

凝固条件对 α -纤维素中空纤维膜结构和性能的影响*

李红剑¹ 李雄岩² 贺晓泉² 李雪梅² 曹义鸣^{1**} 袁 权¹

(¹中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023) (²南海西部石油勘察设计公司 湛江 524057)

摘 要 考察了芯液种类 [水、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)和二甲基亚砷(DMSO)],外凝固浴中 DMSO 浓度(0~60%)和外凝固浴温度(20~80℃)对纤维素中空纤维膜性能的影响,并采用扫描电镜对其结构进行了表征.结果表明,采用 DMSO 作为芯液,可以得到内皮层多孔的非对称结构膜.随着外凝固浴温度从 20 增大到 80℃,外皮层的厚度逐渐减小,膜的纯水通量增大了 2 倍左右,而牛血清蛋白(BSA)截留率为 60%左右,没有显著的变化.

关键词 纤维素,凝固条件,中空纤维膜,油水分离

纤维素是自然界最为丰富的天然高分子材料,纤维素及其衍生物作为膜材料在膜产业中起着举足轻重的作用.纤维素是 D-葡萄糖基构成的链状高分子化合物,每个葡萄糖基环均含 3 个羟基,具有优良的亲水性^[1~3]和耐酸碱性,适用于水处理领域.采用 NMMO 为溶剂来溶解纤维素的过程完全属于物理溶解,较好地保留了纤维素的天然特性.

Abe^[4,5]等采用 NMMO 工艺制备了纤维素血液透析平板膜,该膜具有较高的渗透通量和截留率.Zhang^[6,7]等制备了纤维素平板超滤膜,并系统地研究了制备条件对膜性能的影响.对于凝固条件对 α -纤维素中空纤维膜结构和性能的影响在国内外报道很少.

经实验证明^[8],纤维素中空纤维膜在处理油水乳液的过程中,油水通量衰减仅为 9.5%,膜抗污染性能强,而且通量极易恢复,表现出良好的应用前景,但由于膜的纯水通量较低,因此本文采用纤维素为膜材料,NMMO 为溶剂,采用浸入相转化法湿法纺制纤维素中空纤维膜,以提高通量为目的,通过改变芯液的配比制成了具有外皮层的非对称纤维素中空纤维膜,并考察了外凝固浴温度、组成对膜结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

纤维素,购自美国 Sigma 公司,聚合度(DP)约为 1000,其中 α -纤维素含量大于 99%,使用前均

在 80℃ 下干燥 24 h;NMMO,含水量 42%,淮安华泰化工有限公司生产,使用前经过真空升华去除水分,使其含水量达到 13.3%,即含有一个结晶水 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$;牛血清蛋白(BSA), $M_n = 6.7 \times 10^4$,北京奥博星生物技术责任有限公司生产.二甲基亚砷(DMSO),购自天津科密欧化学试剂开发中心,分析纯.

1.2 纤维素中空纤维膜的制备

在 95℃ 下,将干燥好的 α -纤维素加入到 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中,搅拌直到纤维素完全溶解后,置入铸膜液贮罐,在 95℃ 下抽真空脱泡 12 h 左右,制成纺丝用铸膜液.用 N_2 加压,铸膜液通过纺丝喷头,采用浸入相转化法形成中空纤维新生膜.芯液通过恒流泵加入.新生膜直接进入水浴,制得中空纤维超滤膜.膜经过 24 h 清水漂洗后,浸入 50% 的甘油水溶液中备用.具体的纺丝参数见表 1.

Table 1 Spinning parameters for cellulose hollow fiber membranes

Value	Parameters
Dope composition (wt%)	Cellulose/NMMO·H ₂ O (8/92)
Dope flow rate (m·min ⁻¹)	0.65
External coagulant	Tap water,DMSO(0~60%)
Internal coagulant	H ₂ O,45% NMMO,DMSO
External coagulant temperature(℃)	20,40,60,80
Internal coagulant flow rate (cm ³ ·min ⁻¹)	0.8
Air gap distance (cm)	0
Dope temperature (℃)	90
Spinneret temperature (℃)	90
Spinneret parameters (mm)	i. d.,0.7 o. d.,1.4
Ratio of take-up rate to dope extrusion rate	1

o. d., outer diameter; i. d., inner diameter

1.3 纤维素中空纤维膜性能表征

1.3.1 纯水通量 J 测定 将 8 根外径 1.5 mm、内径 0.7 mm、长度为 15 cm 的纤维素中空纤维膜装入内径 8 mm 的透明塑料管中,用环氧树脂封端,做成膜组件,有效膜面积为 $5.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. 用恒流泵将去离子水打进膜组件管程,采用错流过滤方式. 在 0.2 MPa 下预压 0.5 h 后,在 20℃、0.1 MPa 条件下测定膜的纯水通量 J ,其计算公式为:

$$J = \frac{V}{At} = \frac{V}{N\pi d_o L \times t} (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (1)$$

