

单体结构对聚酰胺类复合膜分离性能的影响*

魏 菊^{1,2} 张守海¹ 武春瑞¹ 蹇锡高^{1**}

(¹大连理工大学高分子材料系 大连 116012) (²大连轻工业学院 大连 116034)

摘 要 采用间苯二甲酰氯、均苯三甲酰氯、均苯四甲酰氯分别与间苯二胺、乙二胺、哌嗪在耐高温杂联苯聚醚砜酮(PPEsk)超滤膜表面进行界面聚合,制备了 7 种具有不同功能层结构的新型超薄复合膜.采用红外、X 射线衍射、原子力显微镜等测试手段对复合膜结构进行表征,测试了 7 种复合膜对 0.2% 的 Na₂SO₄ 水溶液, 0.2% NaCl 水溶液的分离性能,分析了单体结构与复合膜分离性能的关系.

关键词 界面聚合,复合膜,纳滤膜,反渗透膜,PPEsk

目前纳滤及反渗透技术正在医药卫生、食品、污水处理等领域得到越来越广泛的应用^[1].纳滤和反渗透膜都属于比较致密的压力驱动液体分离膜,纳滤膜从反渗透膜衍化而来,分离性能介于反渗透膜与超滤膜之间,孔径范围在纳米级,反渗透膜的孔径则在 1 nm 以下.由于复合膜分离层与支撑层可以分别进行性能优化,从而得到最佳的分离性能,所以纳滤及反渗透膜普遍采用复合结构.界面聚合是制备超薄复合膜分离层十分有效的方法.该方法依据 Morgan 界面聚合原理,使反应物在互不相溶的两相界面处发生聚合成膜^[2].由于界面聚合工艺的特殊性,使所制备的复合膜分离层通过物理作用牢固地粘附在支撑层聚合物表面,在复合膜的整个使用周期中都不会脱落.界面聚合采用的单体结构对所制备的复合膜分离性能有着至关重要的影响^[3].探究其间的关系对于根据分离体系设计优化复合膜性能具有重要意义.另一方面,支撑层材料对复合膜分离性能也有重要影响.含杂联苯结构的聚醚砜酮超滤膜具有水通量高,热稳定性好的特点^[4],将其应用于超薄复合膜的支撑层,可提高复合膜的工作温度,扩大其应用范围.

本文以含杂联苯结构的耐高温聚醚砜酮 PPEsk 超滤膜为基膜,采用六种具有代表性的单体,分别进行界面聚合,制备了 7 种具有不同功能层结构的复合膜,采用红外、原子力显微镜、X-射线衍射等手段对复合膜结构进行研究,测试了复合膜的分离性能,分析了界面聚合单体结构对复

合膜分离性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂及基膜

均苯四甲酰氯(BTTC)(由正己烷重结晶),均苯三甲酰氯(TMC),沸程 161℃ ~ 164℃ (0.67 kPa),以上药品为自制.间苯二甲酰氯(IPC),沸程 155℃ ~ 157℃ (0.67 kPa),间苯二胺(MPDA),沸程 141℃ ~ 143℃ (0.67 kPa),乙二胺(DMDA),哌嗪(PIP),正己烷,硫酸钠,氯化钠,以上药品均为市售 AR 级.PPEsk 基膜自制,对 PEG 10000 的截留率为 62%,纯水通量为 215 L/(m²·h).

1.2 复合膜的制备

将 PPEsk 基膜,剪成 12 cm × 12 cm 大小的试样,清洗后浸泡在蒸馏水中 24 h,取出,在二胺溶液中浸渍 2 min,沥干,浸入酰氯的正己烷溶液反应 30 s,85℃ 烘焙 3 min.浸泡在 0.2% 的亚硫酸氢钠溶液中以备测试.界面聚合法制备复合膜所用单体如表 1 所示,单体结构如图 1 所示.

