

基于界面聚合法在受限空间内诱导合成反渗透/纳滤复合膜的研究

谭 喆,高从堦

(杭州水处理技术研究开发中心,杭州 310012)

[摘要] 一种新的概念,受限空间内的界面聚合,用于研究反渗透膜(RO)/纳滤膜(NF)复合膜的合成。实验设计使用受保护的多胺单体通过延迟扩散与均苯三甲酰氯反应,获得了过渡态结构的RO/NF膜。在NF膜水相配方中加入大分子模板剂,诱导界面反应在受限空间内定向发生,将聚合物网络的聚集态由无序转变为有序,同时NF膜对盐的截留性能不变,水通量提高一倍。RO膜有机相配方中加入纳米分子筛,提升水通量超过50%,复合膜表面结构呈现NF膜的特性,同时脱盐性能保持不变。

[关键词] 受限空间界面聚合;反渗透;纳滤;表面形貌;分离性能

[中图分类号] TQ028.8 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)07-0017-06

1 前言

反渗透膜(RO)与纳滤膜(NF)是膜法水处理技术中最为核心的两项技术,两者的共同的特点是均能在压力的驱动下对水中的溶质进行分子级别的分离。目前,聚酰胺型的复合膜占据了主流RO/NF膜的市场,商品化的聚酰胺RO/NF复合膜均采用界面聚合法制备,在聚砜超滤膜表面界面聚合获得厚度小于200 nm的复合脱盐层。

尽管RO/NF膜的界面聚合过程类似,但两者在结构和性能上存在差异。除去对不同价态离子和不同相对分子量分子截留性能的差异外,RO/NF膜在微观结构上也有明显的差别。由于使用的反应单体不同,聚合物网络在空间中的生长方式与最终形成的交联网状聚集态存在差异。一个显著的区别是,RO膜的表面呈现峰谷结构,粗糙度较高;而NF膜表面较为光滑,粗糙度低。

表面结构不同带来的最直接的影响是NF膜的

抗污染性能优于RO膜。然而,从另一个角度来看,表面粗糙度的增加使RO膜的比表面积大于NF膜。有理论认为,增大比表面积有利于提高复合膜的水通量^[1]。许多研究尝试使用表面改性来提高复合膜的分离性能和抗污染性能^[2-7]。除此之外,也有研究采用在界面聚合配方中加入“共溶剂”的方法,提高水相多胺的扩散速率或降低有机相中酰氯的反应活性,最终获得了结构疏松,产水量更大的复合膜^[8-11]。

可以预测,若增大NF膜的比表面积,其水通量将会在原有基础上进一步上升;若降低RO膜分离层的表面粗糙度,其抗污染效果将会得到显著改善。多数表面改性方法集中在修饰聚酰胺皮层表面的化学结构上,对复合膜的表面形貌影响不大。共溶剂辅助界面聚合法在提高复合膜水通量的同时,降低了对盐和小分子的截留,破坏了复合膜结构的一致性,这两种方法都不能同时获得兼具最优分离性能和表面形貌的RO/NF复合膜。

[收稿日期] 2014-05-13

[基金项目] 国家重点基础研究开发计划项目(2009CB623402)

[作者简介] 高从堦,1942年出生,男,山东即墨市人,中国工程院院士,研究方向为功能膜分离;E-mail:gaocjie@mail.hz.zj.cn

能否取长补短将两种膜的优点集于一身?或者说能否在NF膜中引入类似RO膜高比表面积的特性,又或者在RO膜中引入NF膜平整亲水的特性?基于这个想法,在先前的实验中设计了一系列在受限空间内进行的界面聚合反应,使用受保护的多胺单体、亲水性大分子和纳米分子筛颗粒,研究了不同体系获得的RO/NF膜的表面形貌和分离性能。