V 为纯水体积 (L); A 为膜面积 (m^2); t 为时间 (h); N 为膜的数量; d_o 为膜的外径 (m); L 为膜的长度 (m).

1.3.2 截留率 R 的测定 用 0.03% 的 NaOH 溶液配制一定浓度的牛血清白蛋白液,经过纤维素膜过滤,用 UV7500 紫外-分光光度计分别对原料液和渗透液的吸光度值进行测定,其计算公式为:

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

c_p 和 c_f 分别是渗透液和料液的浓度.

1.4 纤维素中空纤维超滤膜结构表征

膜的微观结构用 Philips 公司的 XL-30 型扫描电镜表征. 将待测膜样品放入液氮中冷冻 2 min, 然后沿截面小心折断,再用溶剂置换法进行干燥制成样品. 样品在真空环境下进行喷金处理后,涂上导电胶固定在电镜样品台上,观察并拍摄膜形态.

2 结果与讨论

2.1 芯液组成对中空纤维膜结构和性能的影响

新生态纤维经过很短空气间隙或直接进入凝固浴,控制芯液组成使中空纤维膜内表面凝固极慢或基本不发生凝固,使内表面形成大孔结构来制备外皮层中空纤维膜. 这种方法通常采用高聚物的溶剂或者溶剂的水溶液作为芯液来控制纤维膜内表面的凝固. 纤维素的溶剂 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在常温下为固体,使用起来很不方便,而 DMSO 为纤维素极强的溶胀剂^[9],所以本实验考察了水,45% NMMO 水溶液, DMSO 为芯液来考察中空纤维膜内表面结构的变化.

从图 1(a)可以看出以 DMSO 为芯液得到膜的内表面为多孔疏松结构,这是因为 DMSO 是纤维素极强的溶胀剂,膜的内皮层基本上不发生凝固或者凝固极为缓慢,而初生态纤维刚出喷丝头就

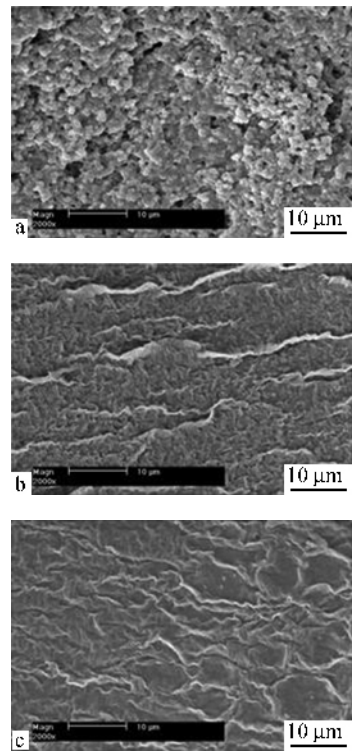


Fig. 1 The SEM micrographs of inner surfaces of cellulose hollow fiber ultrafiltration membrane (CHFUM) coagulated in various bore fluids

a) DMSO ; b) 45% NMMO ; c) H_2O

进入外凝固浴,由于外凝固浴是水,水为纤维素强的凝固浴,外皮层立刻发生凝固,凝固由外表皮逐渐向内表皮扩散,因此膜的内表皮形成多孔结构. 而以水、45% NMMO 水溶液为芯液,则内表皮发生了凝固,因此得到的内皮层为致密结构(如图 1b,c). 采用水、45% NMMO 水溶液为芯液,膜的纯水通量分别为 5 和 $6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,而采用 DMSO 为芯液,膜的纯水通量为 $10 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,因此可以采用 DMSO 为芯液来制备具有外皮层的纤维素中空纤维膜.

