

等离子体聚合法制备膜蒸馏用疏水微孔复合膜*

孔瑛 林晓 吴庸烈 陈捷 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文以八氟环丁烷为单体, 采用等离子体聚合法将亲水性硝酸纤维素微孔膜改性, 制得疏水硝酸纤维素微孔复合膜。所得疏水微孔复合膜可用于膜蒸馏, 并具有优良的膜蒸馏性能, 其通量达到反渗透水平。利用扫描电镜、X-射线显微分析和 XPS 等分析手段研究了聚合条件对所得复合膜结构性能的影响。

关键词 表面改性、等离子体聚合、膜蒸馏、硝酸纤维素

膜蒸馏是以蒸汽压差为推动力的一种新型膜过程, 它要求所用膜具有疏水性和微孔性。目前用于膜蒸馏的疏水微孔膜都是由疏水性高分子材料直接制得^[1-3]。如何通过控制膜孔结构来得到高膜蒸馏通量的疏水微孔膜是人们一直在研究的课题。相比较而言, 由亲水性高分子材料制得的微孔膜的结构控制研究得较多而且更为成熟, 只是由于膜的亲水性而不适用于水溶液的膜蒸馏, 因此把具有适当孔结构的亲水性微孔膜加以改性使之疏水化是制备高通量的膜蒸馏用膜的有效途径之一。

等离子体技术是进行表面改性的有效手段, 在膜分离技术中的应用越来越受到人们的重视。目前, 等离子体技术已在反渗透、渗透气化和气体分离膜上得到应用^[4-6]。碳氟等离子体聚合物具有与基质粘附性好、耐腐蚀、耐热等优点^[7], 尤其是能制得高度疏水的等离子体聚合膜, 其接触角可达 $165-170^\circ$ ^[8], 因而较适合于制备水溶液膜蒸馏用的疏水复合微孔膜。本文以八氟环丁烷 (OFCB) 为单体、亲水性硝酸纤维素微孔膜为基膜, 首次采用等离子体聚合法制得了具有较好膜蒸馏性能的疏水微孔复合膜, 研究了制膜条件对膜结构和性能的影响。

实 验 部 分

1. 材料

基膜: 硝酸纤维素微孔膜为北京化工学校附属化工厂生产, 标称孔径 $0.45\mu\text{m}$ 。未经处理直接进行等离子体聚合改性。

单体: 八氟环丁烷为中国科学院上海有机化学研究所生产, 纯度为 99.9%。

2. 改性膜制备

采用外极电容耦合管式等离子体反应器进行等离子体聚合改性, 装置如图 1 所示。

* 1991年4月28日收到; 国家自然科学基金资助项目。

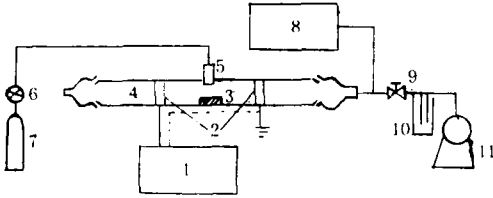


Fig. 1 Schematic diagram of plasma polymerization equipment

1. RF plasma generator; 2. electrodes; 3. base membrane 4. reactor; 5. monomer inlet; 6. needle valve; 7. monomer; 8. vacuum gauge; 9. valve; 10. liquid N₂ trap; 11. rotary pump

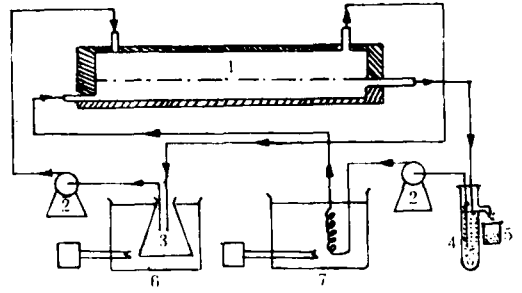


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus of membrane distillation

1. membrane; 2. pump; 3. container of NaCl solution; 4. container of distillate; 5. beaker; 6. heating system; 7. cooling system

作为反应器的玻璃管长为 500mm，内径为 45mm。电源频率为 13.56 MHz；电极距离为 200mm；底膜置于单体入口。聚合时无载气，环境温度为室温，单体压力 12Pa。

3. 膜结构及性能测试

(1) 膜表面形态 膜孔径和膜表面形态由扫描电子显微镜观察。

(2) 氟元素在膜断面上的分布 由 X-射线显微分析技术分析。

(3) 表面元素组成 元素比 F/C、O/C、N/C 由电子能谱仪分析。

(4) 接触角 由日本光学株式会社 G-H 型接触角测定仪测定。

(5) 膜蒸馏性能 采用直接接触式 (direct-contact) 膜蒸馏装置测定膜蒸馏性能，装置如图 2 所示。有效膜面积为 28.29cm²。暖侧为 0.5mol/l NaCl 水溶液，冷侧为蒸馏水。截留率由电导仪测定蒸馏液的氯化钠浓度并计算而得。

