

·研究简报·

超支化聚酯低压纳滤膜的制备与表征^{*}

俞景珍 徐又一 朱利平^{**} 魏秀珍 朱宝库

(浙江大学高分子科学研究所 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 通过超支化聚酯(HPE)末端的羟基与戊二醛(GA)之间的羟醛缩合反应,采用简单的浸涂-交联方法,制备了一种以聚砜超滤膜为支撑层,交联的 HPE 为活性分离层的复合纳滤膜.采用衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)、接触角测定、扫描电子显微镜(SEM)对纳滤膜的表面化学组成、亲水性和膜形貌进行了表征.考察了 HPE 溶液浓度、GA 溶液浓度对膜分离和渗透性能的影响,优化的 HPE 和 GA 溶液浓度分别为 9.8 g/L 和 7.4 g/L,此时在 0.4 MPa 下膜的水通量达 69.6 L/(m²·h),对 Na₂SO₄ 脱除率为 93.2%,表现出低操作压力、高通量、高脱盐率的优异性能.纳滤膜对无机盐的截留顺序为 Na₂SO₄ > NaCl > MgSO₄ > MgCl₂,呈现明显的荷负电特征.

关键词 超支化聚酯, 纳滤膜, 结构与性能

作为一种新兴的膜分离技术,纳滤膜在硬水软化、食品工业、生物医药、化工分离等领域有着广泛的应用和巨大的发展潜力.聚合物纳滤膜有均质膜和复合膜,其中复合膜的应用最为广泛,这种膜是在微孔基膜上,复合一层具有纳米级孔径的超薄表层,这一表层对纳滤膜的分离和渗透性能起决定作用.目前,商品化的聚合物纳滤膜的分离层材质多为聚酰胺(PA)^[1],此外,以聚乙烯醇(PVA)、磺化聚砜(SPS)、磺化聚醚砜(SPES)、醋酸纤维素(CA)等为分离层的纳滤膜也有所应用^[2,3].现有的这些纳滤膜材料主要存在操作压力高(>0.6 MPa)、能耗大、通量低、抗污染能力不佳等问题,降低透膜压力、提高水通量和脱盐率、增强抗污染能力一直是纳滤膜高性能化的主要目标.超支化聚合物是一种有着独特拓扑结构的新型聚合物,其结构高度支化,具有化学稳定性好、易于成膜等优点,超支化聚合物在膜材料中的应用正成为一个新的研究热点^[4,5].以往的相关研究主要集中在将超支化聚合物用作气体分离膜、渗透汽化膜的改性等方面,而采用超支化聚合物制备纳滤膜的研究还鲜见报道.超支化聚酯(HPE)分子呈近球型、高度支化、自由体积大、分子内部存在很多纳米级孔洞,若将交联的 HPE 用作纳滤膜的选择层,可望降低操作压力、提高膜通量,获得高通量低压纳滤膜.基于以上的考虑,本文以商

品化的 HPE 为原料,通过简单的浸涂-交联方法制备 HPE 复合纳滤膜,并对膜的结构和性能进行了表征.

1 原料、试剂与实验方法

超支化聚酯(HPE, H30, 平均分子量为 3500, 羟值为 480 ~ 510 mg KOH/g),购自瑞典 Perstorp 公司;戊二醛(GA, 25 wt% 的水溶液),上海五联试剂厂;硫酸钠(Na₂SO₄)、硫酸镁(MgSO₄)、氯化钠(NaCl)、氯化镁(MgCl₂)、浓硫酸(H₂SO₄),杭州化学试剂有限公司;二乙醇胺、三乙醇胺,中国医药集团上海化学试剂公司;无水乙醇,杭州大方化学试剂厂;聚砜(PSF)超滤膜,购自国家海洋局杭州水处理中心.所有试剂均为分析纯.

将 PSF 超滤膜在 0.5 wt% 的表面活性剂(十二烷基磺酸钠)溶液中浸泡 10 min,然后将其浸入到一定浓度的 HPE 水溶液中,40 min 后取出阴干,而后浸入到一定浓度的 GA 溶液(含 1.0 wt% 的 H₂SO₄)中进行交联反应 10 min,将膜取出阴干,置入 90℃ 的烘箱中进行后处理 30 min,最后将膜在乙醇和水中交替超声清洗 3 次,置于去离子水中待测.除特别指出外,所有实验均在常温常压下进行.实验中所用 HPE 溶液浓度和 GA 溶液浓度见表 1.