2 实验材料、仪器与方法

2.1 实验材料

聚砜超滤膜,由北斗星公司提供,截留分子量26 000 Da;SSZ-13分子筛,骨架结构为CHA型,平均粒径200 nm,由中国石化石油化工科学研究院提供;间苯二异氰酸酯,反式-1,4-环己基二异氰酸酯,哌嗪(PIP),间苯二胺(MPD),均苯三甲酰氯(TMC),聚苯胺(PANI),十二水磷酸钠,樟脑磺酸(CSA),三乙胺盐酸盐,IsoParG,氯化钠,硫酸镁。

2.2 实验仪器

实验室自制复合膜性能测试仪,电导率仪;场发射扫描电子显微镜HitachiS-4700,由浙江工业大学工业催化研究所提供。

2.3 实验方法

聚酰胺复合膜通过以下步骤制得。先将聚砜

支撑膜浸入到多胺溶液中处理1 min,用气刀去除膜表面残留的溶液。然后将膜浸入含有酰氯的有机相中30 s,取出后立即放入烘箱中热处理,热处理结束后用去离子水洗净。测试条件:原水浓度2 000 ppm(1 ppm=10⁻⁶),测试压力1.0 MPa,测试温度25℃。

3 受限空间内界面聚合RO/NF复合膜

3.1 小分子诱导合成

研究设计了一种在受限空间内反应的界面聚合法制备RO复合膜,其过程如图1所示。在这个界面反应体系中,水相仅含有碱性吸酸剂,有机相中加入了两种功能单体,其一是间苯二异氰酸酯,其二是均苯三甲酰氯。在反应过程中,间苯二异氰酸酯首先由有机相扩散到水相并与水反应水解生成间苯二胺,而后间苯二胺扩散至有机相与均苯三甲酰氯反应生成聚酰胺。间苯二异氰酸酯作为一种受保护的多胺在整个过程中经历了两次界面扩散,界面聚合反应的速率会有所降低,同时反应的区域会集中在界面附近。最终获得了 $R_{NaCl}=90\%$ 的分离膜。同样的,使用脂肪族的反式-1,4-环己基二异氰酸酯作单体获得了 $R_{NaCl}=50\%$ 的纳滤膜。这表明基于此种受限空间内的界面聚合可以获得有效的分离层。

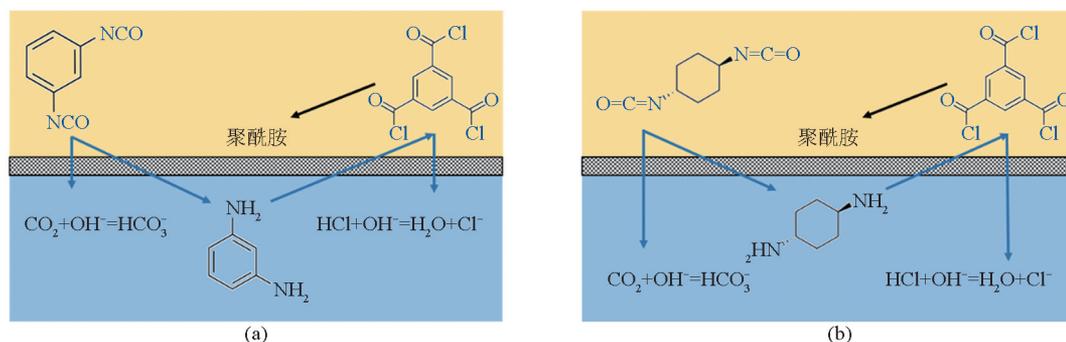


图1 延迟扩散界面聚合制备复合膜示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the formation of composite membranes via delayed diffusion interfacial polymerization

区别于传统的界面聚合,上述的实验中无需在水相中添加任何多胺单体,这意味着如果在水相中加入第二类多胺单体,就能够获得双组份的复合RO/NF膜。基于这个想法,实验设计了在RO膜界面聚合体系中引入反式-1,4-环己基二异氰酸酯,以减低RO膜的表面粗糙度,提高其抗污染性能。想要获得类似于NF膜的表面结构,则要求环乙二

