

摘 要

复合纳滤膜由于其特殊的制备过程、特殊的孔径范围具有特殊的分离性能，填补了反渗透和超滤之间的空白，其研究与应用已引起广大膜技术人员的关注。本课题采用聚砒基膜，以哌嗪、间苯二甲酰氯及均苯三甲酰氯体系在其表面涂层制备平板及中空纤维复合纳滤膜。

通过改变聚砒二甲基乙酰胺溶液的配比，刮制合适的平板聚砒基膜。用不同浓度的哌嗪水相、酰氯有机相，通过改变两相处理的时间和热处理的时间与温度寻找合适的条件制备性能较佳的平板复合纳滤膜。间苯二甲酰氯为交联剂体系时合适的制备条件是：哌嗪水相浓度为 0.5wt%左右，酰氯有机相浓度为 0.45wt%左右，水相处理时间为 4min 左右，有机相处理时间为 6min 左右，热处理的时间约为 20min，温度为 70℃左右；均苯三甲酰氯为交联剂体系时合适的制备条件是：哌嗪水相浓度为 0.45wt%左右，酰氯有机相浓度为 0.15wt%左右，水相处理时间为 4min，有机相处理时间为 3min 左右，热处理时间与温度同间苯二甲酰氯体系。用傅立叶红外光谱仪分析纳滤膜超薄脱盐层的组成，用扫描电子显微镜及环境扫描电子显微镜观察膜的微观结构。

在平板复合纳滤膜研制的基础上，利用中空纤维聚砒超滤膜为基膜，同样通过改变以上主要影响因素，摸索合适的制备中空纤维复合纳滤膜的条件。间苯二甲酰氯体系合适的制备条件是：哌嗪水相浓度为 0.5wt%左右，酰氯有机相浓度为 0.45wt%左右，水相处理时间为 2min 左右，有机相处理时间为 4~6min 左右，热处理的时间约为 20~25min，温度为 70℃左右；均苯三甲酰氯体系合适的制备条件是：哌嗪水相浓度为 0.45wt%左右，酰氯有机相浓度为 0.15wt%左右，水相处理时间为 2min 左右，有机相处理时间为 3min 左右，热处理时间与温度同间苯二甲酰氯体系。用傅立叶红外光谱仪分析纳滤膜超薄脱盐层的组成，用扫描电子显微镜及环境扫描电子显微镜观察膜的微观结构。

在以上合适条件下可制得性能较佳的复合纳滤膜，该膜在 25℃，0.8MPa 下，对 1g/LMgSO₄ 溶液的脱盐率可达 95%以上，对 2g/LNaCl 溶液的脱盐率在 50%左右，平板纳滤膜的通量可达 50L/m²h，中空纤维纳滤膜的通量在 15L/m²h 左右。

关键词：聚哌嗪酰胺 聚砒 复合纳滤膜

ABSTRACT

Because of its special pore size and special process during preparation, nanofiltration membrane has special separation performance. Nanofiltration exactly fills the gap between ultrafiltration and reverse osmosis. The research and application about nanofiltration membrane is paid widely attention among membrane research persons. Using polysulfone membrane as substrate, piperazine and isophthaloyl chloride (IPC) or trimesoyl chloride (TMC) as monomers, composite nanofiltration membrane was prepared through interfacial polymerization.

Appropriate substrate membrane was prepared through changing proportion of polysulfone solution. Using different concentration piperazine and IPC or TMC, through changing immersion time, heat treatment time and temperature, composite nanofiltration membrane with good performance was prepared. Appropriate conditions about IPC system are as following: concentration of piperazine is about 0.5wt%, concentration of IPC is about 0.45wt%, immersion time is about 4min and 6min respectively. Time and temperature about heat treatment are about 20min and 70 °C respectively. Appropriate conditions about TMC system are as following: concentration of piperazine is about 0.45wt%, concentration of TMC is about 0.15wt%, immersion time is about 4min and 3min respectively. Time and temperature about heat treatment are about 20min and 70 °C respectively. Microstructure of composite layer was analysed by Fourier Transform Infrared Adsorption Spectrum (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Environment Scanning Electron Microscopy (ESEM).

Using polysulfone hollow fiber membrane as substrate, appropriate condition of preparation of composite hollow fiber nanofiltration membrane was studied on the bases of sheet membrane. Appropriate conditions about IPC system are as following: concentration of piperazine is about 0.5wt%, concentration of IPC is about 0.45wt%, immersion time is about 2min and 4~6min respectively. Time and temperature about heat treatment are about 20~25min and 70 °C respectively. Appropriate conditions about TMC system are as following: concentration of piperazine is about 0.45wt%,

concentration of TMC is about 0.15wt%, immersion time is about 2min and 3min respectively. Time and temperature about heat treatment are about 20~25min and 70 °C respectively. Microstructure of composite layer is analysed by the means same as sheet membrane.

Under the appropriate condition, composite nanofiltration membrane with good performance was prepared. At 25°C, 0.8MPa, the rejection ratio of 1g/L MgSO₄ solution can over 95%, the rejection ratio of 2g/L NaCl solution is about 50% , the flux of sheet membrane can over 50L/m²h and the flux of hollow fiber membrane is about 15L/m²h.

Key Words: polypiperazine-amide composite nanofiltration membrane
polysulfone

第一章 引言

1.1 膜分离技术发展概况

膜在大自然中特别是在生物体内是广泛存在的,但是人类对它的认识、利用、模拟直至人工合成的历史过程却是漫长而曲折的。直到 19 世纪中叶 Graham^[1]发现了透析现象,人们才开始重视对膜的研究。最初,许多生理学家所使用的膜主要是动物膜。一直到 1864 年, Traube 才成功地制成人类历史上第一张人造膜—亚铁氰化铜膜。1930 年 Teorell, Meyer, Sievers 等对膜电势的研究为电渗析和膜电极的发明打下了基础。1950 年 W.Juda 等试制成功第一张具有实用价值的离子交换膜,电渗析过程得到迅速的发展。1960 年 Loeb 和 Sourirajan^[2]共同制成了具有高脱盐率、高透水量的非对称醋酸纤维素反渗透膜,使反渗透过程迅速由实验室走向工业应用。与此同时,这种用相转化技术制备具有超薄皮层(分离层)的分离膜的新工艺,引起了学术、技术和工业界的广泛重视,在它的推动下,随后迅速出现了一个研究各种分离膜的高潮^[3,4,5,6]。

半个世纪以来膜分离完成了从实验室到大规模工业应用的转变,成为一项高效节能的新分离技术。与常规分离方法相比,膜分离过程具有能耗低、单级分离效率高、过程简单、不污染环境等优点,是解决当代的能源、资源和环境问题的重要高新技术,并将对二十一世纪的工业技术改造起着深远的影响。目前世界上许多国家,特别是发达国家,都把膜分离技术列入优先发展的高新技术之一,并迅速实现其产业化。膜分离技术的应用成果已涉及化工、食品、医药、环境保护乃至生命科学等领域。膜技术的核心是膜^[7]。随着膜技术的发展,膜的品种和材料不断涌现,对膜性能的要求也越来越高。

1.2 膜分离概念及膜过程分类

1.2.1 膜分离概念

膜分离是利用一张特殊制造的、具有选择透过性能的薄膜,在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种分离新方法。这种薄膜必须具有使有的物质

可以通过、有的物质不能通过的特性。膜可以是固相、液相或气相。目前使用的分离膜绝大多数是固相膜^[8]。膜分离法可用于液相和气相。对于液相分离，可用于水溶液体系、非水溶液体系、水溶胶体系以及含有其他微粒的水溶液体系^[9]。

1.2.2 膜过程分类

现已工业应用的膜过程分类及其基本特征如表 1^[8]。

表 1 已工业应用的膜过程分类及其基本特征

膜过程	推动力	传递机理	膜类型
微滤 (MF)	压力差 约 100kPa	筛分	多孔膜
超滤 (UF)	压力差 100-1000kPa	筛分	非对称膜
纳滤 (NF)	压力差 500-1500kPa	溶解扩散 Donna 效应	非对称膜 复合膜
反渗透 (RO)	压力差 1000-10000kPa	优先吸附 毛细管流动 溶解扩散	非对称膜 复合膜
渗析 (D)	浓度差	筛分、微孔膜内的受阻扩散	非对称膜 离子交换膜
电渗析 (ED)	电化学势, 电渗透	反离子经离子交换膜的迁移	离子交换膜
气体分离 (GS)	压力差 1000-10000kPa 浓度差 (分压差)	溶解扩散 分子筛分努森扩散	均质膜、复合膜 非对称膜、多孔膜
渗透汽化 (PVAP)	浓度差 分压差	溶解扩散	均质膜、复合膜、 非对称膜
乳化液膜 (ELM)	浓度差 pH 差	促进传递 溶解扩散传递	液膜

1.3 纳滤膜的特点、分离原理及其研究现状

1.3.1 纳滤膜的特点

纳滤是介于反渗透和超滤之间的新型膜分离手段, 又称“低压反渗透”或“疏松反渗透”。由于其特殊的孔径范围和制备时的特殊处理(如复合化、荷电化), 使得纳滤膜具有较特殊的分离性能^[10]。纳滤膜的一个很大特征是膜上或者膜中存在带电基团, 因此纳滤膜分离具有两个特性, 即筛分效应和电荷效应, 分子量大于膜的截留分子量的物质, 将被膜截留, 反之则透过, 这就是膜的筛分效应。利用筛分效应, 可以将不同分子量的物质分离。膜的电荷效应又称为 Donnan 效应, 是指离子与膜所带电荷的静电相互作用。纳滤膜表面分离层可以由聚电解质构成, 膜表面带有一定的电荷, 大多数纳滤膜带有负电荷。它们通过静电相互作用, 阻碍多价离子的渗透, 这是纳滤膜在很低压力下仍具有较高脱盐性能的重要原因。纳滤膜的特点主要体现在以下几方面^[11]:

(1) 对不同价态离子截留效果不同, 对单价离子的截留率低, 对二价和高价离子的截留率明显高于单价离子。对阴离子的截留率按下列顺序递增: NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 。对阳离子的截留率按下列顺序递增: H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} 。

(2) 对离子截留受离子半径影响, 在分离同种离子时, 离子价数相等, 离子半径越小, 膜对该离子的截留率越小, 离子价数越大, 膜对该离子的截留率越高。

(3) 对疏水型胶体油、蛋白质和其它有机物有较强的抗污染性, 与 RO 膜相比较, NF 膜具有操作压力低, 水通量大的特点; 与微滤(MF)相比较, NF 又具有截留低分子量物质能力强, 对许多中等分子量的溶质, 如消毒副产物、前驱物, 农药等微量有机物, 致突变物等杂质能有效去除, 从而确定 NF 在水处理中的地位。

图 1^[12,13]表征了纳滤在膜分离过程中的位置。从中可以看出纳滤恰好填补了超滤和反渗透之间的空白, 它能截留透过超滤膜的那部分小分子量的有机物, 透过被反渗透膜所截留的无机盐^[14]。其特点是操作压力低、运行成本低。与电渗析、离子交换和传统热蒸发技术相比, 纳滤技术可同时脱盐兼浓缩, 在有机物与无机