^{*} 2008-12-18 收稿,2009-01-15 修稿.国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2009CB623402)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail:

Table 1 Membrane identities and their corresponding concentrations of HPE and GA solutions in the preparation of nanofiltration membranes

Membrane	HPE	GA	Membrane	HPE	GA
ID	(g/L)	(g/L)	ID	(g/L)	(g/L)
PSF substrate	0	0	NF4	11.2	7.4
NF1	5.6	7.4	NF5	5.6	4.2
NF2	7.8	7.4	NF6	5.6	6.4
NF3	9.8	7.4	NF7	5.6	8.5

2 膜表面表征

本文所使用的 HPE 具有高度支化的三维结构和大量的端羟基,分子之间无缠结,羟基反应活

性高.在酸的催化下,通过端羟基与戊二醛之间的羟醛缩合反应(其反应过程如图 1 所示),将 HPE 交联固定在 PSF 超滤支撑膜上,得到 HPE/PSF 复合纳滤膜.由于这一羟醛缩合反应是可逆的,生成的缩醛可以水解成原来的醛和羟基,因此在交联反应后引入热处理过程,其目的是使 HPE 交联层进一步定型.经过热处理,交联层脱水收缩,反应平衡正向移动,在膜表面形成稳定致密的表层.此外,通过热处理,可将膜层中的某些缺陷进行修补,提高膜性能的稳定性.

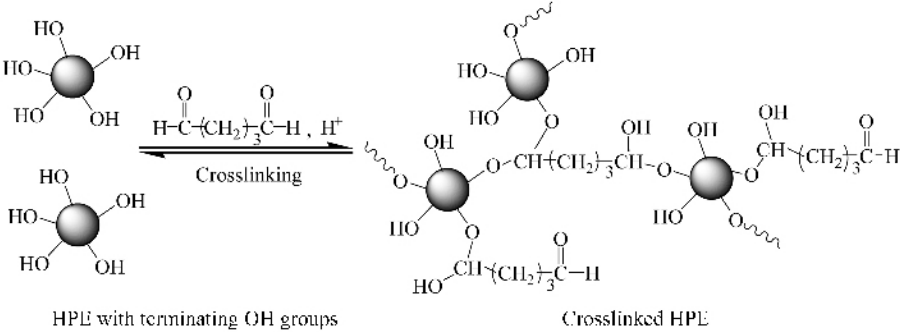


Fig. 1 Schematic diagram of hyper-branched polyester (HPE) crosslinking *via* aldol condensation

采用衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR, Nicolet NEXUS 670)对 PSF 基膜和部分复合纳滤膜(NF1、NF3 和 NF4)的表面组成进行了分析,其图谱见图 2.从图中可以看出,与 PSF 基膜相比,交联后的膜在 1734 cm⁻¹ 出现很强的羰基(C=O)吸收峰,这来源于在膜表面交联的超支化聚酯中的酯键.此外,复合膜在 2968 cm⁻¹ 处新出现了较弱的 C—H 弯曲振动吸收峰,这归因于交联层中戊二醛片段和 HPE 中的甲基和亚甲基(—CH₃, —CH₂—).这些结果表明即使复合膜经过彻底的超声清洗,GA 交联的 HPE 层仍稳定地存在于 PSF 基膜上.

水接触角是表征材料亲水性和表面润湿性的一种便利方法.采用 OCA20 接触角测量仪(dataphysics instruments GmbH,德国)对 PSF 基膜和部分复合纳滤膜(NF1-NF4)的水接触角进行了测定.接触角随水滴滴下时间的动态变化见图 3,从图中可以看出,PSF 基膜的初始接触角为 94°,接触角随时间的衰减较慢,在 300 s 之内,接触角仅下降 10°左右.与基膜相比,复合膜的初始接触角明显下降,NF1 约为 80°,而 NF3 和 NF4 约为 72°.而且,复合膜接触角随时间的衰减速率明显增加,NF4 的接触角在 300 s 内已下降至 46°.接触角的降低表明复合膜的亲水性得到明显提高,这是由