结果与讨论

1. 等离子体改性膜的结构

亲水性硝酸纤维素 (CN) 膜经八氟环丁烷等离子体聚合改性后，其结构和性能均发生较大变化，成为能用于水溶液膜蒸馏的疏水微孔复合膜。本文中改性后的硝酸纤维素微孔膜与水的接触角均大于 100 度，具有良好的疏水性。对改性后的膜，采用 X-射线显微分析技术测定了氟元素在膜断面上的线性分布，结果如图 2 所示。图 3 为改性前后硝酸纤维素微孔膜表面的扫描电镜照片。以上结果表明：在改性过程中，八氟环丁烷等离子体聚合物主要是沉积在基膜的表面，改性后的膜表面可以看到明显的球状沉积物存在。只有很少的八氟环丁烷等离子体聚合进入膜孔聚合、沉积，而且进入的深度较浅。因

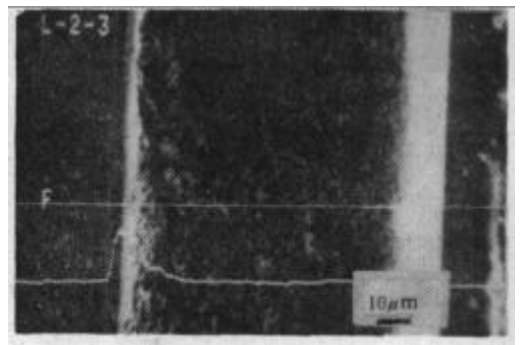


Fig. 3 Distribution of F element across the CN modified membrane

此, 亲水硝酸纤维素微孔膜经八氟环丁烷等离子体改性后, 膜成为两侧为疏水层、中间为亲水层的微孔复合膜。

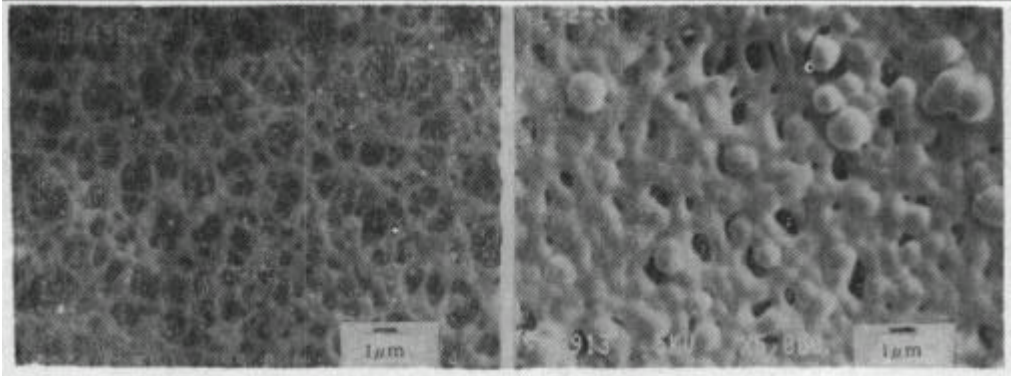


Fig. 4 SEM pictures of the original and modified CN membranes
a. original membrane b. modified membrane

2. 放电功率对膜结构性能的影响

(1) 放电功率对膜结构的影响

图 5 是不同放电功率时制得的改性膜的表面扫描电镜照片。可以看到: 放电功率对膜孔径的影响较小。

在不同放电功率下, 制得的改性膜由 XPS 测定其表面元素组成, 结果示于图 6、图 7。随着放电功率的增大, N/C 增大。F/C 随着放电功率的增大先减小后增大, 在 150 W 处出现极小值。O/C 则随着放电功率的增大先增大后减小, 在近 150 W 处出现极大值。

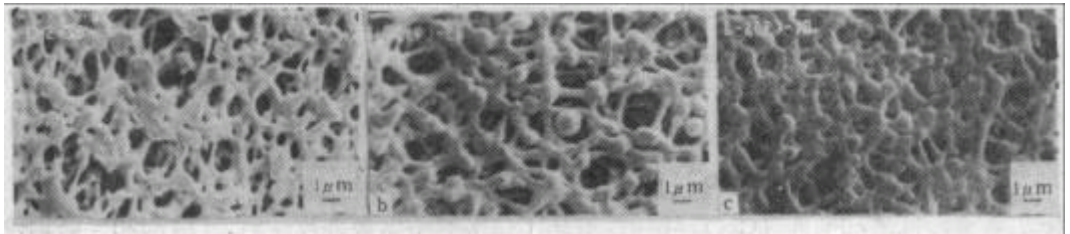


Fig. 5 SEM pictures of the surfaces of CN modified membranes prepared at different discharge powers, duration of deposition 5 minutes
a. 60 W b. 150 W c. 200 W

