

文章编号:1671-6833(2005)03-0008-04

干/湿相转化法制备聚醚酰亚胺纳滤膜

刘金盾, 罗庆涛, 张浩勤

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以聚醚酰亚胺(PEI)成膜材料,以N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为极性溶剂,以乙二醇二甲醚(DGDE)为挥发性不良溶剂,以磷酸(H_3PO_4)为不挥发性非溶剂,以聚乙二醇(PEG 1 000)为添加剂,以水为凝胶介质,通过干/湿相转化法制备不对称纳滤膜.采用均匀设计法对影响膜性能的主要因素进行了研究,建立了膜性能的回归方程,得到了膜性能与各因素之间的定性和定量关系.增加铸膜液中PEI、 H_3PO_4 、DGDE的含量,或者延长蒸发时间,均可提高膜的截流性能,同时也减小膜的水通量;增加PEG 1000的含量,能有效地提高膜的水通量.

关键词:不对称纳滤膜;干/湿相转化;均匀设计

中图分类号:TQ 028.8; O 648.22

文献标识码:A

0 引言

目前大部分商业化的纳滤膜为通过界面聚合制备的复合聚酰胺膜^[1~3].然而,复合聚酰胺膜中的酰胺基团对游离氯及游离碱十分敏感,从而导致酰胺基团的降解,引起膜性能的下降^[4];另外,采用相转化法可直接通过纺丝技术来制备中空纤维纳滤膜.因此,有必要研究采用相转化法来制备皮层无缺陷的不对称纳滤膜^[4~9].干/湿相转化法制备纳滤膜是在铸膜液组成中添加一定量的低沸点溶剂及其它添加剂,通过蒸发过程中低沸点溶剂的大量蒸发以及从环境中吸收非溶剂水,促使铸膜液表层发生凝胶相分离,从而得到致密的无缺陷皮层;在随后的湿相转化过程,溶剂与非溶剂在膜液和凝胶浴界面发生交换,进一步促使膜内发生相分离.一般来说,所制得的膜的结构是由聚合物溶液的热力学性质和成膜动力学过程来决定.通过调节干相转化过程中溶剂的蒸发速率、蒸发时间以及湿相转化过程中溶剂与非溶剂的交换速率,可以最终控制膜的结构^[7~9].在实际制膜过程中,不同的铸膜液配方、不同的制备条件都对所制得的膜的结构和性能有着直接的影响,各影响因素之间还可能存在着交互影响.目前还不能完全按成膜体系热力学理论和成膜过程传质动力学理论分析结果来优化制膜工艺,需要在成膜理论指导下,结合实验方法,来优化制膜膜工艺条件.

作者采用干/湿相转化法来制备不对称纳滤膜,在成膜体系热力学理论和成膜过程传质动力学理论指导下,运用均匀设计试验法^[10],考察了各影响因素对纳滤膜性能的影响,得到膜性能与各因素之间的定性和定量关系,为进一步的研究工作提供了指导依据.

1 实验部分

1.1 实验所用试剂、仪器

成膜材料聚醚酰亚胺(PEI, Utem 1000)由General Electric 制造;N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)购于广东汕头市西陇化工厂;乙二醇二甲醚(DGDE)购于中国医药集团化学试剂有限公司;磷酸(H_3PO_4)、聚乙二醇(PEG 1000)购于天津市津东天正精细化学试剂厂;碘化钾、碘、硼酸、氯化钡购自郑州化学试剂二厂.

自制静态杯式膜器(有效膜面积为 36.3cm^2)用于膜分离性能的表征;日本岛津公司生产的UV-2450 紫外/可见光分光光度计用于分析.

1.2 纳滤膜的制备

60°C 温度下,PEI溶于溶剂NMP中,加入低沸点溶剂DGDE及添加剂 H_3PO_4 、PEG 1000等,配制成均相的铸膜液,经过滤、脱气预处理后静置48h以上,铸膜液通过流涎法制得厚度为 $200\mu\text{m}$ 的初生膜,置于空气(温度 $25\pm 1^\circ\text{C}$,相对湿度 $(40\pm 5)\%$)中对流蒸发一段时间,浸入凝胶浴中,膜

收稿日期:2005-03-14;修订日期:2005-05-25

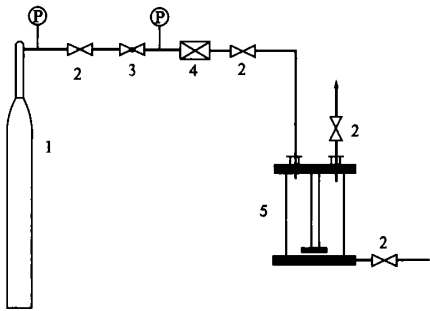
基金项目:河南省高校杰出科研人才创新工程资助项目(2001KYCX 006)

作者简介:刘金盾(1963-),男,河南省滑县人,郑州大学教授,博士,主要从事膜传质及膜分离方面的研究.