Table 1 Composite membrane type

Membrane number	Monomers used for preparing the function layer	
	Chloride	Diamine
CM1	TMC	MPDA
CM2	TMC	DMDA
CM3	TMC	PIP
CM4	BTTC	MPDA
CM5	BTTC	DMDA
CM6	BTTC	PIP
CM7	IPC	MPDA

* 2004-11-12 收稿,2005-02-20 修稿;国家“863”计划项目(项目号 2003AA33G030),国家“973”基础研究计划项目(项目号 2003CB615700)资助; ** 通讯联系人, E-mail: jian4616@dl.cn

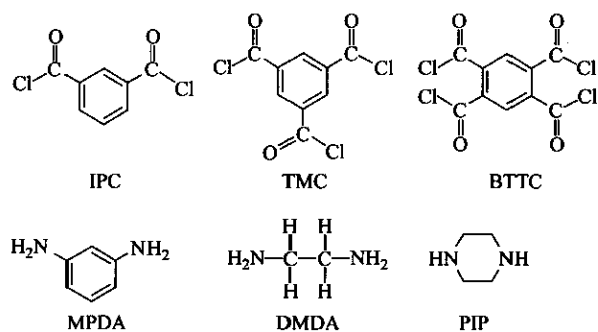


Fig. 1 Chemical structure of monomers used for interfacial polymerization

1.3 复合膜的结构表征及性能测试

1.3.1 复合膜表面红外谱图表征 采用 FT-IR EXUS 红外谱图仪 OMNIC 采样方法对复合膜进行测试. 6 种复合膜及底膜的表面反射红外谱如图 2 所示.

1.3.2 复合膜功能层聚合物 X 射线衍射 采用与制备复合膜相同的单体浓度及反应条件在二胺水溶液表面进行界面聚合, 制备了聚均苯三甲酰间苯二胺、聚均苯三甲酰乙二胺及聚均苯三甲酰哌嗪 3 种聚合物, 采用 D/MAX 2400 X 射线衍射仪分析 3 种聚合物的超分子结构, 结果如图 3 所示.

1.3.3 复合膜原子力显微镜表征 将复合膜逐级脱水后自然风干, 采用 NanoScope III a 原子力显微镜, 硅三四氮针尖, 接触式模式测试底膜及复合膜表面形态结构, 结果如图 4 所示.

1.3.4 复合膜分离性能测试 用静态杯式膜性能评价仪(自制, 有效膜面积为 38 cm^2) 在操作压力为 1.2 MPa , 溶液温度为 20°C 的条件下测试复合膜对 2 g/L 的 NaCl 及 Na_2SO_4 水溶液的脱盐性能, 结果见表 2.

脱盐率 R 按下式计算:

$$R = (c_0 - c_1) / c_0 \times 100\%$$

R 为脱盐率; c_0 为原液浓度; c_1 为渗透液浓度.

2 结果与讨论

2.1 复合膜红外谱图表征

红外谱图是研究复合膜的一种有效方法, 利用复合膜表面的反射红外谱图结合用于化学分析的电子能谱技术, 可以分析出功能层聚合物的化学组成^[5]; 对比待测复合膜和厚度已知的功能层聚合物膜的特征吸收峰(聚酰胺复合膜是指

$\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰)吸收系数的差值可以计算出复合膜功能层厚度^[5]. 据 Rao 的研究^[6], 当界面聚合功能层厚度在 100 nm 到 300 nm 范围时, 功能层表面的反射红外谱可同时出现基膜和功能层聚合物的特征吸收峰. 功能层太薄, 功能层聚合物特征官能团不出现吸收峰. 功能层太厚, 基膜聚合物特征官能团不出现吸收峰. 图 2 是 $\text{CM1} \sim \text{CM6}$ 的表面反射红外谱图.

