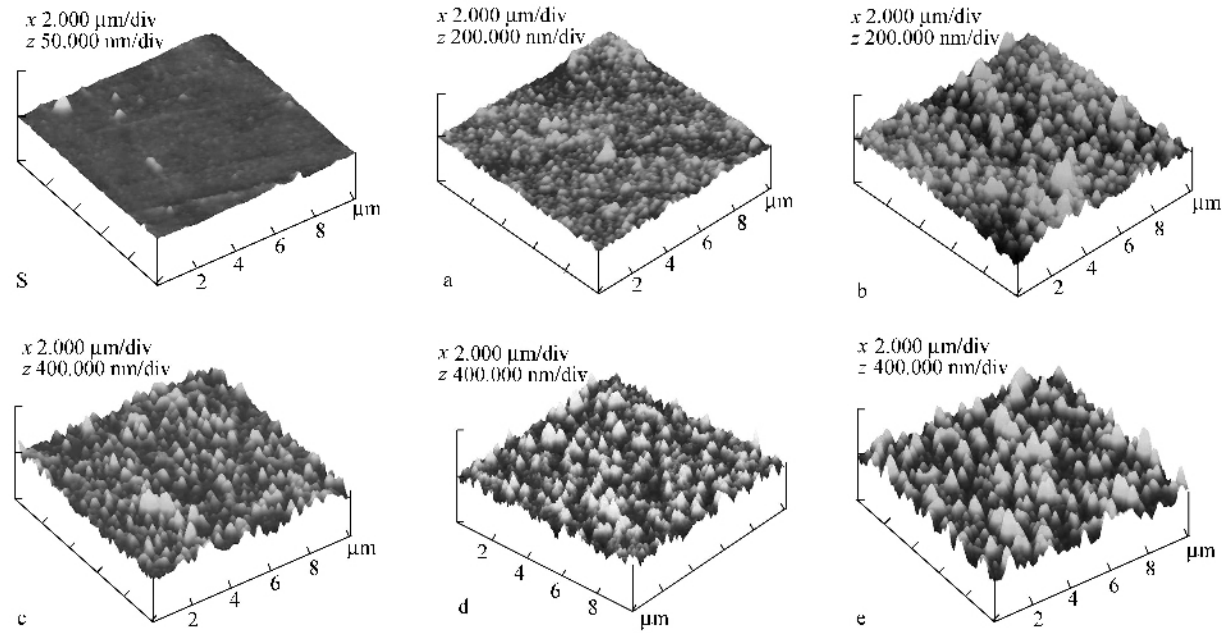


Fig. 3 AFM images of the surface morphologies of the composite membranes and the substrate
S) Ultrafiltration substrate ; a) MPD/PIP 0/100 ; b) MPD/PIP 20/80 ; c) MPD/PIP 50/50 ; d) MPD/PIP 80/20 ; e) MPD/PIP 100/0

由图可知,基膜表面照片以深色区域为主,膜面比较平坦,复合膜表面则出现明显的山峰状凸起,使膜面呈现出山峰、山谷交替出现且紧密排布的形貌.膜表面形态的变化也证明了复合层的生成.对比复合膜的 AFM 照片,可以发现,随着水相中 MPD 比例增加,膜表面的山峰状凸起高度增加,且凸起的直径也有增加的趋势.

参考文献[9],用统计法计算了表征膜表面立

体形貌和粗糙度的特性参数,膜面平均高度 Z_0 ,峰顶到谷底的最远距离 R_{p-v} ,平均粗糙度 R_{avg} ,均方根粗糙度 R_{rms} 等.结果如表 1 所示.

由表 1 可知,与超滤基膜相比,复合膜表面的高度(Z_0, R_{p-v})、平均粗糙度(R_{avg}, R_{rms})都明显上升,且随参加界面聚合反应的 MPD 单体比例增加而提高;复合膜的通量则逐渐降低.这与 Kim 等的报道^[12]中膜结构、性能的变化规律相符合,但膜

结构和性能的变化原因仍有待进一步研究.