物混合液的分离浓缩方面具有其它方法无可比拟的优点。

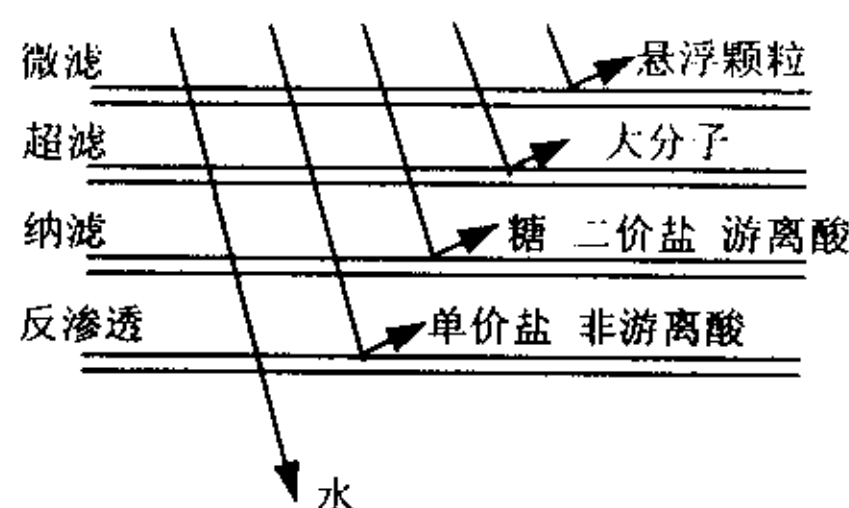


图 1 纳滤在膜分离中的位置

1.3.2 纳滤膜的分离原理

纳滤同超滤和反渗透一样，均以压力差为驱动力，但其传质机理有所不同，超滤膜由于孔径较大，传质过程主要为孔流形式(筛分效应)；反渗透膜属于无孔膜，其传质过程为溶解—扩散过程(静电效应)。纳滤膜存在纳米级微孔，且大部分荷负电，对无机盐的分离行为不仅受化学势控制，同时也受电势梯度的影响。对于纯电解质溶液，因 Donnan 平衡，同性离子会被带电的膜活性层所排斥，如果同性离子为多价，截留率会更高，同时为了保持电荷平衡，反离子也会被截留，导致电迁移流动与对流方向相反^[15]。但是，带多价反离子的共离子较带单价反离子的共离子其截留率要低，这可能是因为多价反离子对膜电荷的吸附和屏蔽作用^[16, 17]。

对于两种同性离子混合物溶液，根据 Donnan 理论，与它们各自的单纯盐溶液相比，多价共离子比单价共离子更容易被截留。两种共离子的混合液，由于它们迁移率的不同，使低迁移的反离子的截留逐渐地减少，而高迁移的反离子的浓度增加，造成对流和电迁移的“抵消”^[18]。

纳滤膜对极性小分子有机物的选择性截留是基于溶质的尺寸和电荷。溶质的传递可以理解为以下两步：第一步，根据离子所带电荷选择性地吸附在膜的表面；第二步，在扩散/对流/电泳移动性的共同作用下传递通过膜^[19]。Martin-OrueC 等^[20]对氨基酸和多胺的纳滤机理进行研究认为：不论是哪种溶液，在溶质的传递行为中、其电荷效应(即与膜电荷相同的离子同膜的排斥或与膜电荷相反的离子的吸引)比尺寸效应更占优势。中性氨基酸也可以被看作是带一个正电荷和一个

负电荷的氨基酸, 每种氨基酸的传递是同其正负电荷的数目而不是同球体静电荷相关。这确定了由对流—吸引和排斥以及对流—电迁移而形成溶质通过膜的流动, 导致了溶质的传递。

Van der Bruggen B 等^[21]在 4 种纳滤膜上研究了 25 种有机物的分子大小, 极性 & 电荷对截留的影响, 在过去的研究中, 截留率被表示为分子量的函数。截留分子量: 截留率为 90% 的溶质的分子量, 被用来衡量膜的截留性能。分子量只表示分子的相对质量, 不代表分子的几何特性, 截留率可能会由于分子的其它化学结构和特性(电荷、极性)的不同而不同。研究发现, 截留率与表示分子尺寸的 3 种参数(Stokes 直径、当量摩尔直径和计算分子直径)之间有很好的相关性, 因此可以用截留率与尺寸参数的曲线关系代替截留分子量来描述膜的特性。实验结果统计分析发现, 截留率的极性效应, 高偶极矩的分子与无极性的分子相比截留率较低, 这种独立的膜电荷效应可解释为静电作用而使偶极朝向膜。有机分子的截留行为受电荷的影响, 这种效应在膜之间存在着重要的不同: 小孔隙的膜受电荷影响小, 当孔隙变大后, 这种效应就变得更为重要, 当孔隙非常大时, 电荷效应成为了高电荷膜截留率的决定因素。Wijmans 等^[22]认为, 当膜的孔径很小时, 其传质机理为处于孔流机理和溶解—扩散机理之间的过度态, 过度态的孔径为 0.5nm~1.0nm, 也就是纳米膜的孔径范围。

1.3.3 纳滤膜的研究现状

纳滤膜的研究与发展非常迅猛。从美国专利看: 最早的有关纳滤技术的专利出现于 80 年代末, 到 1990 年, 只有 9 项专利。在以后的 5 年中(1991-1995), 出现 69 项专利, 到目前为止, 有关纳滤膜及其应用的专利已超过 330 项, 其中有关其制备技术的仅有 42 项, 而有关其应用的近 300 项, 约占 90%。而我国有关纳滤膜制备及应用的研究甚少。近年来, 纳滤膜尤其是复合纳滤膜的研究与应用已引起广大膜技术人员的关注。

纳滤膜的制备工艺和反渗透类同。有相转化法、稀溶液涂层法、界面聚合法、热诱导相转化法、化学改性法、等离子聚合法和无机膜用的溶胶-凝胶法等^[23]。其中复合法是目前使用的最多也是最有效的制备纳滤膜的方法, 也是生产商品化纳滤膜品种最多, 产量最大的方法^[24]。该方法就是在微孔基膜上复合上一层具有

纳米级孔径的超薄表层。常用超薄表层的制备及复合方法主要有涂敷法、界面聚合法、就地聚合法、等离子聚合法、动力形成法等^[25]。

涂敷法就是将多孔基膜的上表面浸入到聚合物的稀溶液中，然后将基膜从溶液中拉出阴干或将高聚物制膜液涂刮到基膜上后，经外力将铸膜液压入基膜的微孔中，再经 L-S 相转化法成膜。该方法的关键是合理选择浸涂液组成及制膜工艺条件。

界面聚合法或界面缩合法是以 Morgan 的相界面聚合原理为基础，使反应物在互不相溶的两相界面处发生聚合成膜。一般方法是将微孔基膜浸入亲水单体的含水溶液中，排除过量的单体溶液，然后再浸入某种疏水单体的有机溶液中进行液-液界面缩聚反应，再经水解荷电化或离子辐射，或热处理等过程在基膜的表面形成致密的超薄层，该法的关键是基膜的选择和制备及控制反应物在两相中的分配系数和扩散速度，这种制备方法的优点是通过改变两种溶液中的单体浓度，可以很好地调控选择性膜层的性能。界面缩合是将基膜浸入聚合物的预聚体稀溶液中，取出并排除过量的溶液，然后再浸入交联剂的稀溶液中进行短时间的界面交联反应，最后取出加热固化。

就地聚合法又称单体催化聚合，它是将基膜浸入含有催化剂并在高温下能迅速聚合的单体稀溶液中，取出基膜，除去过量的单体稀溶液，在高温下进行催化聚合反应，再经适当的后处理，得到具有单体聚合物超薄层的复合膜。

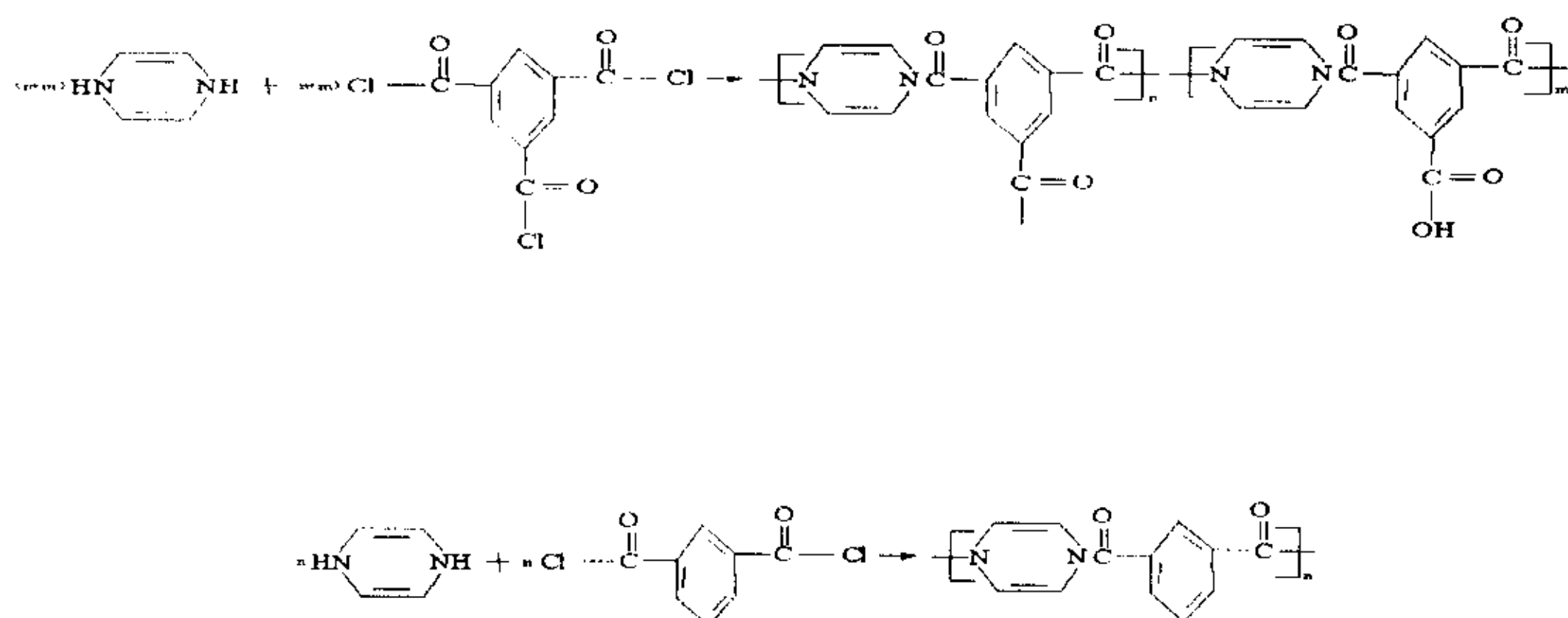
复合纳滤膜的研究最早可追溯到 70 年代末 JE Cadotte 的 NS-300 复合膜研究。复合纳滤膜通常以聚砜作为支撑膜，通过界面聚合法、稀溶液涂敷法或等离子体聚合法等技术制备超薄复合层。自 80 年代以来，国际上相继开发了各种不同品牌的商品复合型纳滤膜，主要商品纳滤膜系列有 NF, NTR, UTC, ATF, MPT, MPF, SU, Desal-5 及 A-15 膜等。主要膜品种有芳香族聚酰胺类复合纳滤膜、聚哌嗪酰胺类复合纳滤膜和磺化聚醚砜类复合纳滤膜^[26-30]。如 US. Pat. No. 4259183^[31]将支撑体在稀的哌嗪水溶液中浸渍后将其放入 1, 3, 5-均苯三甲酰氯溶液中，制得复合膜。该膜可用于纳滤工艺处理被细菌污染的水质。US. Pat. No. 4277344^[32]、4828708^[33]也采用类似的方法制备纳滤膜，只是用 1, 3-亚苯基二胺代替哌嗪。US. Pat. No. 5693227^[34]以 PS 作支撑体，以氨基烷基嘧啶混合物作催化剂，由亲电试剂和亲核试剂发生逐步缩聚制得纳滤膜。该膜具有光滑