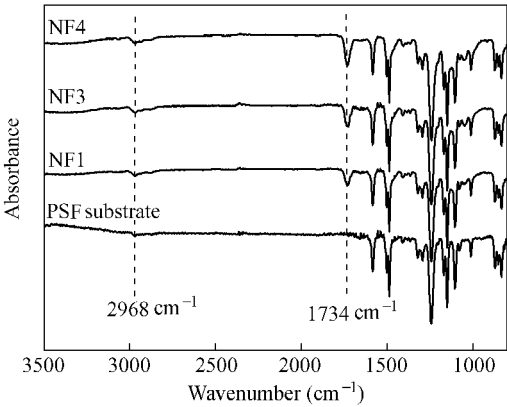


Fig. 2 The ATR-FTIR spectra for the PSF substrate and composite nanofiltration membranes (NF1,NF3 and NF4)

于交联的 HPE 层中还含有大量未反应的端羟基,亲水性的提高有利于增强复合纳滤膜的水透过性和抗污染能力.

为了观察膜表面复合 HPE 交联层后膜形貌的变化,采用 SIRION-100 扫描电子显微镜(SEM, FEI 公司,荷兰)对 PSF 基膜和复合膜(NF4)的表面和断面形貌进行了观察,其 SEM 图片见图 4.从图中可以看出,PSF 基膜呈现出典型的非对称超滤膜结构,由指状大孔亚层和存在细小微孔的表面皮层组成,指状大孔主要起到支撑和流体通道

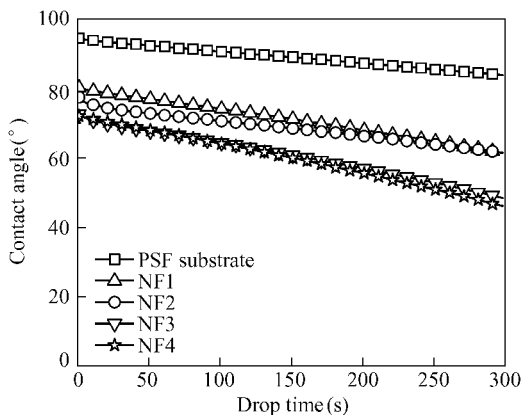


Fig. 3 Attenuation curves of water contact angle with drop age for the PSF substrate and the composite nanofiltration membranes (NF1 ~ NF4)

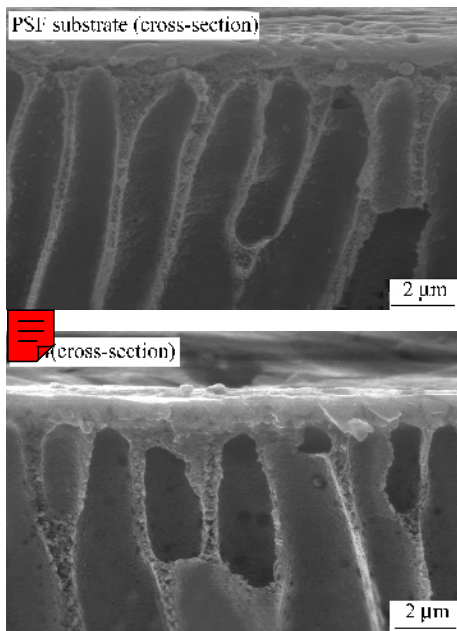
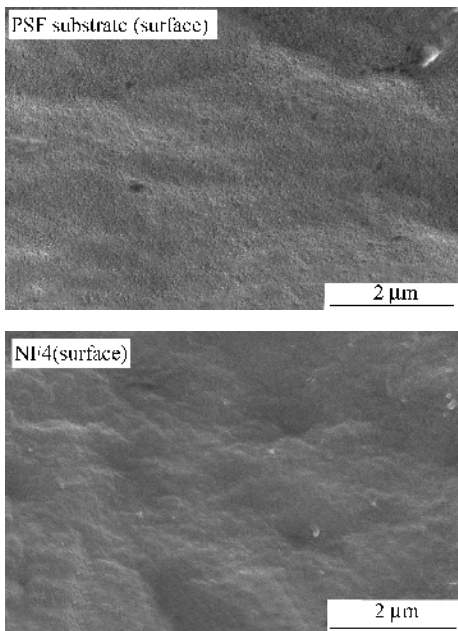


Fig. 4 The surface and cross-sectional SEM images for the PSF substrate and the composite nanofiltration membrane (NF4)