八氟环丁烷在辉光放电中是以聚合与刻蚀相竞争的历程进行的^[9], 两者之间竞争的结果对聚合物的沉积速度和结构均有影响。而以硝酸纤维素膜作基膜时, 情况有所不同。硝酸纤维素膜含有较多的活性基团, 在改性过程中, 除了接受沉积的八氟环丁烷等离子体聚合物外, 还受到等离子体的轰击而裂解产生气体产物, 这些气体产物一方面与活性氟粒子结合而降低等离子体的刻蚀速率, 从而对八氟环丁烷等离子体的反应历程产生影响。

随着放电功率的增大, 硝酸纤维素膜受轰击而产生的含氮气体产物增多, 这些含氮气体产物又受到等离子体作用重新聚合沉积在膜表面, 因此, XPS 测得的氮的含量也就随之增大。

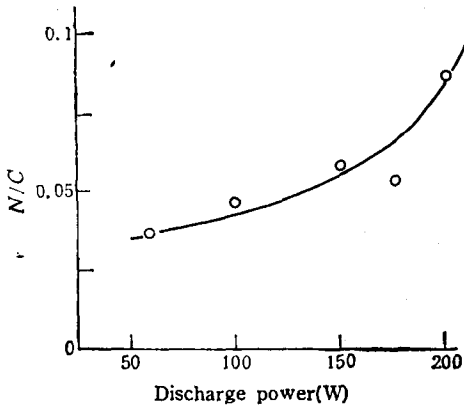


Fig. 6 Effect of discharge power on the N/C ratio of the surfaces of modified membranes prepared at the deposition time of 5 minutes

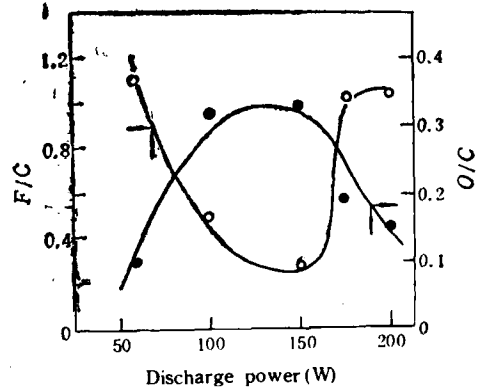


Fig. 7 Effect of discharge power on the F/C and O/C ratio of the surfaces of the CN modified membranes at the deposition time of 5 minutes

在放电功率为 150W 以前,随着放电功率的增大,硝酸纤维素膜受轰击裂解产生气体产物的速率的增大小于八氟环丁烷等离子体中活性氟粒子生成速率的增大,因此体系中活性氟粒子浓度增大,刻蚀速率增大,沉积速率降低,所得膜的 F/C 下降, O/C 增大。当放电功率超过 150W 以后,随着放电功率的增大,硝酸纤维素膜受轰击产生气体产物的速率的增大大于八氟环丁烷等离子体中活性氟粒子生成速率的增大,因此越来越多活性氟粒子被俘获,活性氟粒子浓度降低,刻蚀速率下降,沉积速率上升。因此,改性膜表面上 F/C 增加而 O/C 下降。

(2) 膜蒸馏性能

要使膜蒸馏过程能够进行,就要求所用膜必须具备较强的疏水性和适当的膜孔径。膜的孔径太大,水溶液将透过膜孔,使截留率降低,膜蒸馏过程就不能进行。如果膜的疏水性强,膜孔径就可以增大,因而可以提高膜蒸馏通量。因此,在膜蒸馏过程中,膜的疏水性与孔结构对膜蒸馏性能均有着重要影响。对于八氟环丁烷等离子体聚合改性的 CN 微孔复合膜,除了膜的疏水性和孔结构外,等离子体聚合物沉积层的厚度对改性复合膜的膜蒸馏性能也有较大的影响。等离子体聚合物沉积层越厚,膜的截留率越高,膜的使用寿命也越长。