2.2 外凝固浴组成对中空纤维膜结构和性能的影响

本实验采用 DMSO 为芯液,不同浓度 (0%、25%、50%、60%) DMSO 水溶液为外凝固浴来考察膜断面和外皮层结构的变化.

从图 2 可以看出膜的断面结构有了比较明显的变化,从有明显指状孔结构支撑层变成了典型的海绵状结构支撑层,从图 3 可以看出随着 DMSO 浓度的增加,膜的外皮层越来越疏松,当 DMSO 浓度为 60% 时,膜的外表皮成为多孔结构. 但由于膜的内外凝固浴均采用较弱的凝固浴,膜

的成膜性能较差,容易断裂,不能制成有效的膜组件来表征膜的性能. 因此在后续实验中仍然采用

廉价的水作为外凝固浴来考察凝固浴温度对膜结构和性能的影响.

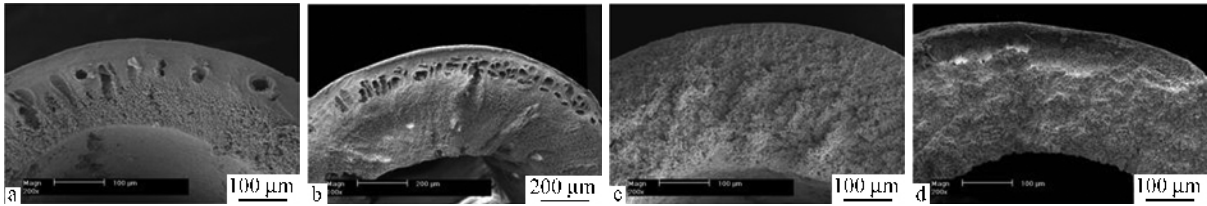


Fig. 2 The SEM micrographs of cross sections of CHFUM coagulated in various DMSO aqueous solutions at 20℃
a) 0% DMSO ;b) 25% DMSO ;c) 50% DMSO ;d) 60% DMSO

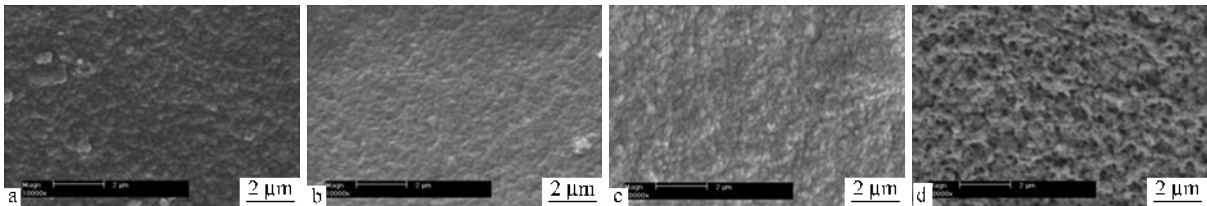


Fig. 3 The SEM micrographs of outer surfaces of CHFUM coagulated in various DMSO aqueous solutions at 20℃
a) 0% DMSO ;b) 25% DMSO ;c) 50% DMSO ;d) 60% DMSO

2.3 外凝固浴温度对中空纤维膜结构和性能的影响

度水(20℃、40℃、60℃、80℃)为外凝固浴时膜断面、断面外侧、内表皮、断面内侧、外表皮结构的变化.

图 4 ~ 图 8 分别为采用 DMSO 为芯液,不同温

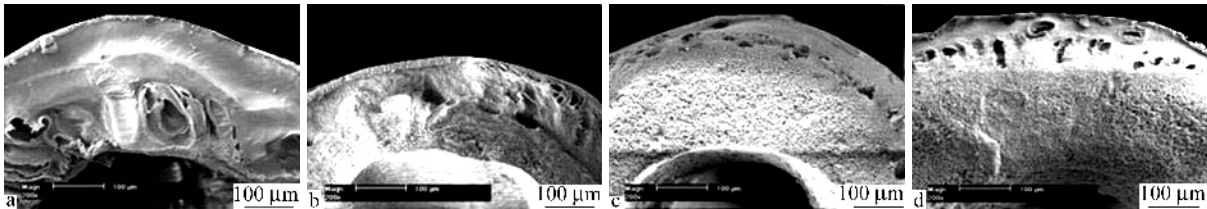


Fig. 4 The SEM micrographs of cross sections of CHFUM coagulated with varying external coagulant temperatures
a) 20℃ ;b) 40℃ ;c) 60℃ ;d) 80℃