3 膜分离性能

由图 1 给出的反应机理可知,在复合纳滤膜的制备过程中,主要发生 HPE 与 GA 之间的羟醛缩合交联反应,因而 HPE 和 GA 溶液的浓度是复合纳滤膜选择层性能调控的两个关键控制因素.通过实验分别考察了 HPE 溶液浓度和 GA 溶液浓度对复合膜的水通量和 Na_2SO_4 脱除率的影响,实验结果见图 5 和图 6.从图 5 可以看出,在 PSF 基膜表面复合 HPE 交联层后,膜的水通量(操作压力 0.4 MPa)从 $223.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 急剧下降到 $26.1 \sim 69.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 之间,而对 Na_2SO_4 的截留率从 0 增加至 90% 以上.当维持 GA 浓度不变(7.4 g/L)时,随着 HPE 溶液浓度从 5.6 g/L 增加至 11.2 g/L ,复合膜的通量呈现先增加,后降低的变化趋势.这是

的作用,而膜表面皮层对膜的分离和透过性能起决定作用.在复合 HPE 交联层后,膜的表面变得更加光滑,在放大 4.0×10^4 倍下无法观察到微孔的存在.在 2.0×10^4 倍的放大倍数下,复合膜与基膜的断面形貌无明显差异,这是由于复合层非常薄,通常情况下仅为几纳米到十几纳米,因而 HPE 交联层的复合对膜的断面结构没有明显影响.由于复合膜表面的 HPE 交联层孔径更小,因而对膜性能起决定作用的不再是 PSF 超滤膜的表皮层,而是新形成的 HPE 交联层,因而通过调整交联反应条件,可以调控纳滤膜的性能.

由于随着 HPE 浓度增加,交联层变厚,因而脱盐率提高.同时,HPE 交联程度减弱,交联密度变小,所形成的网孔变大,且膜的亲水性提高,水透过膜的阻力减小,因而膜的通量提高.然而,过高的 HPE 浓度使缩醛的比例升高,交联层更厚实、更稳定,因而通量反而下降.从图 6 可以看出,当 HPE 溶液浓度一定时(5.6 g/L),随着 GA 溶液浓度增加,复合膜的盐截留率增大,而水通量下降.GA 作为 HPE 聚合的交联剂,其浓度的增大致使交联点密度增加,形成更厚、更致密的交联层,因而能够更为有效地脱除 Na_2SO_4 .通常,通量和截留率存在矛盾,通量的提高往往以降低截留率为代价,而提高截留率则往往降低其通量.在本工作中,综合平衡膜的通量和截留率,优化的 HPE 和 GA 溶液

浓度分别为 9.8 g/L 和 7.4 g/L,此时膜的水通量达 69.6 L/(m²·h),对 Na₂SO₄ 脱除率为 93.2%,表现出低操作压力、高通量、高脱盐率的优异性能.

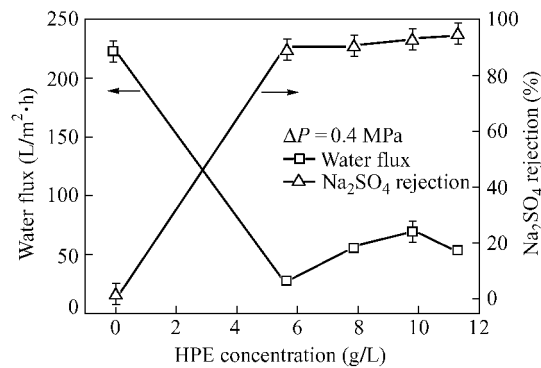


Fig. 5 Effects of HPE concentration on water flux and Na₂SO₄ rejection ratio of HPE/PSF composite nanofiltration membranes (GA concentration :7.4 g/L) .

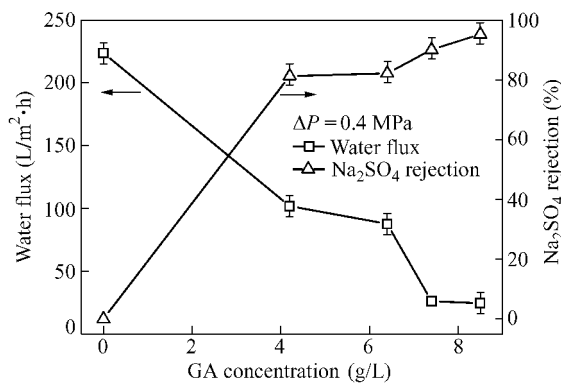


Fig. 6 Effects of GA concentration on water flux and Na₂SO₄ rejection ratio of HPE/PSF composite nanofiltration membranes (HPE concentration :5.6 g/L)