凝胶固化 30 min 后,再经清水漂洗浸泡 24 h 以上,使溶剂交换彻底,待测.

1.3 膜的性能测试

将膜在 1.0 MPa 下预压 1 h 后,在 0.8 MPa 下测定膜的纯水通量及膜对 PEG 400 的溶质截留率(原料液浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).膜性能表征装置如图 1.采用 UV-2450 紫外/可见分光光度仪来测定 PEG 400 溶液的浓度^[1].



1—气瓶;2—截止阀;3—减压阀;4—稳压阀;5—膜组件
图 1 纳滤膜性能测试流程图

Fig.1 Schematic diagram of the measurement of separation property of nanofiltration membrane

1.4 实验设计

通过一系列的探索性实验,寻找影响膜性能的主要因素和基本规律.按照均匀设计原理优化制膜配方及工艺,所得实验数据用 SPSS^[13] 进行处理,得到模型回归方程.

2 结果与讨论

2.1 均匀设计试验因素及水平

在干/湿相转化法制备不对称纳滤膜过程中,除了非溶剂、溶剂、聚合物这 3 种主要组分外,一般还要再添加其他组分,来调节膜结构,改善膜的性能.所以,在实际制膜过程中,影响最终成膜性能的因素很多.研究表明:在外界温度、湿度不变的情况下,聚合物含量、混合溶剂中低沸点弱溶剂所占百分比、添加剂的种类及其含量、蒸发时间等是影响制膜最终性能的决定性因素.因此,本实验主要考察聚合物 PEI 含量(质量分数)、溶剂中低沸点溶剂 DGDE 所占百分比(%)、非溶剂添加剂 H_3PO_4 的含量(质量分数)、大分子添加剂 PEG 1000 的含量(质量分数)、蒸发时间(s)这 5 个因素对成膜最终性能(纯水通量、对溶质 PEG 400 的截留率)的影响,试验方案及结果如表 1 所示.

表 1 均匀设计试验方案及试验结果

Tab 1 The uniform design scheme and experiment results

膜号	试验条件					试验结果	
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y_1	y_2
1#	16	8	1.2	8	25	3.19	82.7
2#	16	16	2.4	6	25	3.59	96.0
3#	18	24	0.9	4	20	12.30	77.6
4#	18	32	2.1	2	20	3.59	99.9
5#	20	4	0.6	8	15	25.60	32.9
6#	20	12	1.8	6	15	21.41	57.7
7#	22	20	0.3	4	10	15.59	70.0
8#	22	28	1.5	2	10	6.39	96.1

表中 x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 x_5 分别代表聚合物 PEI 含量(质量分数)、混合溶剂中弱溶剂 DGDE 所占百分比(%)、非溶剂添加剂 H_3PO_4 的含量(质量分数)、大分子成孔剂 PEG 1000 的含量(质量分数)、蒸发时间(s); y_1 、 y_2 分别代表纯水通量($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)、对 PEG 400 的截留率(%) .

2.2 均匀试验结果的回归分析

采用以下回归模型:

$$y=b_0+\sum_{i=1}^m b_i x_i+\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m b_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

来拟合表 1 的数据,通过 SPSS 软件进行回归分析,只保留对结果影响最显著的项,从方程中剔除那些影响不很显著的项,回归后得如下结果.