胺与均苯三甲酰氯的反应必须集中在膜的表面。膜表面的SEM图证实了先前的推论,如图2所示。相比于水相中间苯二胺,环己二胺与酰氯的反应存在一定的延迟,这使得环乙二胺与酰氯基团的反应发生在聚合物网络生成的后期,最终得到了表面粗糙度低的RO膜。

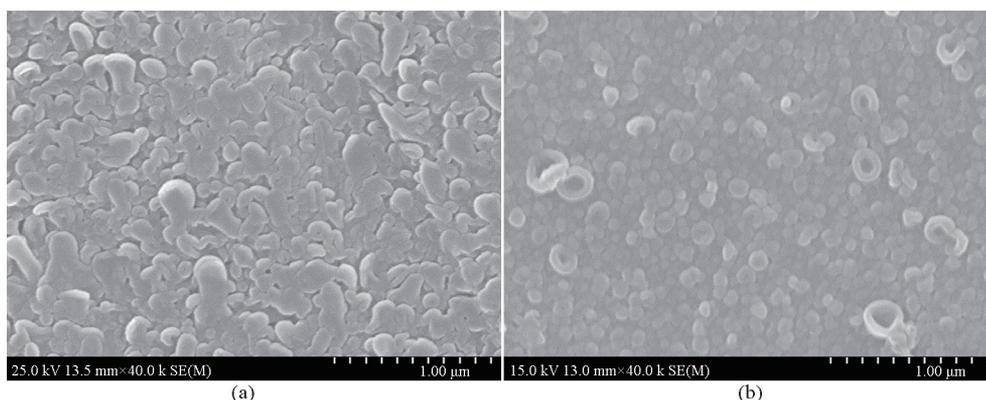


图2 小分子诱导合成的反渗透纳滤复合膜表面电镜图

Fig. 2 Surface SEM images of thin film composite membranes by delayed diffusion induced interfacial reaction of protected amides

与之相同的,在NF膜的界面聚合体系中引入间苯二异氰酸酯单体,成功的改变了NF膜的表面粗糙度,双组份NF膜的表面形貌由原先的光滑平整的结构转变为类似于RO膜的较为粗糙的结构。

表1中列出了不同反应体系获得的RO/NF复合膜对盐的分离数据。可以看出,通过延迟扩散获得的RO膜的水通量上升,但脱盐性能略有下降;NF膜则正好相反,表现出对盐截留率上升,水通量下降。这表明表面结构的改变对复合膜的分离性能亦有影响。

表1 不同反应体系获得的RO/NF复合膜对盐的分离性能

Table 1 Separation performance of RO/NF composite membranes using different IP methods

样品	反应方式	$F/(L \cdot m^2 \cdot h^{-1})$		$R/\%$	
		NaCl	MgSO ₄	NaCl	MgSO ₄
RO	IP	20	20	99.1	99.9
	延迟扩散-IP	24	23	92.0	99.8
NF	IP	50	40	58.6	61.9
	延迟扩散-IP	43	37	97.9	98.8

3.2 大分子及模板剂诱导合成NF膜

上述实验中,在RO/NF膜的界面聚合体系中引入反应空间受限的小分子单体,改变了RO/NF膜复合层的表面形貌和分离性能。延迟扩散的多胺单体在一定程度上改变了复合膜的表面组成及微观结构,但仍保留了RO/NF膜各自的特征形态。受限单体的反应区域主要集中在复合膜的表面,即有机相内。然而,传统的理论认为界面聚合反应主要由