的表面特性。US. Pat. No. 5152901^[35]将聚醚砜溶液涂在聚酯的无纺布上作支撑层。界面聚合的水相含丁二烯-苯乙烯树脂，带氨基的哌嗪及氢氧化钠水溶液，有机相是含有交联剂的乙烷溶液。该膜对水中的游离氯及次氯酸盐有较好的抗蚀性能。US. Pat. No. 6113794^[36]用 PAN 膜作底层，用活性交联的多孔亲水高聚物作涂层，制得纳滤膜。该膜具有较好的抗溶剂性，在 PH < 7 和较宽的温度范围内显示良好的稳定性，可用于单糖，二糖或多糖的分离。US. Pat. No. 5616249^[37]制备的纳滤膜与以往的膜相比具有较好的抗流量降低性。

国内复合纳滤膜的研究始于 80 年代，先后进行了多种复合纳滤膜的研究与开发，取得了一些较好的结果，并进行了部分纳滤过程的开发^[38-40]。如宋玉军等^[41]采用界面聚合技术在聚砜基膜上分别用两种多元胺和多元酰氯反应成膜，然后经高温等后处理制备了低压（0.3MPa）下具有高脱盐率和水通量的两种复合纳滤膜。梁雪梅等^[42]分别以 PES 及 SPSF/PES 合金膜为基膜，以二元酚 BPA 和二元酰氯（间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯）为界面缩聚的体系制备了聚芳酯复合纳滤膜，该膜在 0.2MPa 的压力下水通量为 1.99L/(m²h)，NaCl 截留率在 90%以上，对有机染料分子酸性大红 GR（MW556）和酸性墨水兰 G（MW799）的截留率分别为 82.1% 和 93%。此外，邢丹敏等^[43]也制备了磺化聚砜及聚酰胺复合纳滤膜。夏永清等^[44]以无纺布增强的聚砜超滤膜为基膜，以 SPES 为膜材料，乙二醇甲醚为溶剂，聚乙二醇，乳酸等为添加剂构成浸涂液，制备了适宜于硫酸盐型咸水脱盐的耐氯复合半透膜。俞三传等^[45]采用涂敷法制备了耐热、耐酸碱、耐游离氯的 SPES 复合半透膜。

1.4 课题的研究内容与设计原理

由于聚砜原料价廉易得，制膜简单，有良好的机械强度和抗压密性，有良好的化学稳定性，且能抗生物降解，目前被广泛地用于超滤膜和复合用多孔支撑膜的制作^[46]。本课题采用聚砜基膜，以哌嗪水溶液与对苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯正己烷有机溶液发生界面聚合反应，在聚砜基膜上形成一超薄脱盐层，从而制备聚哌嗪酰胺复合纳滤膜。主要反应原理如下：



研究内容主要包括以下几个方面：

1. 合成均苯三甲酰氯。
2. 制备平板聚砜基膜，通过改变哌嗪水相和间苯二甲酰氯有机相的浓度、水相与有机相的反应时间、热处理的时间和温度制备不同的复合纳滤膜，利用膜性能评价装置测试膜的通量和脱盐率，利用扫描电镜观察膜的微观结构，用傅立叶红外光谱仪分析界面聚合产物。由膜性能确定合适的制备复合纳滤膜的条件。
3. 利用聚砜中空纤维基膜，在平板复合纳滤膜的研究基础上探讨合适的制备中空纤维复合纳滤膜的条件。观察膜的微观结构，分析界面聚合产物结构。
4. 以自制均苯三甲酰氯代替间苯二甲酰氯，通过改变两相浓度、反应时间、热处理时间和温度制备不同条件下的平板复合纳滤膜，由膜性能及其微观结构确定合适的复合纳滤膜制备条件。
5. 由于基膜对最终复合纳滤膜性能的影响很大，故自制合适的中空纤维基膜，在平板及膜天公司中空纤维基膜的研究基础上，探讨合适的制备复合纳滤膜的条件，制备出性能较佳的中空纤维复合纳滤膜。利用扫描电镜观察其微观结构。

1.5 课题的意义及创新点

纳滤膜的研究在国外已取得比较理想的成果，已有好多品种纳滤膜产品问世。而国内对纳滤膜的研究刚刚起步且仍停留在实验室研究的阶段，更主要的是，

对纳滤膜的研究仍停留在平板纳滤膜的研究。本课题在对平板复合纳滤膜研制条件探讨的基础上研制中空纤维复合纳滤膜，最终研制得性能较好的中空纤维复合纳滤膜。另外，本课题采用复合技术形成的超薄层很薄可达几纳米（nm），从而使得跨膜压差和操作压力大幅度下降。而凹凸不平的皱形表面提高了过滤的有效面积，使通量大大提高。因此，制备所得复合纳滤膜性能比较优越。

第二章 复合纳滤膜的研制

2.1 概述

由于中空纤维复合纳滤膜的研制比较困难,本课题首先探讨了合适的制备平板复合纳滤膜的条件,以此条件作为研制性能较佳中空纤维复合纳滤膜的参考。由于时间的关系,主要探讨了水相/有机相浓度、水相/有机相处理时间、热处理的温度/时间等影响最终复合纳滤膜性能的主要因素。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料及仪器

2.2.1.1 实验原料

实验所用主要原料见表 2-1。

表 2-1 实验所用主要原料

原料名称	分子量	规格	生产厂家
聚砜 (PSF)		工业品	上海曙光化工厂
聚乙烯吡咯啉酮(PVP)		K-30	上海化学试剂站分装厂
二甲基乙酰胺 (DMAc)	87	化学纯	天津市化学试剂二厂
无水哌嗪	82		常州山峰化工公司
间苯二甲酰氯 (IPC)	203		南昌三江化工厂
均苯三甲酰氯 (TMC)	265.5		自制
均苯三甲酸	210	工业级	河北斌扬集团山海关万通 助剂厂
二氯亚砷	119	分析纯	天津市化学试剂一厂
二甲基甲酰胺	73.09	分析纯	天津市化学试剂批发公司 经销
氢氧化钠 (NaOH)	40	分析纯	天津市医药公司

纯净水	18		天津工业大学启明星水厂
无水硫酸镁 (MgSO_4)	120.37	分析纯	天津市港林精细化工厂
氯化钠 (NaCl)	58.44	化学纯	天津市塘沽化学试剂厂
正己烷	86	分析纯	天津医药公司
环氧树脂		618	天津市化学工业供销公司
缩胺		105	长沙市化工研究所
硅橡胶		705	溧阳康达化工厂

2.2.1.2 实验仪器

实验所用主要仪器见表 2-2。

表 2-2 实验所用主要仪器

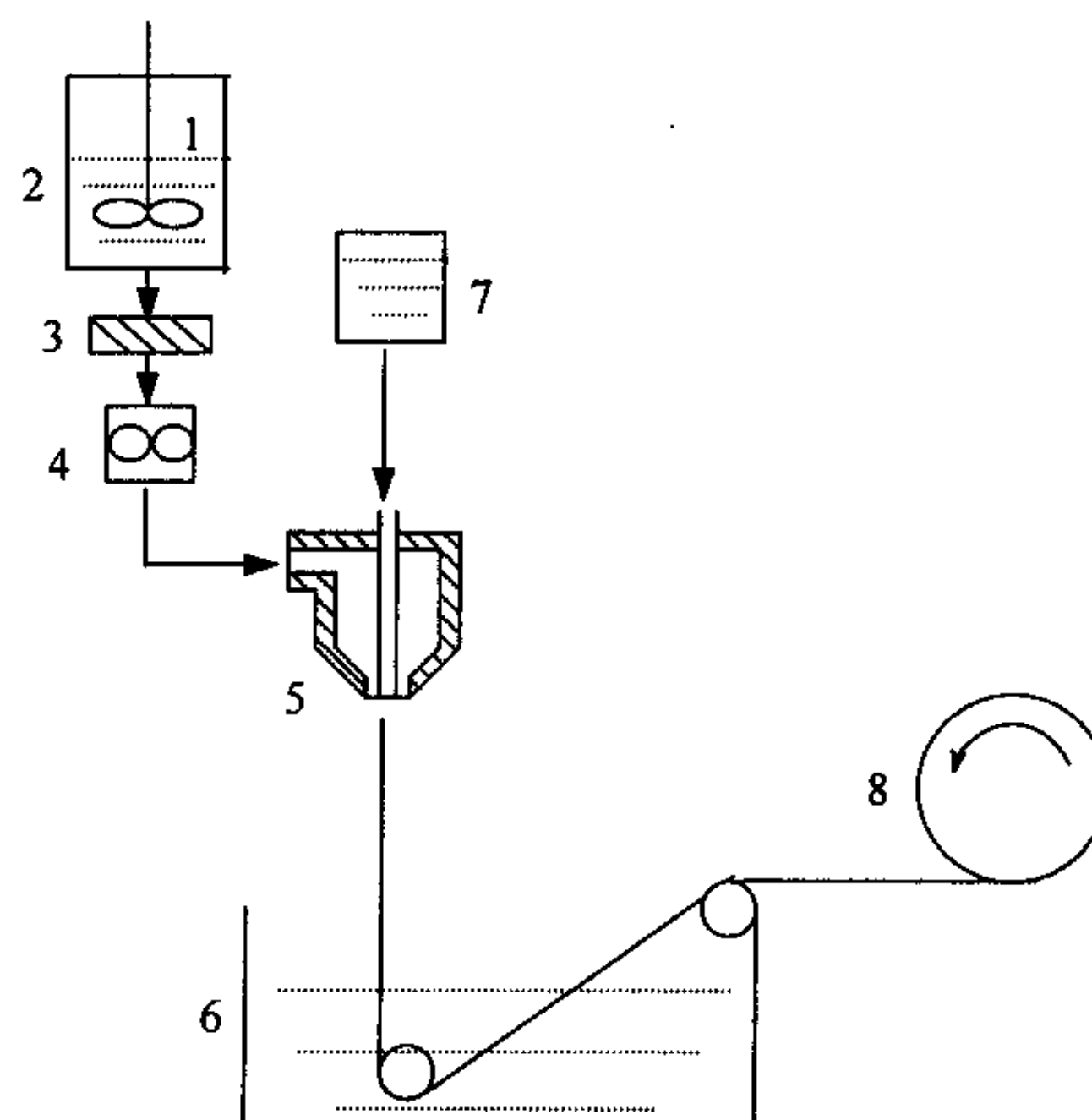
仪器名称	型号	生产厂家
电热恒温干燥箱	HX • GZ550A	连云港医疗器械设备厂
超级恒温器	CS501	中华人民共和国重庆试验设备厂
分析天平	TG328A	上海天平仪器厂
控温电热套	KAM 型	山东甄城向阳仪器厂
普通天平		北京医用天平厂
圆底烧瓶	50、100ml	天津玻璃仪器厂
蒸馏头	常压、减压	天津玻璃仪器厂
球形冷凝管		天津玻璃仪器厂
直形冷凝管		天津玻璃仪器厂
电导仪	DDS11A	天津第二分析仪器厂
膜性能评价装置		膜天公司自制
纺丝设备		膜天公司自制
扫描电子显微镜	KYKY2800	中国科学院
环境扫描电子显微镜	XL30 ESEM	PHILIPS
光学显微镜	XJZ6	江南光学仪器厂