以水通量为目标函数,回归方程为

$$y_1=898.638-38.445x_1+1.145x_4x_4-0.539x_5x_5 \quad (2)$$

以膜对 PEG 400 的截留率为目标函数,回归方程为

$$y_2=-183.89+2.07x_2+0.398x_1x_1+0.06x_1x_3+0.232x_5x_5 \quad (3)$$

2.3 对回归方程的分析

由回归方程可以看出,铸膜液中聚合物含量(x_1)、添加剂 PEG 1000 含量(x_4)、蒸发时间(x_5)是影响膜的水通量(y_1)的主要因素,与之相比,溶剂中 DGDE 所占的比例(x_2)、非溶剂添加剂 H_3PO_4 (x_3)对 y_1 影响不大;对膜的截留性能(y_2)而言,影响较大的因素是铸膜液中聚合物含量(x_1)、溶剂中 DGDE 所占的比例(x_2)、非溶剂添加剂 H_3PO_4 (x_3)及蒸发时间(x_5), x_1 和 x_3 之间还存在着交互作用.方程中并未体现添加剂 PEG 1000 含量(x_4)对膜的截留性能(y_2)的影响,说明 x_4 对 y_2 的影响不是显著.

2.3.1 铸膜液中聚合物含量(x_1)的影响

由方程 (2)、(3) 可知,铸膜液中 x_1 对成膜的

渗透性能和截留性能都有较大的影响,随 x_1 铸膜液中聚合物含量 x_1 含量的增加,所成膜的截留性能提高,同时膜的渗透性能降低.

2.3.2 溶剂中 DGDE 所占的比例(x_2)的影响

由方程(3)可知,溶剂中 x_2 是影响成膜截留性能(y_2)的主要因素,增大溶剂中 x_2 的比例能明显提高成膜的截留性能;在干相转化过程中,对流空气从膜液表面带走了大量的易挥发的低沸点的弱溶剂,并且提供了足够的水蒸汽吸收至膜液中去,使得外表层几微米厚度的膜液组成处于非稳相分离区域,导致表皮层发生瞬间旋节线(Spinodal)相分离,贫相区产生垂直于界面的毛细管力,富相被该毛细管力拉到一起形成均相的皮层^[5,9].增大混合溶剂中低沸点弱溶剂的含量,将加快对流蒸发时表皮层相分离的速度,促使完整的无缺陷致密皮层结构的形成,这将极大地增加成膜的截留性能.同时也降低了膜的渗透性能,但影响不大.溶剂中 x_2 的比例受铸膜液热力学平衡的影响, x_2 的增加,将使铸膜液的凝胶值下降,影响铸膜液的稳定性.

2.3.3 非溶剂添加剂 H_2PO_4 (x_3) 的影响

从方程(3)可以看出,成膜的截留性能随 x_3 的增加而增加,并且与 x_1 产生正交互作用.这是由于 H_2PO_4 的加入,改变了膜液中高聚物分子的构象,影响了聚合物在铸膜液中的分散状态^[13].铸膜液中 x_3 越高, x_1 越大,体系越靠近分相点,在蒸发阶段越容易产生瞬间相分离,形成完整的致密皮层,增加膜的截留性能.

2.3.4 添加剂 PEG 1000 含量(x_4)的影响

从方程(2)可以看出,在铸膜液体系中增加一定量的 x_4 ,能有效地增加所制备膜的纯水通量. x_4 的主要作用为:增大膜的孔径和膜的孔隙率、提高膜的孔间连通度.

2.3.5 蒸发时间(x_5)的影响

从方程(2)、(3)可以看出,在干/湿相转化法制膜过程中, x_5 对膜的渗透性能和截留性能都产生较大的影响,延长蒸发时间,能有效地增加膜的截留性能,降低膜的渗透性能.主要是由于延长蒸发时间,能进一步增加致密皮层的完整无缺陷性,增加了膜的截留性能;同时也增加了致密皮层的厚度,大大增加了膜的阻力,对膜的渗透性能产生较大的影响.因此应控制合适的对流蒸发强度和蒸发时间,既要尽量地避免缺陷孔的产生,又要使皮层尽量变薄,从而提高成膜的渗透性能.

3 结论

采用干/湿相转化法来制备不对称聚醚酰亚胺纳滤膜,运用均匀设计试验法,考察了各影响因素对膜性能的影响,建立起膜水通量及截留性能的回归方程,不仅可以了解膜的制备过程中各个因素及各个因素之间的交互作用对膜性能的影响,也可在制备工艺改变的情况下对所成膜的性能进行预测.这可用来指导具体的试验,减少试验次数并得到较为理想的试验结果,有利于成膜工艺的优化和最终膜性能的改进及提高.