多胺的扩散控制,因此实验设计在复合膜水相配方中加入模板型聚合物,控制界面聚合在有限的空间内发生并诱导复合膜定向生长以获得所需求的表面形貌或分离性能。

在NF膜水相配方中加入质量分数0.5 g/L PANI,制得了水通量更高,性能更稳定的NF复合膜。水相中的多胺与大分子链通过氢键结合,构成了由大分子链引导的反应活性链,多胺的扩散被限制在活性链周围一定区域的空间中,反应通过活性链的导向与多胺扩散的限制定向发生。此外,在NF膜的水相配方中加入两亲性模板剂樟脑磺酸-三乙胺(CSA-TEA),能够更好地引导聚合物网络在受限空间中生长,如图3所示,左侧为未加入PANI的NF-40膜,右侧为加入两亲性模板剂获得的NF膜。从图中可以看出,未加入CSA-TEA的NF-40膜的表面较为平整,而添加模板剂后制备的NF膜的表面呈现直径均匀的纤维状网络结构。

如表2中所示,在相同的测试条件下,后者在保持截留性能不变的情况下($R_{NaCl} = 40\%$, $R_{MgSO_4} = 98\%$),水通量提升至前者的两倍($F_1 = 50 L/(m^2 \cdot h)$, $F_2 = 102 L/(m^2 \cdot h)$)。水通量大幅提升的原因是因为界面聚合反应在受限空间内进行,获得了更薄的分离层,同时生成的纤维状网络结构提高了表面的粗糙度使膜的比表面积增大,也在一定程度提升了NF膜的水通量。另外,模板剂对膜表面孔隙率及孔径的影响也可能是水通量大幅上升的原因之一。

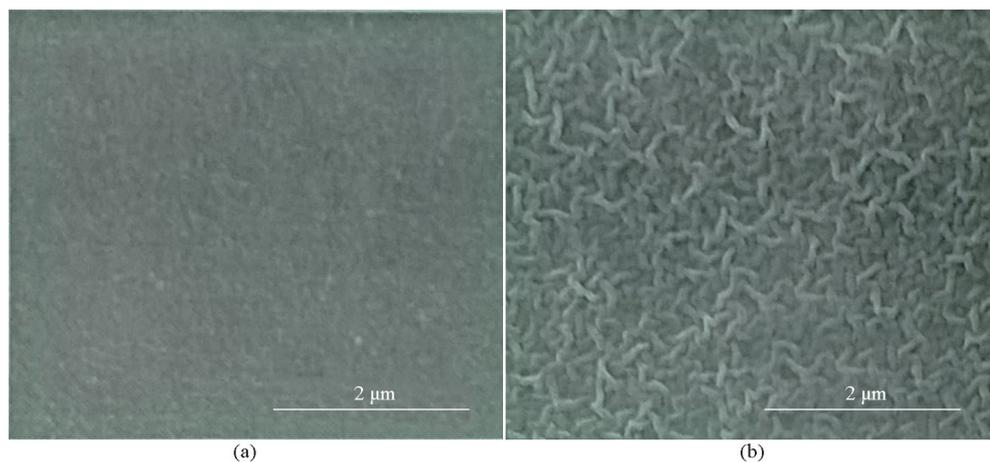


图3 NF膜表面SEM图

Fig. 3 Surface SEM images of nanofiltration membranes

表2 大分子模板剂对NF膜性能的影响

Table 2 Separation performance of NF composite membranes with or without PANI

样品	添加剂	$F/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$		$R/\%$	
		NaCl	MgSO ₄	NaCl	MgSO ₄
NF-40	No CSA-TEA	50	40	40.0	98.7
	With CSA-TEA	102	79	38.6	98.2

调节NF膜水相配方的pH获得了不同NaCl截留性能的NF膜,截留率(R_{NaCl})的变化可在10%~70%内调节,同时获得的所有NF膜对MgSO₄的截留性能几乎不变,均保持在98%以上。这可能是两亲性模板剂在不同pH条件下电离度的不同改变了水相溶液中分子/离子比所引起。

3.3 分子筛诱导合成RO膜

水相中加入亲水性大分子链,诱导了界面聚合的定向发生。在最近的报道中,有研究在反渗透复合膜中加入小孔的分子筛以提高复合膜的分选性能。具有特定孔道和孔径大小的亲水性分子筛理论上高于反渗透膜的脱盐性能。在RO膜中加入纳米级分子筛显著地提升了复合膜的透水性^[12]。分子筛的小孔可提供水分子优先渗透的通道,使水分子跨膜传质的阻力减小。分子筛对RO复合膜性能的影响见表3。