千分尺	0-25mm	桂林量具刃具厂
分光光度计	721G	上海第三分析仪器厂
秒表	SJ92	上海手表五厂
超滤器		膜天公司自制
傅立叶红外光谱仪	VCTOR22	德国布鲁克

2.2.2 平板和中空纤维基膜的制备

按一定配比配制聚砜 (PSF)、聚乙烯吡咯啉酮 (PVP) 与二甲基乙酰胺 (DMAc) 溶液 (PSF:PVP:DMAc 为 14:6:80), 搅拌后放于 70℃ 左右的超级恒温器中充分溶解, 溶解完成后温度稍调低 (50-60℃) 静置充分脱泡一天。然后于室温刮制平板基膜。基膜在水中充分成形后, 放于含微量 (1-2%) 甲醛的 1:1 甘油水溶液中保存待复合涂层用。

同样, 按一定配比配制聚砜溶液 (PSF:PVP:DMAc 为 18:9:73), 充分溶解后, 倒入纺丝设备的料液罐中静置脱泡一天, 调节好计量泵速度、芯液流速及卷绕速度。纺制中空纤维基膜。纺丝简图如图 2-1。纺出的中空纤维基膜充分成形后, 同样放于含微量 (1-2%) 甲醛的 1:1 甘油水溶液中保存待复合涂层用。



1. 搅拌器 2. 料液罐 3. 过滤器 4. 计量泵
5. 喷丝板 6. 凝固浴 7. 芯液罐 8. 绕丝辊

图 2-1 中空纤维基膜纺丝简图

2.2.3 均苯三甲酰氯的合成

将干燥的均苯三甲酸 16g 加入到 40ml 二氯亚砷中，并加入适量（1 滴）N，N-二甲基甲酰胺，加热回流 3 小时（如图 2-2），然后蒸馏除去过量的反应物（如图 2-3），最后，经减压蒸馏得到均苯三甲酰氯晶体（如图 2-4）。反应原理如下：

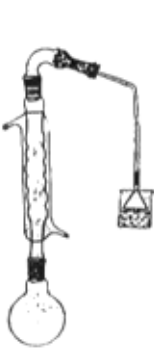
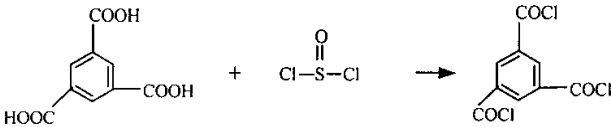


图 2-2 回流装置

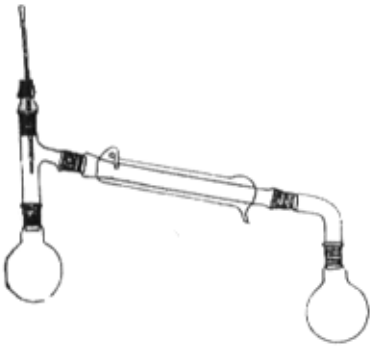


图 2-3 普通蒸馏装置

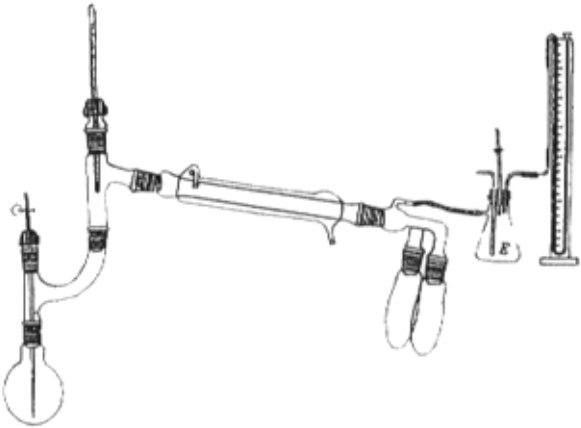


图 2-4 减压蒸馏装置

合成均苯三甲酰氯时，回流时间一定要充分，以保证反应的充分进行；在收集均苯三甲酰氯时一定要用减压蒸馏的方法，否则产物可能碳化而无法收集到均苯三甲酰氯晶体。

2.2.4 平板和中空纤维复合纳滤膜的制备

配制不同浓度的哌嗪水相与间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯正己烷有机相。取出平板基膜稍凉干其表面富集的水分后，让其致密面均匀涂上一层水相，稍凉干其表面富集的水相后，再在其表面浸涂一层酰氯有机相，让哌嗪与酰氯在其表面充分界面聚合形成交联网状结构。过程示意图见图 2-5。稍凉干富集的有机相后放入电热恒温干燥箱中热处理一段时间后即制得平板复合纳滤膜。

中空纤维纳滤膜的复合过程类似平板纳滤膜的复合过程。取出中空纤维基膜稍凉干其表面富集的水分后，将单根纤维放于内径稍大于纤维外径的尼龙管中，多根纤维彼此分开同时放入哌嗪水相中均匀涂上一层水相，取出稍凉干其表面富集的水相后，再放入酰氯有机相中浸涂一层酰氯有机相，过程示意图见图 2-6；或将单根中空纤维连续通过水相与有机相进行连续化处理，通过控制两相中辊的多少及调节纤维的运行速度，控制两相的处理时间；通过控制两相间的距离，排除基膜表面富集的水相，从而保证有机相尽可能小地受水相的污染，复合过程简图如图 2-7。让哌嗪与酰氯在其表面充分界面聚合形成交联网状结构。稍凉干富集的有机相后放入电热恒温干燥箱中热处理一段时间后即制得中空纤维复合纳滤膜。

中空纤维基膜在处理过程中较平板基膜困难得多。如果整束处理中空纤维基膜，则基膜在从水相中取出后，会吸附粘在一起，影响有机相中的界面聚合，而且在有机相界面聚合完取出后，仍存在吸附粘在一起的现象。此时如果整束热处理，可能会粘得更紧，不利于以后的浇铸过程（易断），而且使有效膜面积大大降低，导致最终中空纤维复合纳滤膜的通量不高；如果先将整束处理后的纤维分开再进行热处理，在分开的过程中难免损伤脆弱的超薄脱盐层甚至基膜本身，很难保证最终中空纤维复合纳滤膜的脱盐率。在尝试多种方法的基础上，采用图 2-6 和 2-7 两种简易装置处理中空纤维基膜。采用以上两种方法，虽然取得了较好的效果，但两种方法都仍存在弊端。图 2-6 的处理过程中难免发生纤维粘在尼

龙管内壁上的现象，在取出纤维的过程中损伤超薄层，所以很多纤维浪费，效率不高。图 2-7 处理过程中纤维伴有牵伸现象发生，轻微牵伸会使基膜微孔收缩，影响中空纤维复合纳滤膜的通量。牵伸严重时，纤维断裂，连续复合过程中断。