参考文献:

- [1] MULDER M.膜技术基本原理[M].李琳,译.北京:清华大学出版社,1999.55~56.
- [2] 王湛.膜分离技术基础[M].北京:化学工业出版社,2000.193.
- [3] 高爱环,刘金盾,张浩勤,等.聚哌嗪酰胺复合纳滤膜制备及其性能表征[J].高校化学工程学报,2004,18(1):28~32.
- [4] KIMI C, LEE K H, TAK T M. Preparation and characterization of integrally skinned uncharged polyetherimide asymmetric nanofiltration membrane[J]. J Membr Sci, 2001, 183(2):235~247.
- [5] PINNAUI, KOROS W J. Structures and gas separation properties of asymmetric polysulfone membranes made by dry, wet and dry/wet phase inversion[J]. J Appl Polym Sci, 1991, 43:1491~1502.
- [6] PINNAUI, KOROS W J. A qualitative skin layer formation mechanism for membranes made by dry/wet phase inversion[J]. J Polym. Sci., Polym Phys, 1993, 31(3):410~427.
- [7] 肖通虎,葛俊豪,周美娟,等.非对称结构的 CO_2 分离膜成膜过程的研究[J].化学物理学报,2001,14(2):223~230.
- [8] ISMAIL A F, LAI P Y. Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultra thin skinned asymmetric polysulfone membranes for gas separation[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 33(2):127~143.
- [9] KIMI C, LEE K H. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion[J]. J Membr Sci, 1998, 138(2):153~163.
- [10] 方开泰.均匀设计与均匀设计表[M].北京:科学出版社,1994.13~18.
- [11] 刘海霞,张浩勤,刘金盾,等.分光光度法测定不同分子量聚乙二醇浓度[J].河南化工,2004,21(5):36~37.

[12] 黄 海,罗友丰,陈志英. Spss 10.0forwindows 统计分机[M] . 北京:人民邮电出版社,2001.

[13] 李战胜,江成璋. 非溶剂添加剂对 PESNMP 铸膜液性质的影响[J] . 膜科学与技术,2001,21(5) :1~6.

Preparation of Polyetherimide Nanofiltration Membrane by
Dry /Wet Phase Inversion

LIU Jin -dun , LUO Qing -tao , ZHANG Hao -qin

(School of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002,China)

Abstract : The polyetherimide (PEI) asymmetric nanofiltration (NF) membranes are developed with the dry /wet phase inversion methods from the casting solution containing N -methyl -2pyrrolidone (NMP) as a solvent , diethylene glycol dimethyl ether (DGDE) as a weak nonsolvent additive , H₃PO₄ as a strong nonsolvent additive and poly ethylene glycol 1000 as an additive . Water is used as a coagulant . The uniform design is used to investigate the main factors that have significant effect on the properties of membrane . The data of experimental results are processed by SPSS software to establish the regression equation . An increase in mass Fraction of PEI , H₃PO₄, DGDE in casting solution and evaporation time will cause a decrease in the flux of pure water and an increase in the solute rejection rate of membrane . If poly ethylene glycol 1000 into the polymer solution is added , the pure water flux of the membrane will rise .

Key words : asymmetric nanofiltration membrane ; dry /wet phase inversion ; uniform design

《 生命科学学报》——郑州大学学报海外版(英文刊)
征 稿 简 则

在郑州大学和郑州大学北美校友会的共同努力下,Life Science Journal -Acta Zhengzhou University Oversea Version(郑州大学学报海外版《 生命科学学报》) 于 2005 年正式创刊了。该刊是在美国国会图书馆注册的一种国际性、综合性学术期刊,国际标准刊号为:ISSN 1097-8135, 双月刊,由美国 Marsland Press 出版。该刊主要刊登国内外与生命科学有关的高质量的学术研究论文(内容包括临床医学、口腔医学、药学、生理学、病理学、卫生学、预防医学、细胞生物学、遗传与发育生物学、免疫学、生化与分子生物学、应用物理、应用化学等以及特殊约稿), 论文写作形式可以是研究报告、评论、快讯、综述、研究简讯等。本刊的宗旨就是促进生命科学领域的最新研究成果在世界范围内的快速传播,促进郑州大学的科研成果与世界的交流,为郑州大学的科研工作和国内外科技工作者服务。

论文写作要求详见 <http://www2.zzu.edu.cn/xb/>
投稿邮箱:郑州市高新技术开发区科学大道 100 号(邮编:450001)
郑州大学学报海外版《 生命科学学报》编辑部
电话:0371-67781272
Email lifesciencej@163.com
网址 <http://www.sciencepub.org/life/>