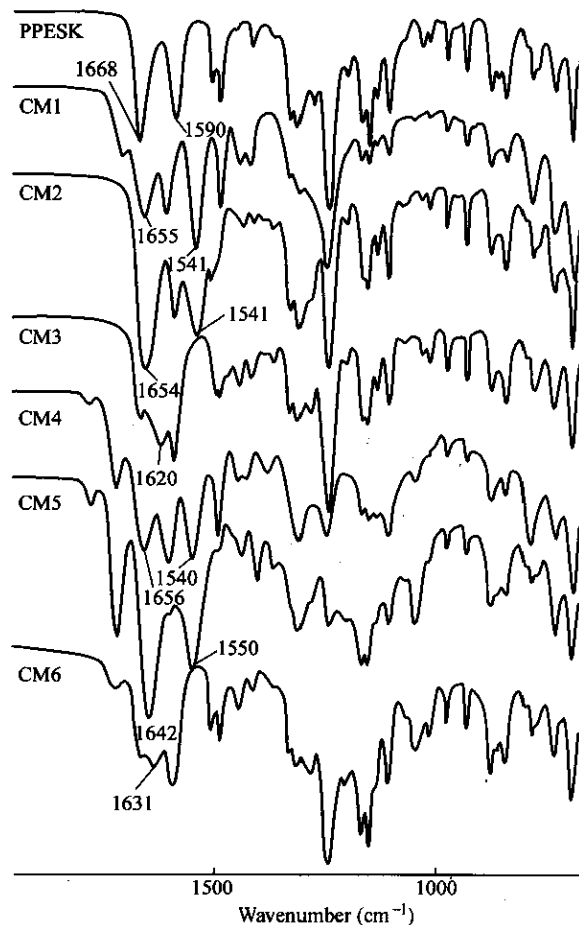


Fig. 2 IR spectra of the composite membranes

由图 2 可见, $\text{CM1} \sim \text{CM6}$ 复合膜表面反射红外谱图在 $700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 的指纹区与 PPESK 基膜的吸收峰位置基本一致, 而在 $1200 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ 的特征区, 基膜的某些特征吸收峰消失, 并出现了很强的功能层聚合物特征吸收峰. 由间苯二胺、乙二胺分别与均苯三甲酰氯、均苯四甲酰氯界面聚合制备的 CM1 、 CM2 、 CM4 、 CM5 表面反射红外谱图均出现了很强的酰胺 I ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动吸收峰 ($1642 \sim 1655 \text{ cm}^{-1}$) 和酰胺 II ($\text{N}-\text{H}$) 变形振动吸收峰 ($1541 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$). 由哌嗪与均苯三甲酰氯、均苯四甲酰氯界面聚合制备的 CM3 、 CM6 由于

功能层聚合物为特殊的叔酰胺, 酰胺 I 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰分别出现在 1620 cm^{-1} 和 1631 cm^{-1} 处. 由于不存在酰胺的 $\text{N}-\text{H}$ 键, 所以在 1541 cm^{-1} 附近没有出现 $\text{N}-\text{H}$ 键变形振动吸收峰.

CM1 ~ CM6 的红外谱图表明界面聚合后 PPESK 基膜表面成功地复合了一层厚度适宜的聚酰胺功能层聚合物.

2.2 复合膜功能层聚合物 X 射线衍射

由图 3 可见, 均苯三甲酰氯与 3 种二胺聚合所形成的 3 种聚合物具有不同的衍射峰图形, 分析 3 种聚合物的 X 射线图可得到 3 种聚合物的平均分子间距, 聚均苯三甲酰间苯二胺为 0.40 nm , 聚均苯三甲酰乙二胺为 0.42 nm , 聚均苯三甲酰哌嗪为 0.47 nm .

聚均苯三甲酰间苯二胺的 X 射线衍射弥散峰在 2 倍衍射角为 $22.8, 25.7, 32.0$ 等处存在等同周期分别为 $3.9\text{ nm}, 3.5\text{ nm}, 2.8\text{ nm}$ 的尖峰, 证明聚合物具有局部的结晶性. 聚均苯三甲酰乙二胺及聚均苯三甲酰哌嗪的 X 射线衍射弥散峰无尖峰, 证明其为完全无定形聚合物.