Table 1 Surface average roughness of the substrate and the composite membranes

Membrane	MPD/PIP	R_{avg} (nm)	R_{ms} (nm)	Z_0 (nm)	R_{p-v} (nm)	PWF ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
S	—	3.0	4.0	15.1	20.1	—
a	0/100	17.8	25.4	65.7	127.4	167.2
b	20/80	24.1	30.5	91.4	139.0	85.4
c	50/50	35.1	45.0	124.2	185.6	47.3
d	80/20	58.0	73.7	223.3	309.3	21.5
e	100/0	71.9	96.2	242.6	344.5	15.0

2.3 复合膜对有机物的分离性能

在 1.0 MPa 下分别考察所制备的复合膜对不同分子量 PEG 的分离性能,实验结果如表 2 所示.

由表 2 可知,MPD 与 TMC 反应制备的复合膜(e),对分子量 200 以上的 PEG 的截留率均为

100%,但膜的通量较低;冰相单体中 PIP 含量增加,膜的通量明显上升,但膜对 PEG 的截留率降低;由 PIP 与 TMC 反应制得的复合膜(a),对 PEG1000 的截留率为 100%,对 PEG200 的截留率则仅为 60.2%,但膜的通量最高,在 25℃,1.0 MPa 压力下达到 $100 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 左右.

Table 2 Separation properties of the composite membranes for PEG aqueous solutions

Membrane	PEG-1000		PEG-600		PEG-400		PEG-200	
	$F(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	$R(\%)$	$F(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	$R(\%)$	$F(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	$R(\%)$	$F(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	$R(\%)$
a	87.5	100	94.6	93.2	100.5	80.7	107.8	60.2
b	43.5	100	47.2	98.5	50.0	88.6	52.5	76.5
c	15.4	100	18.5	100	21.2	95.5	23.6	85.5
d	7.3	100	9.0	100	9.9	100	10.5	99.0
e	4.6	100	5.4	100	6.2	100	6.5	100

Tested at 1.0 MPa,25℃,with $1000 mg \cdot L^{-1}$ PEG aqueous solutions

MPD 分子的稳定构象为平面型,水相单体中 MPD 含量较高时,容易得到较规整排列的大分子网络,分子间距较小,利于形成较小的表面孔,因此截留率较高,而通量较低.而 PIP 分子的稳定构象为椅式,使得生成的大分子具有较高的自由体积,分子间距可能较高,所得到的复合膜表面孔较大,因此通量较高而截留率较低.可以跟据实际的

分离要求,调节聚合反应中的单体组成,以制备具有不同分离能力的复合膜.

2.4 复合膜对无机盐的分离性能及热稳定性

在 1.0 MPa 的操作压力下,分别考察了 5 种复合膜在 25 ~ 80℃ 范围内对 NaCl 溶液的分离性能,结果分别如图 4,图 5 所示.

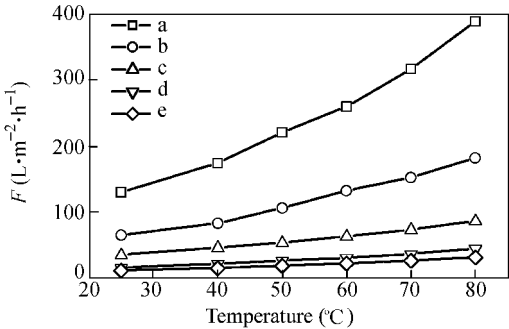


Fig. 4 Effect of operation temperature on the permeate flux of composite membranes
Tested at 1.0 MPa,with $2000 mg \cdot L^{-1}$ NaCl aqueous solution

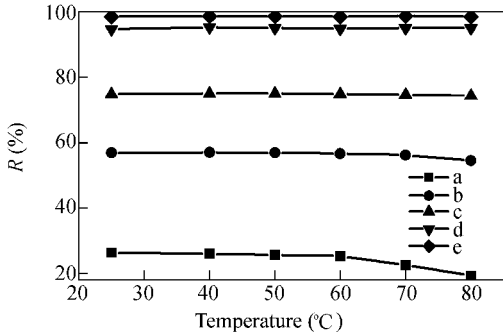


Fig. 5 Effect of operation temperature on the rejection of composite membranes
Tested at 1.0 MPa,with $2000 mg \cdot L^{-1}$ NaCl aqueous solution

首先,由图 4、5 可知,随着水相单体中 MPD/PIP 的比例由 100/0 降低到 0/100,所制备的膜在 1.0 MPa, 25℃时的通量由约 $12 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $130 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右,而膜对 NaCl 的截留率则由 99%降低到 26% 左右.平面型的 MPD 含量较高时,功能层聚合物分子链排列较紧密,利于形成较小的表面孔,所以 MPD 含量高(PIP 含量低)时制备的复合膜对无机盐的截留率较高而通量较低,二胺单体中椅式的 PIP 比例增加会导致功能层聚合物分子链间距的增加,膜表面孔变大,使膜通量提高而截留率降低.