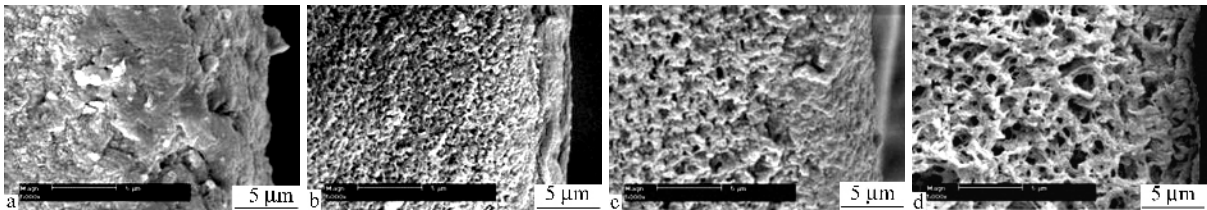


Fig. 5 The SEM micrographs of outer edges of CHFUM coagulated with varying external coagulant temperatures
a) 20℃ ;b) 40℃ ;c) 60℃ ;d) 80℃

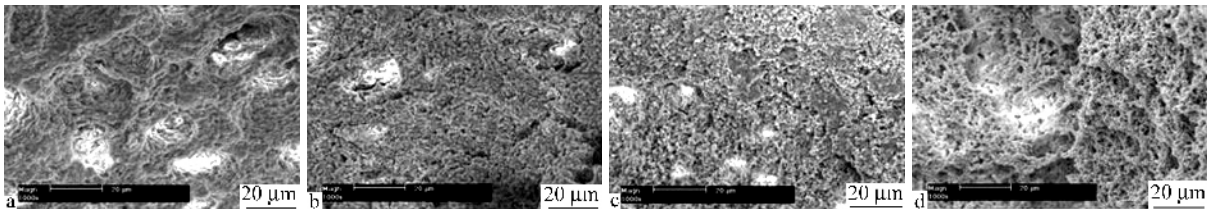


Fig. 6 The SEM micrographs of inner surfaces of CHFUM coagulated with varying external coagulant temperatures
a) 20℃ ;b) 40℃ ;c) 60℃ ;d) 80℃

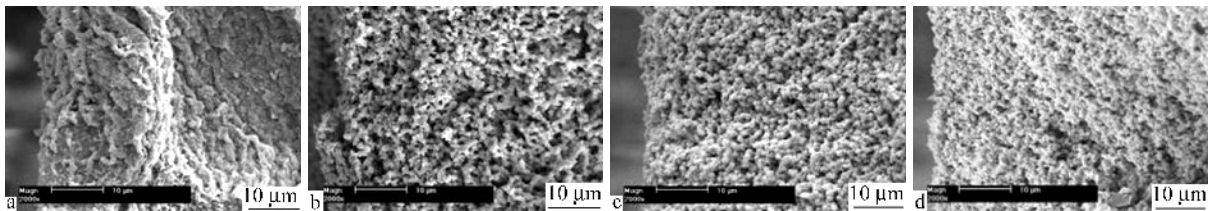


Fig. 7 The SEM micrographs of inner edges of CHFUM coagulated with varying external coagulant temperatures
a) 20℃ ; b) 40℃ ; c) 60℃ ; d) 80℃

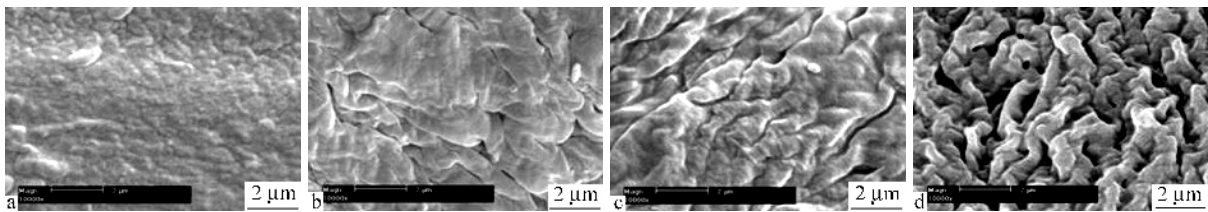


Fig. 8 The SEM micrographs of outer surfaces of CHFUM coagulated with varying external coagulant temperatures
a) 20℃ ; b) 40℃ ; c) 60℃ ; d) 80℃