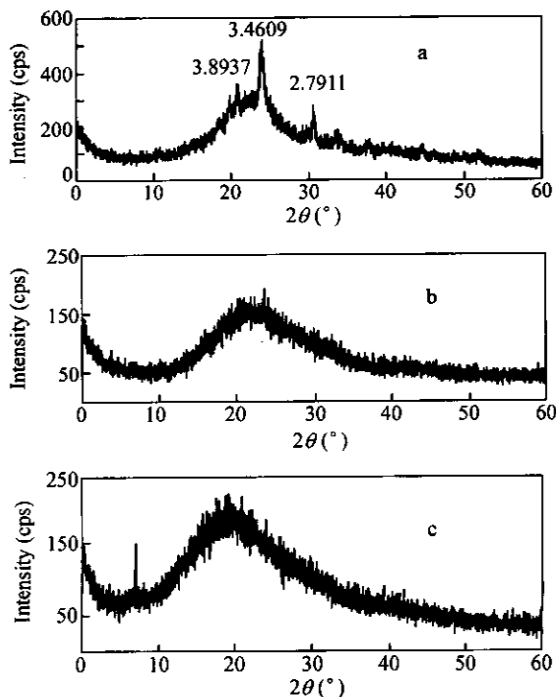


Fig. 3 X-ray diffraction of the function layer polymer

a) TMC + MPDA; b) TMC + DMDA; c) TMC + PIP

2.3 复合膜原子力显微镜表征

由图 4 可见, 经过界面聚合, 均苯三甲酰氯与间苯二胺在 PPESK 超滤膜表面生成了一层具有山峰状起伏的超薄功能层. 经过表面粗糙度分析, 得到复合膜表面平均粗糙度 R_a 为 30.047 nm , 基

膜表面平均粗糙度 R_a 为 2.749 nm . 说明界面聚合所制备的复合膜表面粗糙度远大于基膜表面粗糙度.

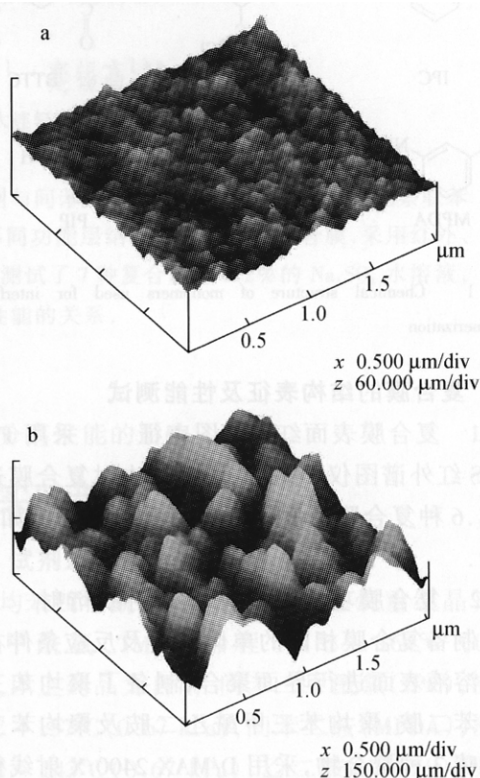


Fig. 4 Contact atomic force microscopy images of composite membranes in air

a) PPESK support membrane; b) CM1 membrane

2.4 界面聚合单体结构与复合膜性能的关系

由于复合膜的应用范围十分广泛, 因此复合膜的制备应针对不同的分离体系进行分子水平的结构设计, 才能获得最佳的分离性能. 界面聚合制备的复合膜分离性能主要由功能层结构决定, 而功能层的结构又与单体结构及其官能团反应活性密切相关. 研究单体结构、功能层结构、复合膜分离性能之间的关系对于根据分离体系设计优化复合膜性能具有重要意义.

本次实验设计选取了二官能度、三官能度、四官能度芳香酰氯分别与芳香族、脂肪族、脂环族二胺进行界面聚合反应, 通过反复实验筛选了最优的制膜工艺条件, 然后在最优工艺条件下制备具有不同功能层结构的复合膜. 通过测试复合膜分离性能的差异来研究单体结构对复合膜分离性能的影响.