测定了综合性能优良的 NF4 膜对含不同价

态离子盐溶液的脱盐率,包括 NaCl、MgCl₂、Na₂SO₄、MgSO₄ 4 种,其结果见表 2.从表中可以看出,该复合膜(NF4)的脱盐率受无机盐类型的影响很大,对不同盐的脱除率顺序为 Na₂SO₄ > NaCl > MgSO₄ > MgCl₂.这一结果可通过静电作用以及空间效应^[6]来解释.对于纯电解质溶液,因 Donnan 平衡,荷电的膜活性层排斥同性离子,因而多价的同性离子脱除率高,表明本工作所制备的复合纳滤膜呈现典型的荷负电膜特征.同时,为了保持电荷平衡,反离子也会被截留.此外,带多价反离子的共离子(如 MgSO₄)的脱除率比带单价反离子的共离子(Na₂SO₄)低,这可能是由于多价反离子对膜电荷的吸附和屏蔽作用^[7,8]所致.

Table 2 Rejection ratio of the HPE-crosslinked nanofiltration membrane (NF4) to various salts

Salt type	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂
Molecular weight	58.5	142	120	95
Rejection (%)	38.7	93.2	31.3	13.04

4 结论

通过简单的浸涂-交联方法,制备了一种以交联的超支化聚酯为活性选择层的复合纳滤膜.与 PSF 基膜相比,复合膜的表面亲水性明显提高.在复合膜制备过程中,HPE 溶液浓度和 GA 溶液浓度对膜的分离和透过性能有明显影响,优化的 HPE 和 GA 溶液浓度分别为 9.8 g/L 和 7.4 g/L,此时膜的水通量达 69.6 L/(m²·h),对 Na₂SO₄ 脱除率为 93.2%,表现出低操作压力、高通量、高脱盐率的优异性能.纳滤膜对无机盐的截留顺序为 Na₂SO₄ > NaCl > MgSO₄ > MgCl₂,呈现明显的荷负电特征.

REFERENCES

1 Chai G Y,Krantz W B.J Membr Sci,1994,93 :175 ~ 192

2 Lang K,Sourirajan N,Matsuura T,Chowdhury G. Desalination,1996,104 :185 ~ 196

3 Huang Y M,Kim J J.J Appl Polym Sci,1998,29 :4029 ~ 4035

4 Cao C,Yan D. Prog Polym Sci,2004,29 :183 ~ 275

5 Wei X Z,Zhu L P,Deng H Y,Xu Y Y,Zhu B K,Huang Z M. J Membr Sci,2008,323 :278 ~ 287

6 Ysroshchuk A E,Vovkogn Y A. J Membr Sci,1994,86(1-2) :19 ~ 27

7 Alami Y S,Larbot A,Prsin M. J Membr Sci,1995,102 :1 ~ 3

8 Chaufer B,Rabiller-Baudry M,Guihard L. Desalination,1996,104 :37 ~ 46

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LOW-PRESSURE NANOFILTRATION MEMBRANES BASEDON CROSSLINKED HYPERBRANCHED POLYESTER

YU Jingzhen, XU Youyi, ZHU Liping, WEI Xiuzhen, ZHU Baoku

(Institute of Polymer Science, Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Thin-film composite nanofiltration membranes were prepared by a simple dipping and crosslinking process. A polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane was used as the support and a crosslinked hyperbranched polyester (HPE) as the active separation layer. The separation layer was immobilized onto the support via the aldol condensation of HPE with glutaraldehyde (GA). The prepared membranes were characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), water contact angle measurements and scanning electron microscopy (SEM). The results of FTIR examination confirmed the existence of crosslinked HPE layer on membrane surface. The results of SEM observation indicated that a thin dense layer of crosslinked HPE was deposited on the support membrane. Water contact angle measurements showed that the membrane hydrophilicity was significantly improved. The effects of HPE concentration and GA concentration during membrane preparation on the separation and permeation properties were investigated. The optimized HPE and GA concentrations were 9.8 g/L and 7.4 g/L, respectively, and the water flux for the resultant membrane reached $69.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the Na_2SO_4 rejection ratio was 93.2%. The sequence of rejection ratio to various salts was $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2$, which was characteristic of electronegative nanofiltration membranes. These results showed that a high performance nanofiltration membrane with low operation pressure, high permeability and high rejection could be obtained by the present process.

Keywords Hyperbranched polyester, Nanofiltration membrane, Crosslinking, Low operation pressure