从图 5 可以看出随着凝固浴温度的提高,外皮层的厚度逐渐减薄.从图 6、图 7 可以看出,由于采用 DMSO 为芯液,膜的内表皮为多孔状结构.而从图8可以看出随着外凝固浴温度的提高,膜

的外皮层逐渐粗糙.这是因为随着外凝固浴温度的提高,增大了溶剂非溶剂的交换速度,导致相分离速度增大.图 9 为膜的纯水通量和 BSA 截留率随外凝固浴温度变化而变化的数据图.从图 9 可以看出,随着外凝固浴温度的升高,膜的纯水通量从 $6\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 增大到 $19\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,而 BSA 截留率没有显著的变化.

纤维素中空纤维膜抗油污染性能强,对油水分离具有良好的应用前景.目前关键是提高膜的水通量.综上所述,通过改变芯液组成、外凝固浴组成和温度,可以有效地改变膜结构,制备出非对称结构中空纤维膜,可以在截留率基本不变的情况下改善了膜的渗透性能,使水通量得到了显著^[8]的提高,在 $8\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 的基础上提高到了 $19\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

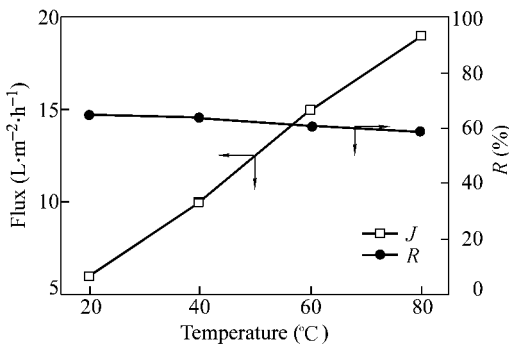


Fig. 9 The effect of external coagulant temperatures on the flux and rejection of membrane

REFERENCES

1 Jie Xingming(介兴明),Liu Jianhui(刘健辉),Cao Yiming(曹义鸣),Yuan Quan(袁权). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(5) 704 ~ 708

2 Li X F,Ding E Y,Li G K. Chinese J Polym Sci,2001,19(3) 291 ~ 296

3 Li Xin(李欣),Li Zhaoxing(李朝兴),He Binglin(何炳林). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),1998,19(6) 994 ~ 999

4 Abe Y,Mochizuki A. J Appl Polym Sci,2003,89 333 ~ 339

5 Abe Y,Mochizuki A. J Appl Polym Sci,2002,84 2302 ~ 2307

6 Zhang Y P,Shao H L,Wu C X,Hu X C. Macromol Biosci,2001,1 141 ~ 148

7 Zhang Yaopeng(张耀鹏),Shao Huili(绍惠丽),Shen Xinyuan(沈新元),Hu Xuechao(胡学超),Mem Sci and Tech(膜科学与技术),2002,22 (4) 13 ~ 20

8 Li Hongjian(李红剑),Cao Yiming(曹义鸣),Yang Linsong(杨林松),Yuan Quan(袁权). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2005,26(10) 1890 ~ 1895

9 Xiao Changfa(肖长发). J Cellul Sci and Tech(纤维素科学与技术),1994,2(3-4) 66 ~ 71

EFFECT OF COAGULATION CONDITIONS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF α -CELLULOSE HOLLOW FIBER MEMBRANES

LI Hongjian¹, LI Xiongyan², HE Xiaoquan², LI Xuemei², CAO Yiming¹, YUAN Quan¹

(¹ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

(² Nanhai West Oil Survey & Design Company, Zhanjiang 524057)

Abstract Different types of bore fluids were tested and dimethyl sulfoxide (DMSO) was selected as the optimal bore fluid to eliminate the inner skin. Various concentrations of DMSO in the outside coagulation bath (0 ~ 60%) and different coagulation temperature (20 ~ 80°C) were used for investigation. The structure of the hollow fiber was examined using scanning electron microscopy (SEM). Thickness of the outer skin decreased with increasing the coagulation temperature. As a result, the membrane flux was enhanced by 2 times as the temperature was increased, while the retention for bovine serum albumin (BSA) and pore size of the membrane did not change significantly.

Key words Cellulose, Coagulation conditions, Hollow fiber membrane, Oil-water separation