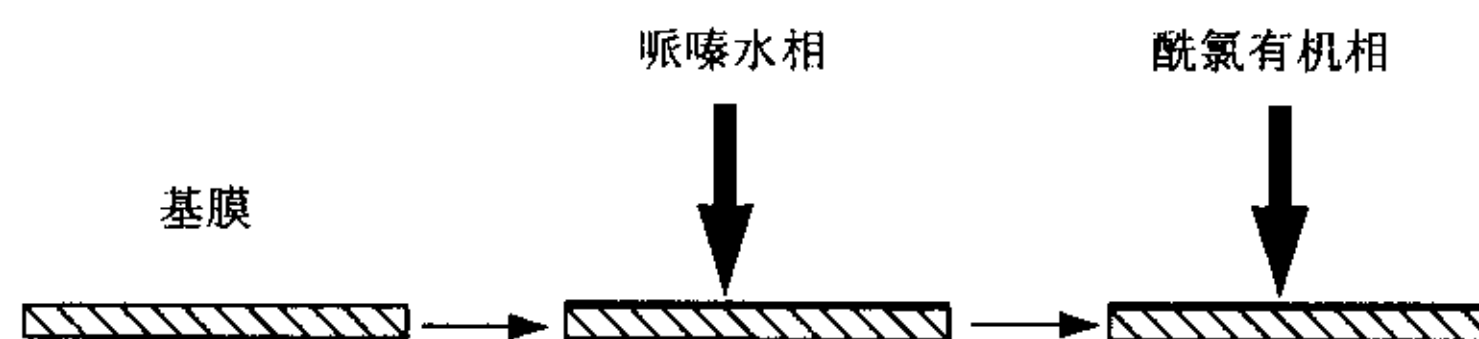


图 2-5 平板纳滤膜复合过程示意图

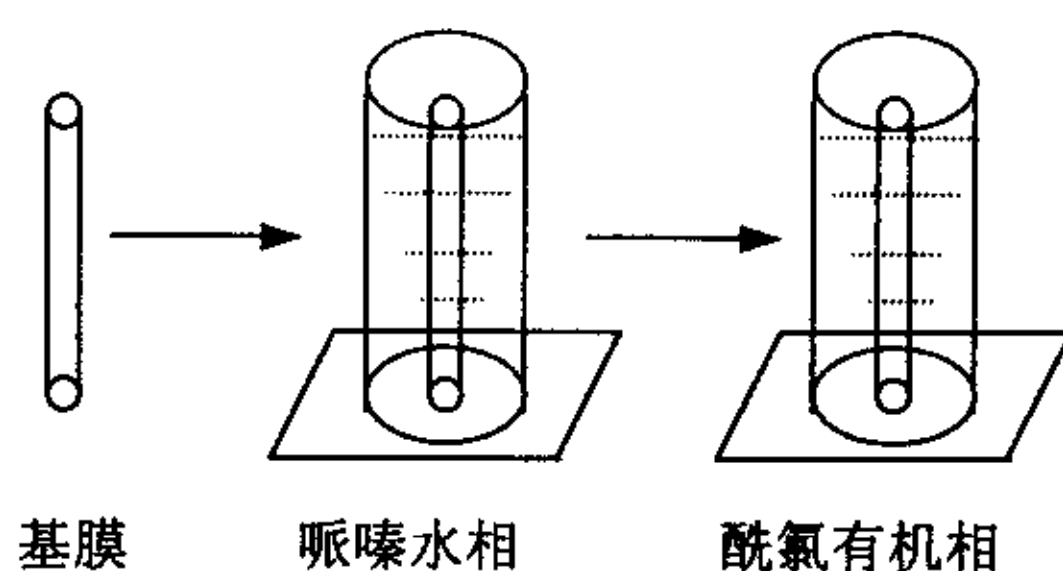


图 2-6 中空纤维基膜涂层复合简图

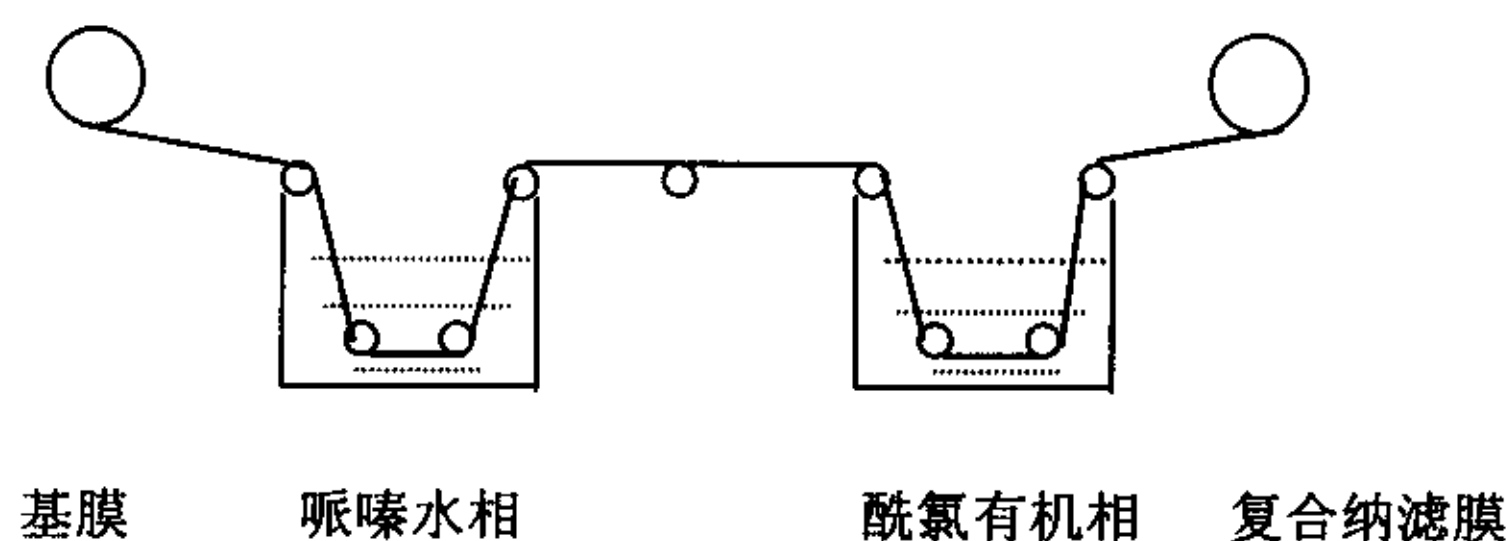


图 2-7 中空纤维基膜涂层复合简图

2.2.5 膜性能评价

2.2.5.1 基膜孔隙率的测定

取一定面积 (s) 的基膜，除去其表面富集的水分，用分析天平准确称量其湿重 (W_w)，用千分尺测量其平均厚度 (d)，然后放于电热恒温干燥箱中干燥至恒重 (W_d)。膜的孔隙率 Pr 用下式计算得：

$$Pr = (W_w - W_d) / S \rho d \quad (2-1)$$

式中：Ww 为膜湿态时的重量（g）。

Wd 为干膜的重量（衡重）（g）。

S 为膜的表面积（cm²）。

ρ 为水的密度（g/L）。

d 为膜的平均厚度（cm）。

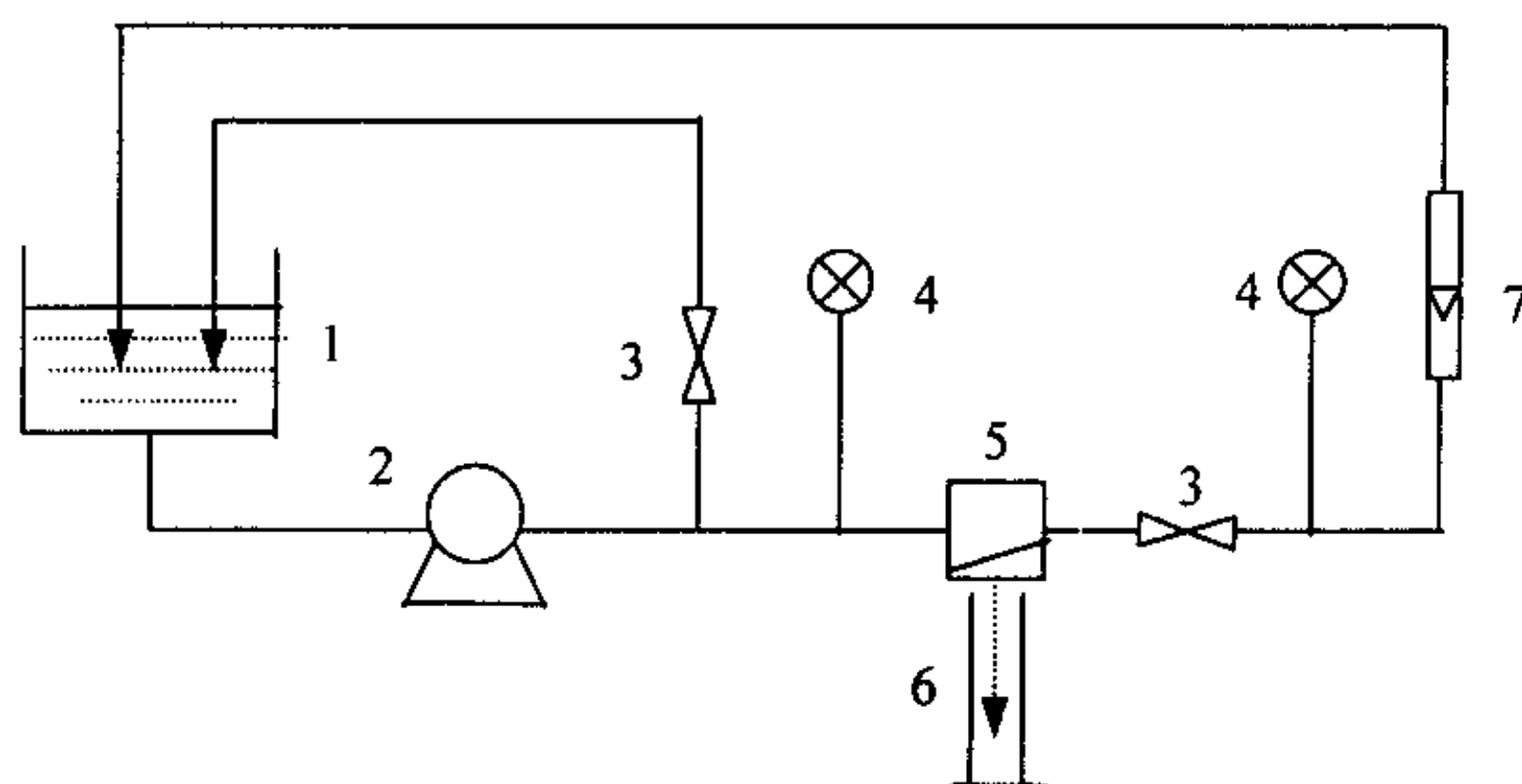
2.2.5.2 基膜切割分子量的测定^[47]

采用鸡蛋清中的卵清蛋白代替生化试剂作为标准分子量蛋白质，以卵清蛋白的截留率作为依据来确定膜的切割分子量。

用质量分数为 0.03% 的 NaOH 溶液配制卵清蛋白溶液，使其在 280nm 处的吸光度为 0.200 左右。用两层普通滤纸抽滤以除去可能的不溶物。滤清液即可作为测量用液。

准备三个干净试管，分别标上“0”、“稀”和“浓”的记号。取 5ml 溶液置于 0 号试管中。将膜片放于评价池中，用超滤器超滤（见图 2-8），把渗透液倒入标有“稀”字的试管中，把留在超滤器中的浓缩液倒入标有“浓”字的试管中，然后依次测量标有“稀”、“0”和“浓”字的试管中的溶液在 280nm 处的吸光度 $E_{\text{稀}}$ 、 E_0 和 $E_{\text{浓}}$ 。算出 E_0 和 $E_{\text{浓}}$ 的平均值 E ，然后按公式 2-2 计算膜对蛋白质的截留率 R：

$$R = (E - E_{\text{稀}}) / E \times 100\% \quad (2-2)$$



1. 贮液槽 2. 泵 3. 阀门 4. 压力表 5. 评价池 6. 量筒 7. 流量计

图 2-8 截留率测试装置

2.2.5.3 脱盐率的测定

高分子聚合物制备的膜应具有较高的选择性,所谓高选择性就是膜允许某些物质(如水溶液中的低价离子)通过,而不允许其它物质(如水溶液中的高价离子)通过。纳滤膜对盐的截留性能主要是由离子与膜之间的静电相互作用所贡献的;纳滤膜对中性不带电的物质(如乳糖、葡萄糖、麦芽糖)的截留则是根据膜的纳米级微孔的分子筛效应。盐离子的电荷强度不同,膜对离子的截留率也有所不同。对于含有不同价态离子的多元体系,由于膜对各种离子的选择性有异,不同离子透过膜的比例不同^[48]。

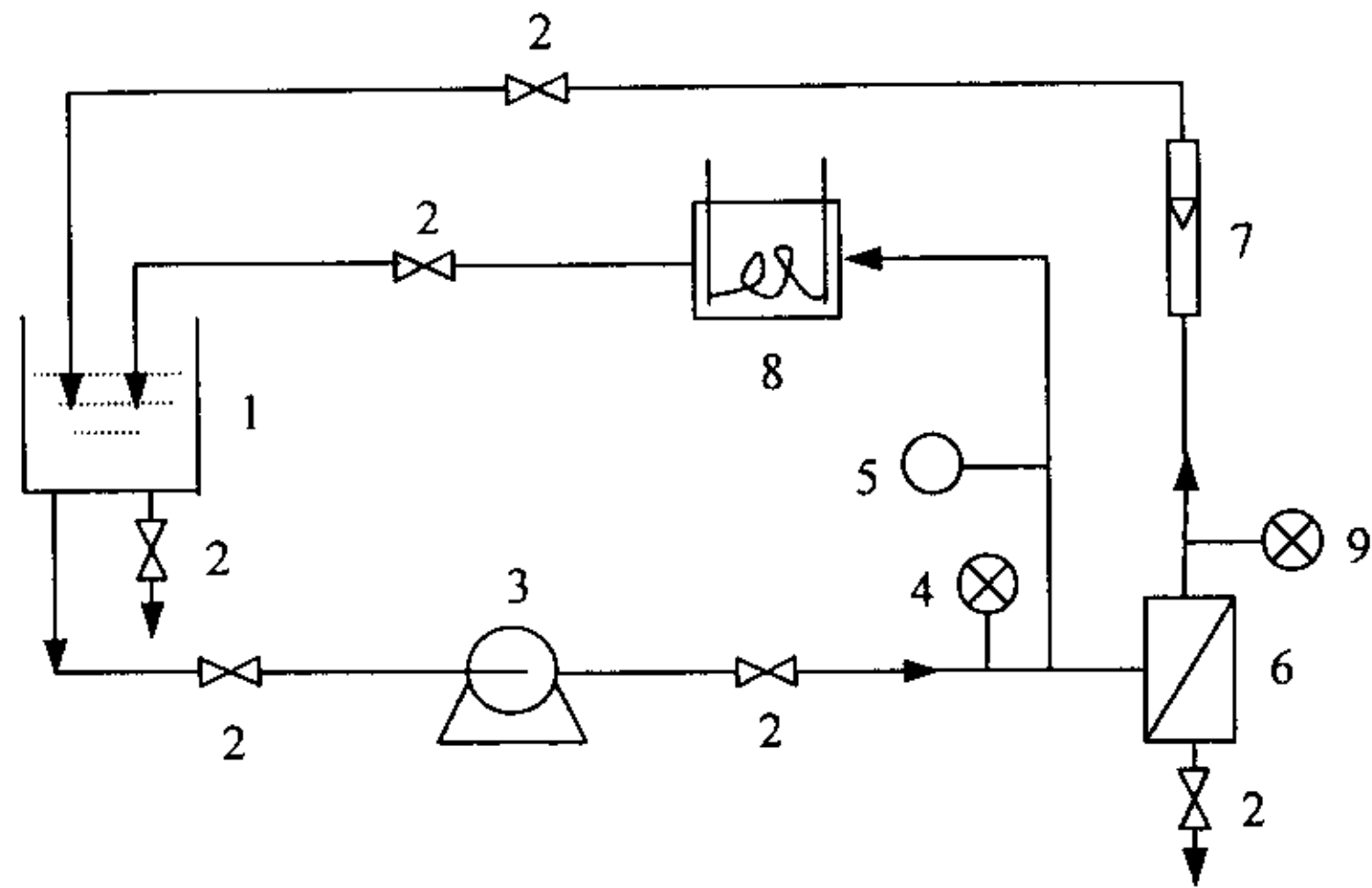
配制 1g/L MgSO_4 或 2g/L NaCl 溶液用膜性能评价装置(图 2-9)在 25℃ 下测试膜的脱盐率。将配制好的 MgSO_4 或 NaCl 溶液倒入膜性能评价装置的水槽中,开泵循环一段时间使溶解均匀,取少量溶液用电导仪测试初始溶液的电导。将干净的平板或中空纤维复合纳滤膜放入相应的评价池中,开泵在 20min 内缓慢升压至 0.8-1.0MPa,目的是使膜表面缓慢均一致密化,性能稳定。用 50ml 小烧杯接 40ml 左右渗透液,记下所需时间,并记下浓溶液的温度、流量、渗透液的体积。用电导仪测出原液的电导和透过液的电导,在同一温度下,溶液浓度和电导并非直线关系, MgSO_4 溶液与 NaCl 溶液的浓度与电导的关系曲线分别如图 2-10、2-11 所示。由测得的电导在图中查出相应的浓度,通过公式 2-3 计算平板复合纳滤膜的脱盐率。测试过程中,原液和透过液电导必须在同一温度下测得。因为电导不仅和浓度有关,与温度也有很大的关系,如图 2-12 为 MgSO_4 溶液的电导与温度的关系曲线。