表 1 列出了不同放电功率时所得改性膜对水的接触角和膜蒸馏性能。当放电功率为 100W、150W 时,由于制得的改性膜疏水层中含氟量低、含氧、氮量高,因此膜的疏水性不如放电功率为 60W、175W 和 200W 时制得的膜。另外在放电功率为 100W 和 150W 时等离子体聚合物的沉积速率较低,等离子体聚合物沉积层的厚度较薄。从图 4 的电镜照片可以看到,沉积时间为 5 分钟时所得改性膜的孔径都较大,因此对于 100W 和 150W 制得的改性膜,其较低的疏水性和较薄的等离子体聚合物层不能阻止水溶液进入膜孔,这样膜孔被堵塞使膜蒸馏过程不能进行。对于 175W 时制得的改性膜,虽然其接触角较高,但其等离子体聚合物沉积层较薄,因此其部分膜孔被水进入而导致膜蒸馏通量和截留率降低。

放电功率为 60W、200W 时, 所得改性膜的疏水层中氟含量高, 氧、氮含量低, 因此膜的疏水性较强。除此之外, 60W 和 200W 时, 等离子体聚合物的沉积速率较高, 所得膜表面的等离子体聚合物层较厚, 所以水溶液不易进入膜孔, 因而所得改性膜具有较大的膜蒸馏通量和较高的截留率。

Tab. 1 Membrane distillation performance of CN modified membranes prepared at different discharge powers during of deposition 5 minutes*

Discharge power (W)	60	100	150	175	200
Contact angle**(°)	113	101	100	120	120
Flux (Kg/m ² ·h)	32.0	—	—	12.0	31.5
Rejection (%)	92.1	0	0	89.6	92.0

* Measuring condition: $T_h = 70^\circ\text{C}$, $T_c = 25^\circ\text{C}$.

** Measured after 4 months

3. 沉积时间对膜结构性能的影响

如上所述, 硝酸纤维素微孔膜的疏水性可以通过控制放电功率的大小来实现。而改性膜的孔径大小可以由控制沉积时间的长短来实现。

图 8 是不同沉积时间所得的改性膜的表面扫描电镜照片。从照片上可见, 随着沉积时间的增加, 膜的孔径逐渐减小, 沉积物逐渐增多直至几乎将膜孔完全覆盖。

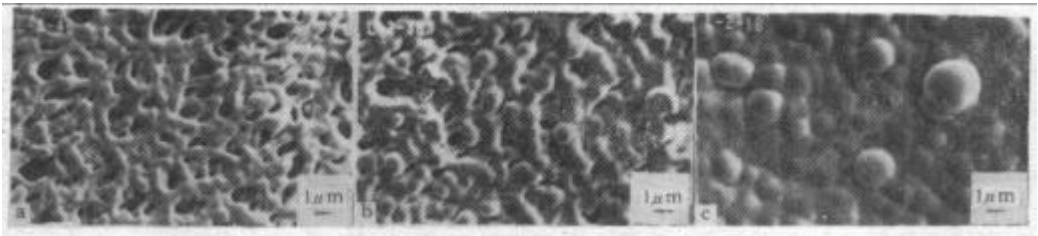


Fig. 8 SEM pictures of the surfaces of the CN modified membranes at different deposition times/while discharge power is 60 watts

a. 10min b. 30min c. 90min

图 9 是沉积时间对改性膜的膜蒸馏性能的影响。结果表明: 随着沉积时间的延长, 由于膜孔径的逐渐减小和孔数目的减少, 膜的膜蒸馏通量减小。在沉积时间为 30 分钟以前, 随着沉积时间的增加, 等离子体聚合物沉积层的厚度逐渐增厚, 膜的疏水性逐渐增强, 孔径逐渐减小, 使截留率显著增大, 而通量逐渐降低。而沉积时间达 30 分钟以后, 膜孔径已减小到足够的程度, 截留率近于 100%, 沉积时间的增加只会使通量进一步减小。

改性膜表面的等离子体聚合物存在着半衰期较长的陷阱自由基, 在进行膜蒸馏过程中, 这些陷阱自由基会与水溶液中极性基团结合而降低膜的疏水性, 从而影响膜的膜蒸馏性能。图 10 是膜的工作时间对膜蒸馏性能的影响。在工作 1.5 小时以前, 由于陷阱自由基与水溶液中极性基团结合降低了膜的疏水性, 而导致截留率下降, 通量有所升高。当膜工作超过 1.5 小时, 膜蒸馏通量和截留率都趋于稳定。

在膜蒸馏过程中, 膜蒸馏通量与膜两侧的水蒸汽压差成正比: $F = K_m \cdot \Delta P$, 是一条通过坐标原点的直线^[10]。图 11 为不同沉积时间时所得改性膜的膜蒸馏通量与膜两侧