界面聚合所制备的纳滤及反渗透膜具有较为致密的分离层结构, 起分离作用的膜孔实际上就

是聚合物在成形时由于大分子链的随机排列而形成的自由体积^[7]. 由于现有的测试手段难以直接观察到其膜孔结构, 所以对不同溶质分离性能测试及计算机分子结构模拟就成为目前研究功能层结构的主要手段^[7].

在相同的测试条件下, 纳滤及反渗透膜对盐离子的截留率高低取决于位阻效应和电荷效应, 本文所制备的七种复合膜具有相近的电荷密度, 其脱盐率的差异主要取决于位阻效应. SO_4^{2-} 离子水合半径为 0.38 nm, 而 Cl^- 离子水合半径为 0.33 nm^[8], 采用离子半径差异较大的 NaCl 和 Na_2SO_4 水溶液共同表征复合膜的分离性能可以更好地反映出功能层聚合物大分子的结构信息.

首先对比不同酰氯单体与间苯二胺反应所制备的复合膜性能. 由表 2 可见, 均苯三甲酰氯、均苯四甲酰氯、间苯二甲酰氯分别与间苯二胺界面聚合所制备的 CM1、CM4、CM7 复合膜分别对 0.2% NaCl 溶液具有 98%、82%、11% 的脱除率, 对 0.2% Na_2SO_4 水溶液具有 98%、97.8%、33% 的脱除率. 纯水通量分别为 10.4、17.8、118 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 对比乙二胺及哌嗪分别与均苯三甲酰氯、均苯四甲酰氯界面聚合制备的 CM2、CM5 及 CM3、CM6, 其分离性能具有相同的规律.

Table 2 Separation properties of various composite membranes

Membrane number	Salt retention percentage (%)		Flux of pure water ($\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)
	0.2% Na_2SO_4	0.2% NaCl	
CM1	98	98	10.4
CM2	96	92	8.7
CM3	96	32	48.5
CM4	97.8	82	17.8
CM5	93	31	14.7
CM6	92	30	56.3
CM7	33	11	118

Testing condition: 1.2 MPa operation pressure, 20℃ solution temperature

间苯二甲酰氯与间苯二胺界面聚合只能生成线性结构的聚合物. 而 Koo 等的研究则表明在均苯三甲酰氯与间苯二胺聚合生成的膜中, 有 72% 的聚合物处于交联状态, 28% 处于游离状态^[9]. CM7 膜与 CM1 膜分离性能的显著差异表明功能层聚合物的交联结构使复合膜脱盐率增大, 纯水通量下降. 由 CM4 的脱盐率远大于 CM7 而略小于 CM1 推测, 均苯四甲酰氯与间苯二胺反应生成的

功能层聚合物具有一定的交联度, 但交联密度应小于 CM1. 这可解释为均苯三甲酰氯的三个酰氯基在苯环上相互呈间位关系, 在聚合反应过程中, 一个酰氯基与氨基缩合后, 对其它两个酰氯基的反应活性影响较小. 因此聚合物大分子之间可形成较多的交联, 而均苯四甲酰氯每对酰氯基在苯环上呈邻位结构. 当一个酰氯基与氨基缩合后, 其邻位的酰氯基受到较大影响, 聚合物大分子之间的交联度较低.

酰氯单体的对比结果表明, 有利于增大功能层聚合物大分子交联度的单体, 所制备的复合膜对盐离子的脱除能力较高, 纯水通量较小.

其次对比不同二胺单体与均苯三甲酰氯反应所制备的复合膜性能. 如表 2 所示, 间苯二胺、乙二胺、哌嗪分别与均苯三甲酰氯界面聚合所制备的复合膜 CM1、CM2、CM3 对 0.2% NaCl 水溶液具有 98%、92%、32% 的脱盐率, 对 0.2% Na_2SO_4 水溶液具有 98%、96%、96% 的截留率, 纯水通量分别为 10.4、8.5、48.5 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 3 种二胺分别与均苯四甲酰氯反应制备的复合膜 CM4、CM5、CM6 分离性能具有相同的规律.