$$R=(C-C_p)/C * 100\% \quad (2-3)$$

式中: R 为脱盐率

C_p 为渗透液浓度 (g/L) .

C 为原液浓度 (g/L) .



1. 水槽 2. 阀门 3. 泵 4、9. 压力表 5. 温度计
6. 评价池 7. 流量计 8. 换热器

图 2-9 膜性能评价装置

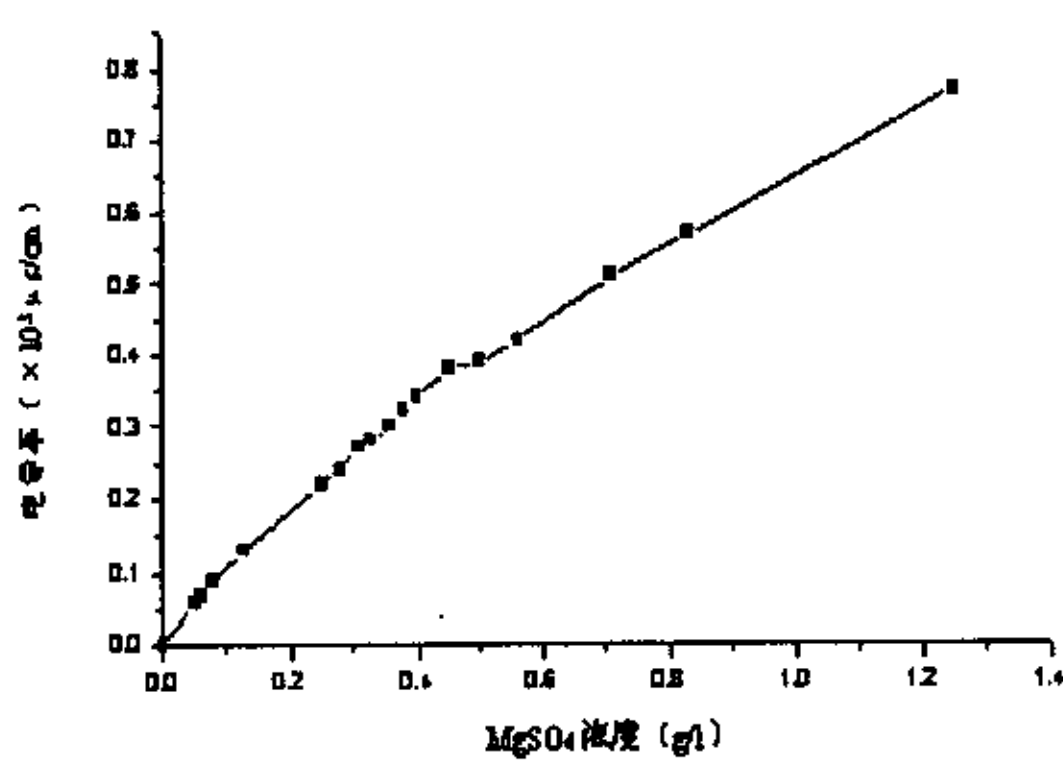
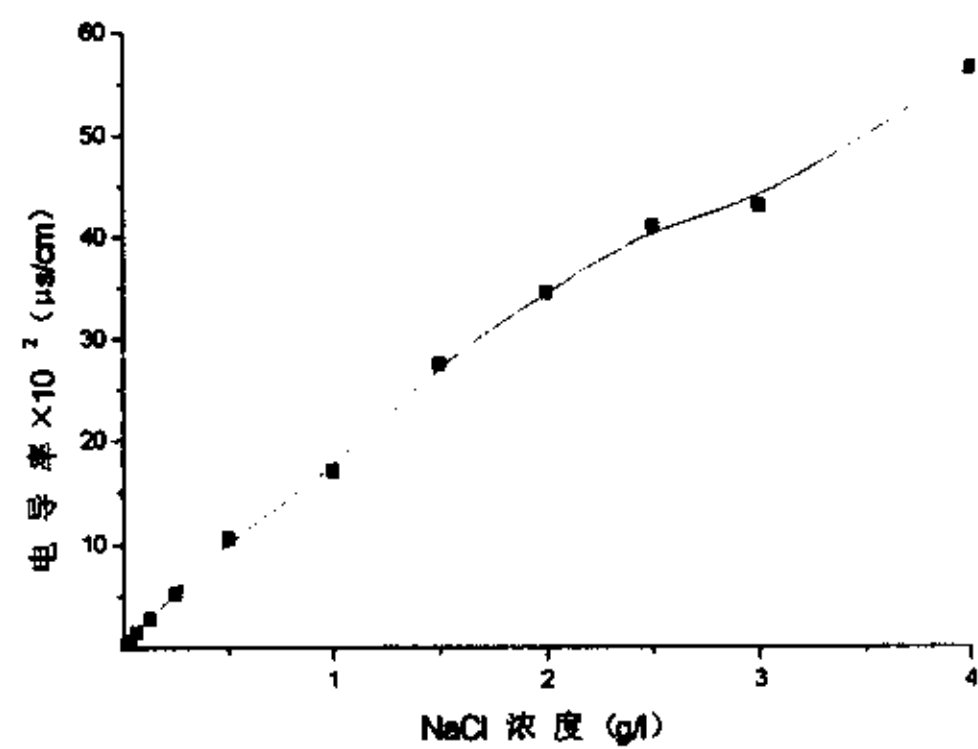


图 2-10 MgSO_4 溶液的浓度与电导的关系曲线图



2-11 NaCl 溶液的浓度与电导的关系曲线

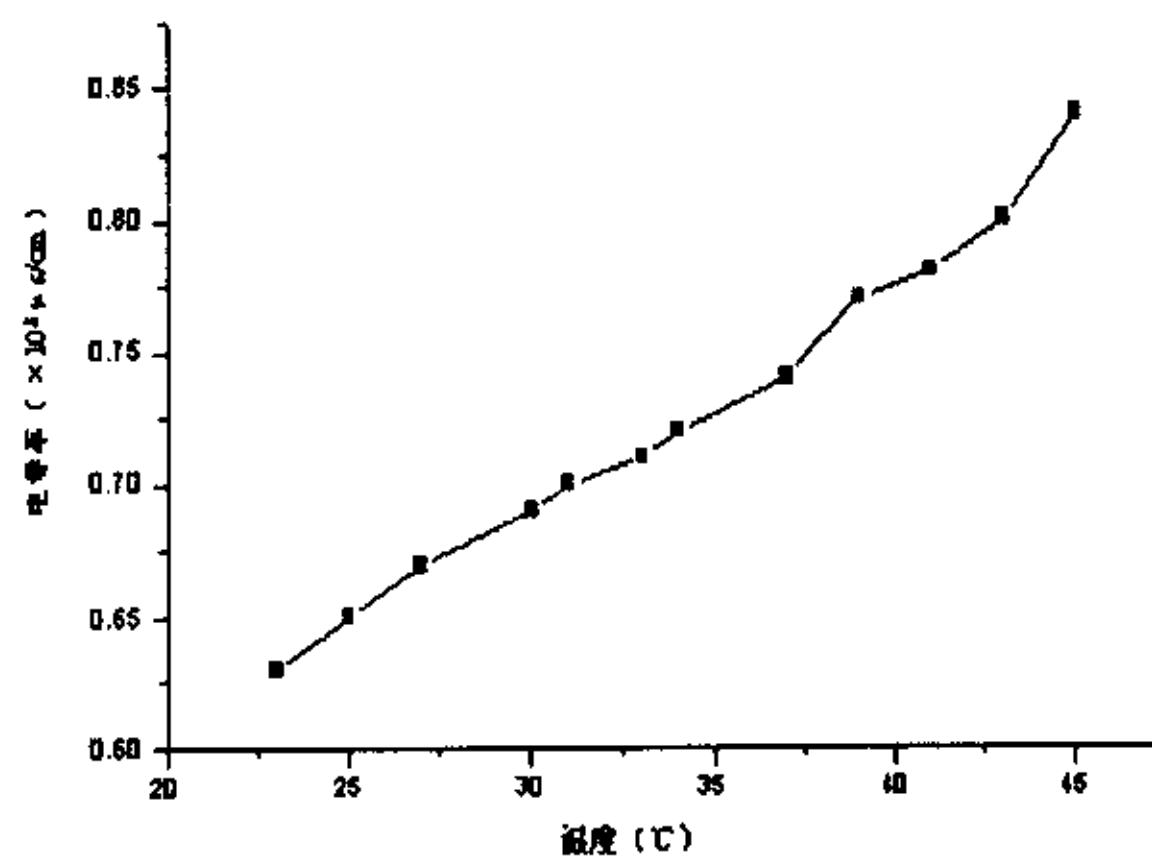


图 2-12 MgSO_4 溶液电导率与温度的关系

2.2.5.4 通量的测定

通量跟脱盐率一样是纳滤复合膜性能的一个重要衡量指标。水通量是指在一定温度、一定操作压力下，单位膜面积在单位时间内透过水（或溶剂）的多少。水通量的大小主要取决于膜材料和成膜工艺，但同时也与外界因素如操作压力的大小、进料浓度高低、进料液的性质及水流状态等因素有关。

本实验过程中通量的测试是跟脱盐率的测试同时进行的。平板及中空纤维复合纳滤膜通量按公式 2-4 计算可得。

$$J = V / S \times t \quad (2-4)$$

式中：J 为通量。

V 为渗透液体积，单位 L。

S 为膜表面积，单位 m^2 。

t 为时间，单位 h。

2.2.5.5 微孔结构观察

显微镜可用于膜微细结构的观察和研究，目前广泛使用的是扫描电子显微镜（SEM）。SEM 的放大倍数高达上万倍，有时通过它可以直接观察到膜的致密皮层的孔穴。但 SEM 也有其不可克服的缺陷，为避免脆弱的膜样品被高能的入射电子破坏，需要对湿膜样品进行复杂的脱水、蒸镀、复型等预处理。经过这一系列的处理，原始的湿膜成为干燥的、表面被覆着一薄层金属的“样品”，“样品”很难完全保存膜原始的形态^[49, 50, 51]。