与亲水性大分子不同,分子筛分散在RO膜配方的水相中制得的复合膜几乎没有脱盐性能。然而分散

表3 分子筛对RO复合膜性能的影响

Table 3 Effects of zeolites on separation performance of RO composite membranes

样品	添加剂	$F/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$		$R/\%$	
		NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
RO	No zeolites	20	99.5	99.5	99.5
	Zeolites in OP [*]	32	99.5	99.5	99.5
	Zeolites in WP [*]	— ^{**}	0.2	0.2	0.2

注:*OP:有机相,WP:水相;**水通量较大,未检测

在有机相获得的RO膜在保持原有的盐截留性能($R_{NaCl} = 99.5\%$)的情况下,水通量增加超过50%, $F = 32 L/(m^2 \cdot h)$ 。图4为在RO膜的有机相配方中分散入纳米级分子筛颗粒制得的聚酰胺/分子筛复合反渗透膜的SEM图。从膜表面和断面的SEM图可观察到,除去典型的峰谷结构外,加入分子筛颗粒的RO膜有更多的“nodule”状结构,与图2中的NF膜相似。

分散于有机相中的分子筛在界面聚合初期并不参与反应。聚酰胺网络首先在膜孔处生成,而后横向生长,此时有分子筛颗粒沉降到界面聚合反应区域内,这些颗粒的存在,改变了聚合物链原有的生长方向,创造了一个聚合物网络生长的受限区域。在这个区域内,单体扩散受到限制,反应活性降低,聚酰胺分子链的生长被抑制,分子量与交联度不能得到有效提高。最终获得了水通量更大的RO复合膜。

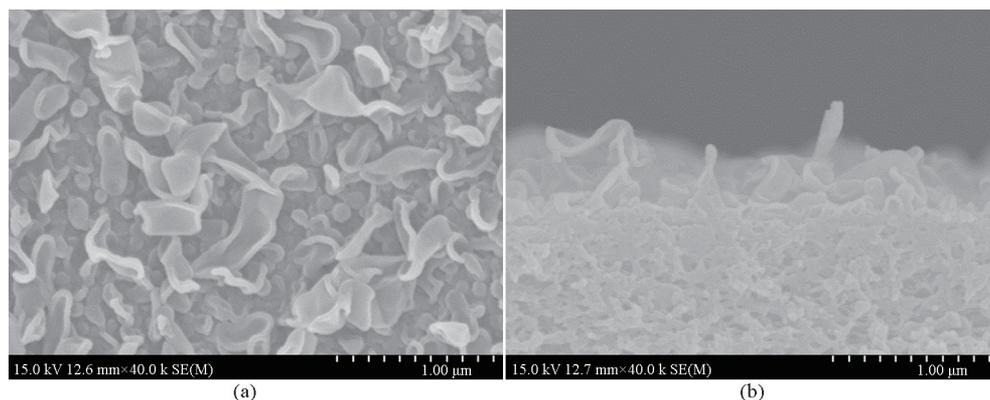


图4 聚酰胺/分子筛RO复合膜表面与断面SEM图

Fig. 4 SEM images of polyamide/zeolites composite membrane

然而,分子筛的空间位阻效应仅在界面反应区域内起作用,并不改变膜孔处聚酰胺网络结构的生成,相比于分子筛表面的区域,膜孔处获得的聚酰胺有更高的分子量和交联度,有效地“密封”住了聚砜超滤膜的膜孔,稳定了复合膜对盐离子的截留性能。

4 结语

设计了一系列在受限空间内界面聚合制备RO/NF复合膜的方法,研究了受保护多胺、亲水性大分子、两亲性模板剂及纳米分子筛颗粒对RO/NF复合膜表面形貌和分离性能的影响,得到结论如下。