另外,由图 4 还可看出,操作温度由 25℃提高到 80℃,复合膜的通量均提高了两倍以上.这可能是由于温度提高,溶液分子的运动速率增加,溶液粘度降低而使水分子扩散过膜的速率增加造

成的.而由图 5 可知,操作温度由 25℃提高到 80℃,复合膜(b)~(e)对 NaCl 的截留率无明显降低.膜(a)对 NaCl 的截留率在温度高于 60℃后仅略有降低.膜在较高温度下对无机盐的截留率基本保持稳定,初步说明其具有较好的热稳定性.

综上所述,通过间苯二胺(MPD)、哌嗪(PIP)与均苯三甲酰氯(TMC)的界面聚合反应,在 PPEA 超滤膜底膜上制备了复合膜.水相中 MPD 与 PIP 比例对所生成聚酰胺的聚集态具有较明显的影响,且 MPD 比例提高,复合膜表面粗糙度提高,膜的通量降低而截留率提高.复合膜具有良好的热稳定性,操作温度从 25℃提高到 80℃,复合膜的通量提高了两倍以上,而对 NaCl 的截留率保持稳定.

REFERENCES

- 1 Matsuura T. Desalination, 2001, 134: 47 ~ 54
- 2 Koros W J, Woods D G. J Membr Sci, 2001, 181: 157 ~ 166
- 3 Petersen R J. J Membr Sci, 1993, 83: 31 ~ 150
- 4 Roh I J, Park S Y, Kim J J, Kim C K. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1998, 36: 1821 ~ 1830
- 5 Jian X G, Cheng L. J Polym Sci Part A: Polym Chemistry, 1999, 37: 1565 ~ 1567
- 6 Zhu X, Jian X. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42: 2026 ~ 2030
- 7 Jian Xigao(蹇锡高), Chen Ping(陈平), Liao Gongxiong(廖功雄), Zhu Xuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Wang Jinyan(王锦艳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 469 ~ 475
- 8 Liu Cheng(刘程), Liu Pengtao(刘鹏涛), Wang Mingjing(王明晶), Liang Qizhen(梁启振), Wang Guoqing(王国庆), Jian Xigao(蹇锡高). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4): 547 ~ 578
- 9 Kwak S Y, Ihm D W. J Membr Sci, 1999, 158: 143 ~ 153
- 10 Hirose M, Minamizaki Y, Kamiyama Y. J Membr Sci, 1997, 123: 151 ~ 156
- 11 Wei Ju(魏菊), Zhang Shouhai(张守海), Wu Chunrui(武春瑞), Jian Xigao(蹇锡高). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (2): 298 ~ 302
- 12 Kim I C, Jegal J, Lee K H. J Polym Sci Part B: Polym Phys(高分子学报), 2002, 40: 2151 ~ 2163

SURFACE STRUCTURE OF POLYAMIDE LAYER AND ITS EFFECT ON COMPOSITE MEMBRANE PERFORMANCE

WU Chunrui, ZHANG Shouhai, YANG Fajie, JIAN Xigao

(Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology,

High-Performance Resin Engineering and Technology Research Center of Liaoning Province, Dalian 116012)

Abstract Thermal stable composite membranes were prepared through the interfacial polymerization of *m*-phenylene diamine (MPD), piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC) on poly(phthalazinone ether) ultrafiltration membrane. The effect of the proportion of PIP and MPD in aqueous phase on the chemical structure of the active layer polymer, surface morphology and separation properties of the composite membranes was studied. The results showed that the average roughness of the surface of the composite membranes increased from 17.8 nm to 71.9 nm, the rejection for NaCl solution increased from 26% to 99%, while the flux decreased from $130 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ to $12 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, as the proportion of the monomers MPD/PIP increased from 0/100 to 100/0. The flux of the membranes trebled as the operating temperature increased from 25°C to 80°C, while the rejection kept constant, which testified the good thermal stability of the membranes.

Key words Poly(phthalazinone ether), Interfacial polymerization, Composite membrane, Structure and property, Thermal stability