二十世纪八十年代中期发展起来的环境扫描电子显微镜（Environmental SEM，简称 ESEM），很好地克服了常规 SEM 的局限性^[52]。SEM 需一个高真空的样品环境，并要求样品洁净、干燥且导电。ESEM 通过采用一个多重孔隙、分级真空系统使得大部分电子通道保持高真空而允许样品室有较高的压力（最高可达 50Torr），样品室中的气体虽能使电子束部分散射，但通过调节压力、气体通道长度、温度、加速电压及气体种类，图像分辨率不会降低。另外，还使用了气态二次电子探头，使气体电离来检测和放大二次电子信号，而且气体电离也抑制了绝缘样品的电离假象。同时，这种探头对光和热又是不敏感的。正由于 ESEM 采

用了这两项不同于 SEM 的关键技术,使得在保留 SEM 所有的优势的同时,免去了对样品环境高真空的限制,而且使湿的、油性的、脏的和导电的样品不经处理就可以直接上机观测。简而言之, ESEM 可以在任何组成的气体环境下,压力高至 50Torr, 温度高达 1500℃的条件下, 提供高分辨率的二次电子图像。

ESEM 特别适用于观测含水的或具有精细结构的样品。湿的样品在用 ESEM 观测前无需脱水,水份继续在样品中使其微细结构得以保持;而且 ESEM 不需要对样品涂敷导电层和其他处理,避免了制样过程中对结构的破坏。这对分析膜样品来说是至关重要的。

实验采用扫描电子显微镜及环境扫描电子显微镜观察膜的微观结构,观察的结果见后面结果与讨论章节。

2.2.5.6 红外分析^[49,51]

对于分析表面物质结构和化学组成的变化,红外光谱是一类有效的手段,从红外吸收光谱中的吸收峰就可判定试样中的分子结构,傅立叶变换红外光谱(FT-IR)灵敏度高,可检测浓度小到 0.5%或 20 μg 的试样,可提供化学结构、立体结构、分子取向和氢键等的大量信息。

实验利用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)分析复合纳滤膜表面网状结构的组成。红外光谱图及其分析见后面结果与讨论章节。

第三章 微观结构分析

3.1 概述

通过扫描电镜或环境扫描电子显微镜观察复合膜的微观结构,由复合膜的微观结构可以看出复合程度的好坏。

3.2 测试过程

将湿膜样品脱水后,用电镜样品镀膜机进行镀银处理,或直接将湿膜样品上机观察其表面和断面的微观结构。

3.3 结果与讨论

3.3.1 平板复合纳滤膜结果与讨论

图 3-1 至图 3-7 分别是平板基膜及两个间苯二甲酰氯体系平板复合纳滤膜样品的微观结构扫描电镜照片。由图 3-1 可以看出基膜表面局部有明显缺陷存在,所以在复合涂层之前,一定要仔细选择结构均匀的基膜以保证最终复合纳滤膜的性能。图 3-2 是基膜表面比较均匀的部分,图 3-3 为基膜的断面结构,由图可以看出膜的断面结构比较规整,上面是海绵状结构,下面是指状规则大孔结构,这是基膜在成形时由于内外成孔剂交换速度不一致造成的。图 3-4、3-5 是间苯二甲酰氯体系脱盐率为 35%,通量为 $40\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 平板复合纳滤膜的结构(通量和脱盐率的测试条件为 25°C 、 0.8MPa 下, $1\text{g}/\text{LMgSO}_4$ 溶液为测试液,以下同。),由图 3-4 可以看到膜表面结构很不均匀,缺陷很明显,这可能是因为界面聚合反应进行得很不充分,这点从其断面结构图 3-5 也可得到验证,其断面结构与基膜断面结构相比,变化不明显,基本维持了基膜的形貌。图 3-6、3-7 为间苯二甲酰氯体系脱盐率为 92%,通量为 $16.8\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 平板复合纳滤膜的微观结构图。由图 3-6 可以看到,膜表面结构比较均匀致密,说明基膜表面通过界面聚合形成了均匀致密的超薄脱盐层,所以膜的脱盐率较高;由图 3-7 可以看出基膜断面原有的明显不对称结构受到破坏,在表面形成超薄脱盐层的同时,基膜微孔受到堵塞,所以

复合后复合纳滤膜的通量与基膜相比下降很多。

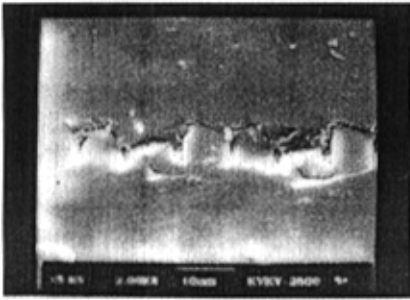


图 3-1 空白平板基膜的微观结构

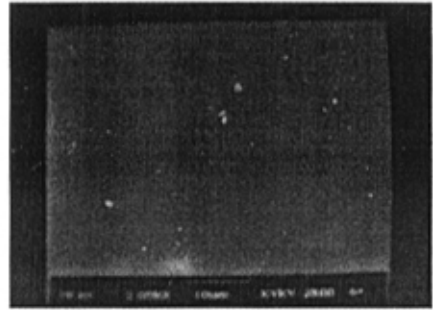


图 3-2 空白平板基膜的微观结构

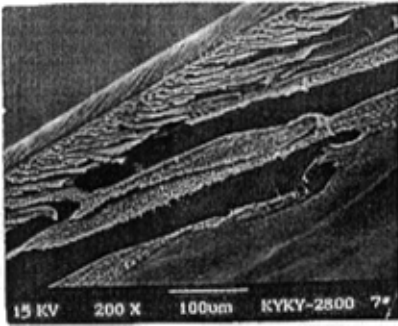


图 3-3 空白平板基膜的微观结构

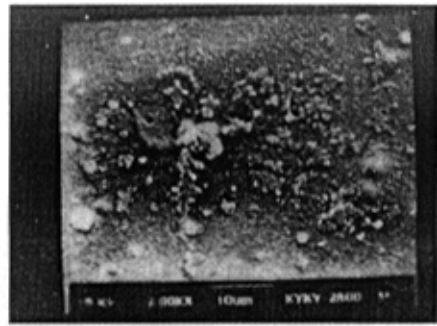


图 3-4 间苯二甲酰氯体系脱盐率为 35%，
通量为 40 L/m²h 平板纳滤膜的结构

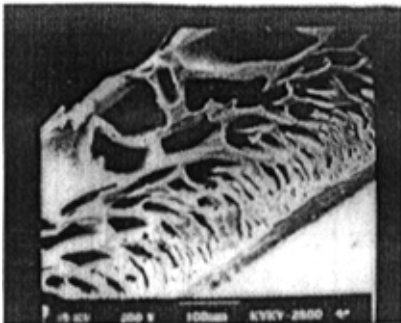


图 3-5 间苯二甲酰氯体系脱盐率为 35%，
通量为 40 L/m²h 平板纳滤膜的结构

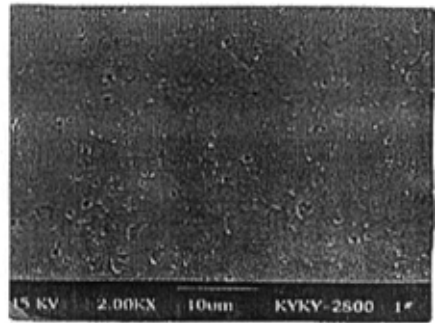


图 3-6 间苯二甲酰氯体系脱盐率为 92%，
通量为 16.8 L/m²h 平板纳滤膜的结构

图 3-8 至图 3-14 是均苯三甲酰氯体系三个不同平板复合纳滤膜样品的微观结构环境扫描电镜照片。图 3-8 至图 3-10 是脱盐率为 18.6%，通量为 246 L/m²h 平板复合纳滤膜的结构。由图 3-8 可以看到膜断面的指状结构在复合过程中破坏不明显，所以复合纳滤膜的通量很大。由图 3-9 可以看出超薄复合层的结构有的

部分比较均匀，有的部分均一性则较差，从局部放大图即图 3-10 可以看到膜表面存在很多缺陷，所以膜的脱盐率很低。

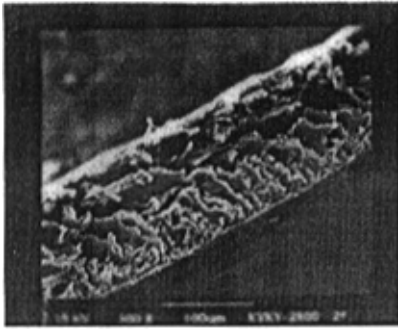


图 3-7 间苯二甲酰氯体系脱盐率为 92%，
通量为 16.8L /m²h 平板纳滤膜的结构

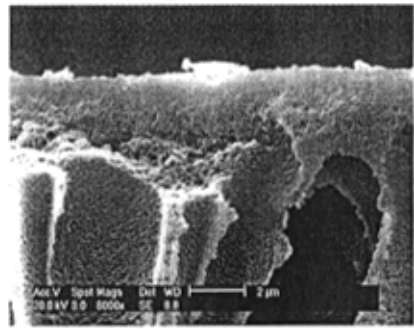


图 3-8 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 18.6%，
通量为 246L /m²h 平板纳滤膜的结构

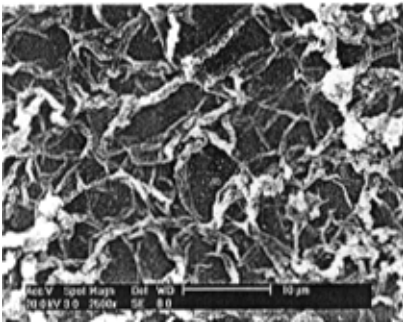


图 3-9 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 18.6%，
通量为 246L /m²h 平板纳滤膜的结构

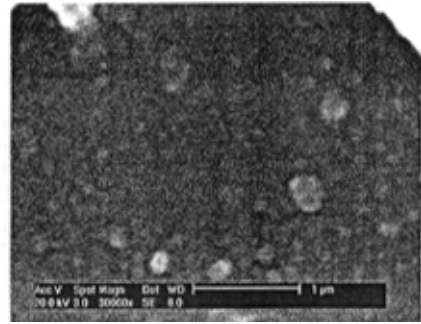


图 3-10 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 18.6%，
通量为 246L /m²h 平板纳滤膜的结构

图 3-11 、3-12 是脱盐率为 92.2%，通量为 30.5 L/m²h 平板复合纳滤膜的结构。由图 3-11 可以看到，复合后，基膜表面的指状孔变小，下面的指状孔受复合的影响比较小。图 3-12 是其表面超薄层的微观结构，可以看到，表面复合层结构比较均匀致密，没有明显缺陷，所以此膜的脱盐率和通量都较高，性能较好。

图 3-13 和 3-14 是脱盐率为 95%，通量为 85.8 L/m²h 平板复合纳滤膜的结构。将这两个图与图 3-11 和 3-12 比较发现，此膜界面聚合的效果更佳，表面超薄层的结构均一致密性更佳，基膜断面受复合的影响更小，除表面指状孔明显变小外，下面的指状孔结构很大，所以最终复合纳滤膜的性能很好，在脱盐率 95% 的情况下，通量高达 85.8L/m²h。