1)在RO/NF膜的有机相配方中加入受保护的多胺单体与原有体系反应获得了表面呈过渡态结构的RO/NF复合膜。通过延迟扩散,诱导受保护多胺单体与酰氯在复合膜表面反应,RO膜配方中引入受保护脂肪族多胺获得了类似NF膜表面平整的结构;NF膜配方中引入受保护芳香多胺获得了类似RO膜表面粗糙的结构。

2)NF膜的水相配方中加入大分子模板剂,限制了MPD的扩散,诱导了界面聚合反应的定向发生。在活性连的引导下,聚合物网络的聚集态由无序转变为有序,加入模板剂的NF膜表面呈直径均一的纤维状网络结构。在不同pH值的水箱配方获得的NF膜对二价离子的截留保持在98%以上,对NaCl的截留可在10%~70%调节,提高了NF膜对不同价态离子(R_{MgSO_4}/R_{NaCl})的分离性能。

3)分散在RO膜有机相配方中的分子筛获得的复合膜在保持原有的脱盐性能的情况下,水通量增加超过50%。表面除去典型的峰谷结构外,出现了

更多类似于NF膜的“nodule”状结构,表明分子筛颗粒对聚酰胺的生长有诱导作用。

参考文献

- [1] Hirose M, Ito H, Kamiyama Y. Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 121: 209-215.
- [2] Mukherjee D, Kulkarni A, Gill W N. Chemical treatment for improved performance of reverse osmosis membranes[J]. *Desalination*, 1996, 104: 239-249.
- [3] Kai T, Goto H, Shimizu Y, et al. Development of crosslinked plasma-graft filling polymer membranes for the reverse osmosis of organic liquid mixtures[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 265: 101-107.
- [4] Belfer S, Gilron J, Purinson Y, et al. Effect of surface modification in preventing fouling of commercial SWRO membranes at the Eilat seawater desalination pilot plant[J]. *Desalination*, 2001, 139: 169-176.
- [5] Kwon Y N, Hong S, Choi H, et al. Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415: 192-198.
- [6] Arena J T, McCloskey B, Freeman B D, et al. Surface modification of thin film composite membrane support layers with polydopamine: enabling use of reverse osmosis membranes in pressure retarded osmosis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375: 55-62.
- [7] Zou L, Vidalis I, Steele D, et al. Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 369: 420-428.
- [8] Kong C, Kanezashi M, Yamamoto T, et al. Controlled synthesis of high performance polyamide membrane with thin dense layer for water desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 362: 76-80.
- [9] Kong C, Shintani T, Kamada T, et al. Co-solvent-mediated synthesis of thin polyamide membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 384: 10-16.
- [10] Kamada T, Ohara T, Shintani T, et al. Optimizing the preparation of multi-layered polyamide membrane via the addition of a co-solvent[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453: 489-

497.
[11] Kamada T, Ohara T, Shintani T, et al. Controlled surface morphology of polyamide membranes via the addition of co-solvent for improved permeate flux[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014 ,Available online.

[12] Jeong B H, Hoek E M V, Yan Y S, et al. Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 294: 1-7.

Interfacial polymerization in constricted zone to induced reverse osmosis and nanofiltration membranes oriented synthesis

Tan Zhe, Gao Congjie

(Development Center of Water Treatment Technology, Hangzhou 310012, China)

[Abstract] Herein, we report a new concept, constricted interfacial polymerization to study the formation of polyamide thin film composite membranes. Delayed diffusion of protected polyfunctional amine reacts with acyl chloride to produce a transition surface structure. Hydrophilic macromolecules and amphiphilic template induced interfacial polymerization reacted in a limited zone, the aggregation state of polymer chains transform from a random state to a regular state and membrane permeability increases without a loss of salt rejection. Zeolite nanoparticles dispersed in reverse osmosis (RO) composite membrane changed film morphology and water permeability is increased nearly 50 % with equivalent salt rejection.

[Key words] constricted interfacial polymerization; reverse osmosis; nanofiltration; surface morphology; separation performance