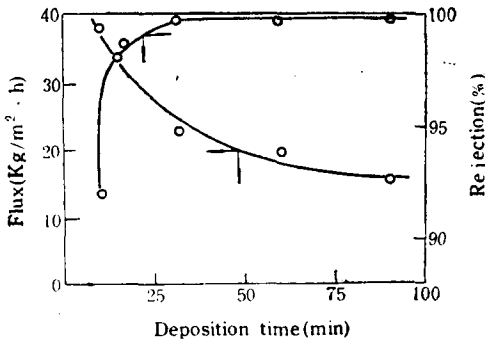


Fig. 9 MD performance of the CN modified membranes prepared with different deposition times at the discharge power of 60 watts ($T_h = 70^\circ\text{C}$; $T_c = 25^\circ\text{C}$)

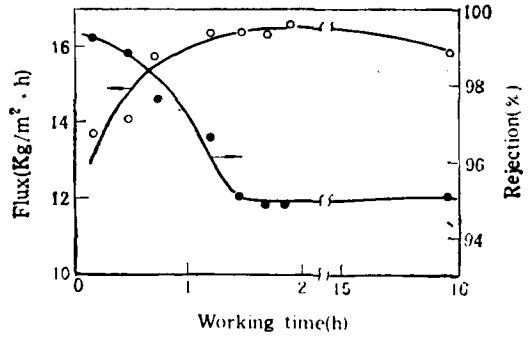


Fig. 10 Effect of work time on MD performance of the CN modified membrane (modifying condition: 60 W, 15 min.; measuring condition: $T_h = 58^\circ\text{C}$, $T_c = 24^\circ\text{C}$)

水蒸压差的关系。结果表明: 经八氟环丁烷等离子聚合改性后的硝酸纤维素微孔膜的膜蒸馏规律与采用疏水高分子材料直接制得的疏水微孔膜的膜蒸馏规律一致。

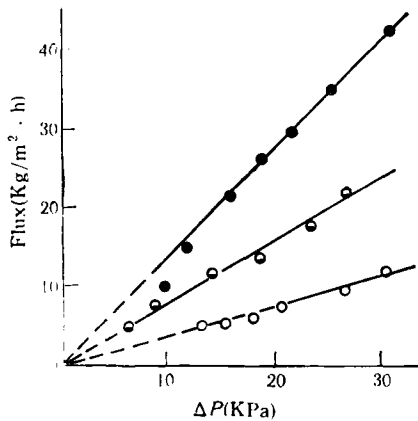


Fig. 11 Relationship between MD flux and vapor pressure difference for CN modified membranes (●: 10 min ◐: 30 min ○: 90 min)

参 考 文 献

- [1] Franklin A., Rodgers, Brooklin, Mass, U. S. Pat., 1972 3, 650, 905
- [2] Gore, D.W., "Gore-Tex Membrane Distillation", Proc. 10th. Ann. Conf. WSIA July, Honolulu, 1983, 25-29
- [3] James, Bailey, Dover; Franklin A. Rodgers, Cambridge, Both of Mass, U.S. Pat., 1971 3, 620, 895,
- [4] Yasuda, H., Lmamaze, C. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 201
- [5] Kashiwazi, T., Okabe, T., Okita, K., *J. Membr. Sci.*, 1983, 36, 353-362
- [6] Sakata, J., Yamamoto, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 42, 339
- [7] 周茂堂、陈捷, 高分子通报, 1990, 3, 129-134
- [8] Wusho, B. D., Proc. Ist. Int. Conf. Plasma Chem. & Technol., Boenig, H.V., ED., San Diego, CA, USA, 1983
- [9] 叶牧、陈捷、卢丽珍、陈传正、岳进, 科学通报, 1985, 9, 680
- [10] E. 德利奥里, 吴庸烈, 膜科学与技术, 1985, 5, 3

PREPARATION OF HYDROPHOBIC MICROPOROUS COMPOSITE MEMBRANES FOR MEMBRANE DISTIL- LATION BY PLASMA POLYMERIZATION*

KONG Ying, LIN Xiao, WU Yonglie, CHEN Jie, XU Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

In this paper, the hydrophobic cellulose nitrate microporous composite membranes have been obtained by modification of hydrophilic cellulose nitrate microporous membranes by the use of plasma polymerization of octafluorocyclobutane. The obtained hydrophobic microporous composite membranes have been used in membrane distillation (MD) process. The effect of preparation condition of the membranes on their structure and performance has been investigated by SEM, X-ray microscopical analysis and XPS.

Key words Surface modification, Plasma polymerization, Membrane distillation, Cellulose nitrate

* This work is supported by the National Natural Science Foundation of China (NSFC)