Hirose 等曾采用 Polygraf 软件对几种不同的酰氯与间苯二胺反应所生成的聚合物膜分子结构进行了模拟, 结果表明, 交联大分子网络的空间结构与酰氯分子的空间构型有关.

聚均苯三甲酰间苯二胺大分子网络具有比较平整的空间结构形态^[10]. 这有利于功能层聚合物大分子的规整排列, 与其界面聚合产物具有局部结晶的实验结果是相吻合的.

乙二胺属于脂肪族二胺, 分子链较短, 而脂肪链段的引入会使聚合物大分子主链柔曲性增加. 哌嗪单体属于脂环族二胺, 其六元环在空间的较稳定构象为椅式结构, 这两种二胺单体与均苯三甲酰氯聚合不能形成具有平整结构的大分子网络, 聚合物大分子无法紧密排列, 聚合物内部应具有较大的自由体积. 由 X 射线衍射结果计算出的三种聚合物平均分子间距与以上的分析结果是一致的.

二胺单体的对比结果表明, 有利于功能层聚合物大分子紧密排列的单体, 所制备的复合膜对盐离子的脱除率较高, 纯水通量较低.

REFERENCES

1. Ritchie S M C, Bhattacharyya D. *J Hazardous Materials*, 2002, 92: 21 ~ 32
2. Cadotte J E. US Patent, B01D, 4277344. 1981-07-07
3. Kim C K, Kim J H, Roh I J, Kim J J. *J membr Sci*, 2000, 165: 189 ~ 199
4. 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
5. Bartels C R. *J Membr Sci*, 1989, 45: 225 ~ 245
6. Rao A P, Joshi S V, Trivedi J J, Devmurari C V, Shah V J. *J Membr Sci*, 2003, 211: 13 ~ 24
7. Košutić K, Kaštelan L, Kunst B. *J Membr Sci*, 2000, 168: 101 ~ 108
8. Schaep J, Bruggen B V, Vandecasteele C, Wilms D. *Separation Purification Technol*, 1998, 14: 155 ~ 162
9. Koo J Y, Peterson R J, Cadotte J E. *ACS Polym Prepr*, 1986, 27(2): 391 ~ 392
10. Hirose M, Minamizaki Y, Kamiyama Y. *J Membr Sci*, 1997, 123: 151 ~ 156

RELATIONSHIP BETWEEN INTERFACIAL POLYMERIZATION MONOMER STRUCTURE AND SEPARATION PROPERTIES OF PPESK BASED COMPOSITE MEMBRANES

WEI Ju^{1,2}, ZHANG Shouhai¹, WU Chunrui¹, JIAN Xigao¹

(¹ Department of Polymer Material, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

(² Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034)

Abstract Isophthaloyl chloride (IPC), 1, 3, 5-benzenetricarbonyl chloride (TMC), and 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic tetrachloride (BTTC) were used to polymerize with 1, 3-benzenediamine (MPDA), 1, 2-dimethylenediamine (DMDA) and piperazine (PIP) respectively on the surface of thermal stable copolymer poly(phthalazinone ether sulfone ketone) membranes. The components and characteristics of the composite membranes including their IR spectra, morphology, polymer crystallinity of the active layers and permeation properties, were carefully studied with various analytical methods such as infrared (IR) spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction and permeation testing. Results indicated that when MPDA was used as the diamine monomer, the NaCl salt rejection of the composite membranes increased and the flux decreased with the increasing of the crosslink degree of the active layer. When TMC was used as the chloride monomer, the same tendency was exhibited with the increasing of the tight degree that molecules of the active layers were packed. Thus, according to the special separation system, the molecular structure of the function layer can be designed to acquire the best separation properties.

Key words Interfacial polymerization, Composite membrane, Nanofiltration, Reverse osmosis, Poly(phthalazinone ether sulfone ketone)