比较间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯两种体系下制备的平板复合纳滤膜电镜

照片，可以看出，均苯三甲酰氯体系下，平板基膜的微孔结构在复合的过程中变化不大，而超薄复合层的结构更均一致密，所以均苯三甲酰氯体系下制备得的平板复合纳滤膜性能优于间苯二甲酰氯体系下制备的平板复合纳滤膜。

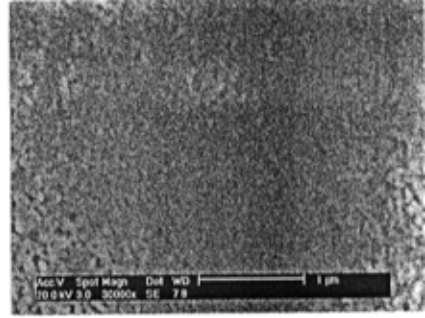
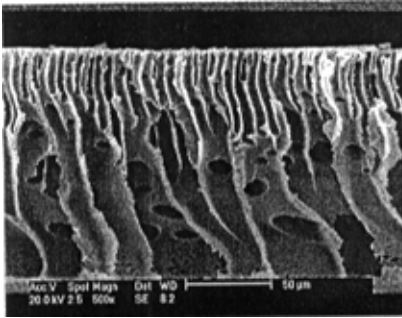


图 3-11 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 92.2%， 图 3-12 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 92.2%，
通量为 30.5L /m²h 平板纳滤膜的结构 通量为 30.5L /m²h 平板纳滤膜的结构

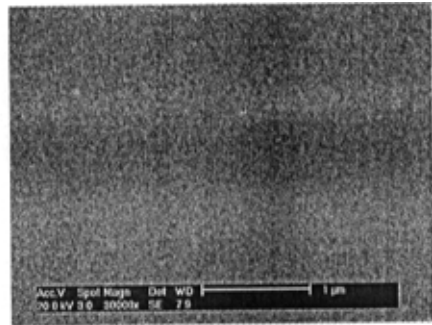
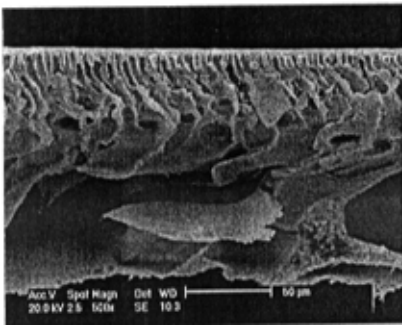


图 3-13 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 95%， 图 3-14 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 95%，
通量为 85.8L /m²h 平板纳滤膜的结构 通量为 85.8L /m²h 平板纳滤膜的结构

3.3.2 中空纤维复合纳滤膜结果与讨论

图 3-15 至 3-20 为中空纤维基膜及其相应间苯二甲酰氯体系所制得的中空纤维复合纳滤膜的微观结构扫描电镜照片。由图可以看到，复合后膜的微孔结构进一步致密化，宏观反映是脱盐率的上升。由图 3-15 和 3-16 可知基膜的微孔结构及表面结构都比较均一。脱盐率较高的膜微孔结构及表面结构也比较均一，（图 3-17、3-18）由于超薄脱盐层很薄，与基膜相比，表面有少量细小的微孔和褶皱，如果复合均一性能得到进一步的提高，脱盐率将更高；但是通过跟脱盐率较低（复

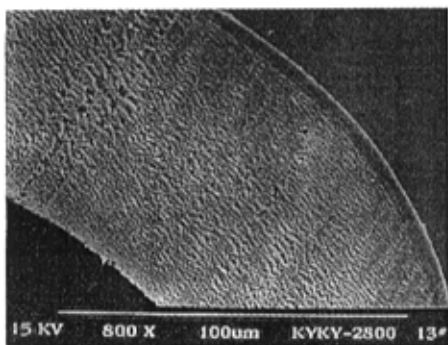


图 3-15 中空纤维基膜断面结构

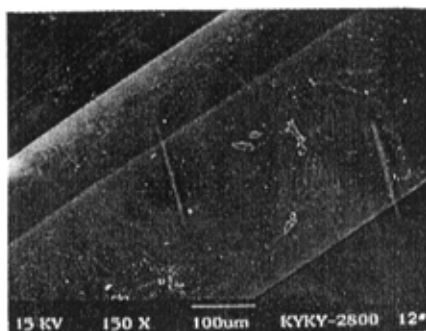


图 3-16 中空纤维基膜表面结构

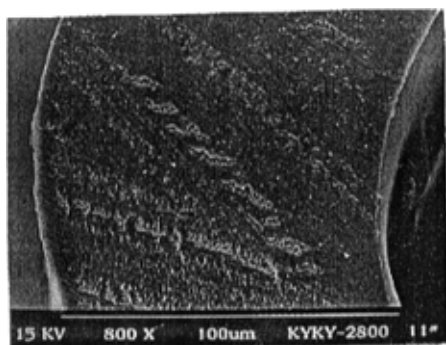


图 3-17 间苯二甲酰氯体系脱盐率为 78.2%，通量为 $5\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 的中空纤维复合纳滤膜微观结构

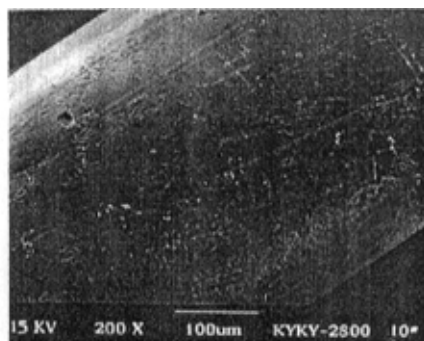


图 3-18 间苯二甲酰氯体系脱盐率为 78.2%，通量为 $5\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 的中空纤维复合纳滤膜微观结构

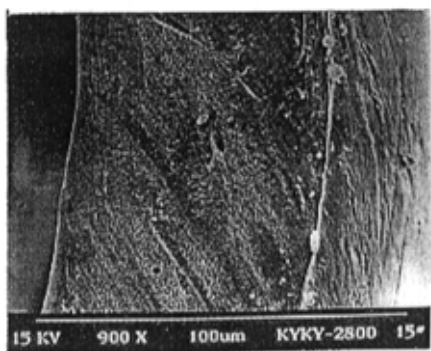


图 3-19 间苯二甲酰氯体系脱盐率为 36.6%，通量为 $8\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 的中空纤维复合纳滤膜微观结构

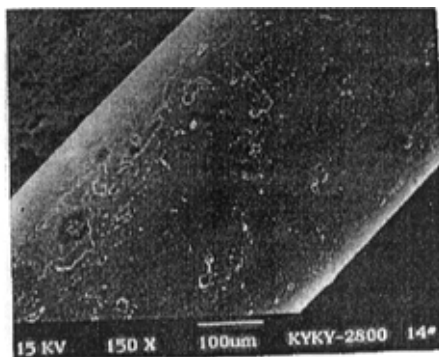


图 3-20 间苯二甲酰氯体系脱盐率为 36.6%，通量为 $8\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 的中空纤维复合纳滤膜微观结构

合的效果较差)的膜结构(图 3-19、3-20)相比,可以看出,复合效果不好的膜表面有明显的缺陷,存在大量的褶皱,复合层不均一旦与基膜的结合性不好,所以脱盐率较低。另外,由左边三个断面结构图的比较可以看出,基膜微孔在复合过程中受堵明显,所以这些中空纤维复合纳滤膜的通量都不高,当然,这与基膜本身微孔较小,通量不高也有关。

图 3-21 至 3-26 为自制中空纤维基膜及其在均苯三甲酰氯体系下制备得的复合纳滤膜电镜照片。由左边的断面整体结构的比较可以看出,均苯三甲酰氯体系下,基膜的微孔结构不明显,但相对于脱盐率较高的复合纳滤膜而言,脱盐率较低的复合纳滤膜的微孔受堵更不明显,通量高些。从右边的皮层断面结构的比较可以看出,复合后皮层结构进一步致密化,通量低的复合纳滤膜表面致密程度更好,所以相应的脱盐率更高。

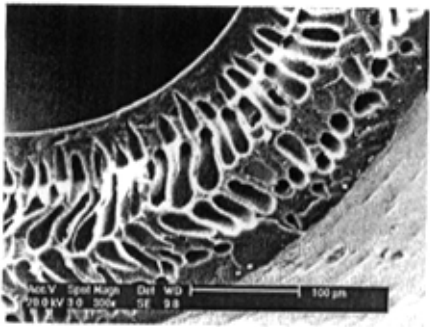


图 3-21 自制中空纤维基膜的微观结构



图 3-22 自制中空纤维的微观结构

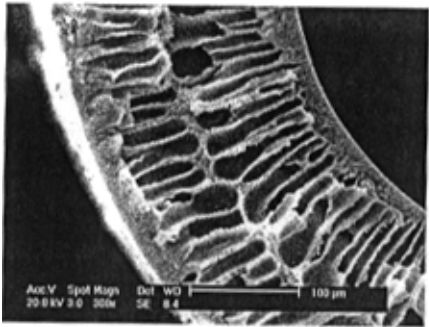


图 3-23 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 23.5%, 通量为 $19\text{L/m}^2\text{h}$ 的中空纤维复合纳滤膜微观结构

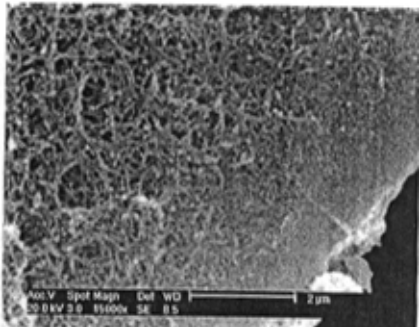


图 3-24 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 23.5%, 通量为 $19\text{L/m}^2\text{h}$ 的中空纤维复合纳滤膜微观结构



图 3-25 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 71.8%，通量为 $8\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 的中空纤维复合纳滤膜微观结构

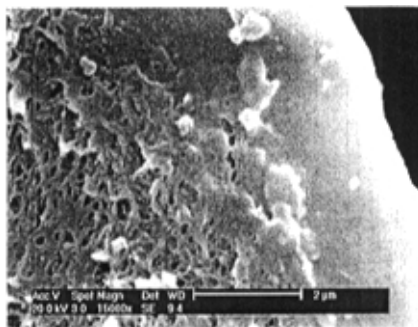


图 3-26 均苯三甲酰氯体系脱盐率为 71.8%，通量为 $8\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ 的中空纤维复合纳滤膜微观结构

3.4 小结

1. 由大量的电镜照片可以看出，间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯都能在基膜的表面与哌嗪发生界面聚合，制得均一致密的超薄脱盐层。
2. 通过比较间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯两种体系的复合纳滤膜电镜照片，可以看出，均苯三甲酰氯可以更好地与哌嗪反应，生成更加均一致密的超薄脱盐层，所制得的复合纳滤膜因基膜微孔在复合过程中受堵现象不明显而具有更高的脱盐率和通量。
3. 通过比较平板和中空纤维两种不同形式的复合纳滤膜的电镜照片，可以发现，中空纤维复合纳滤膜的表面不如平板复合纳滤膜的表面均一致密，这是因为一方面中空纤维基膜表面为圆形，超薄脱盐层与基膜的结合性不如平板基膜；另一方面，跟中空纤维处理方法本身的弊端有关。

第四章 界面聚合产物结构分析

4.1 概述

课题研究过程中,除了借助扫描电镜和环境扫描电镜观察复合膜的微观结构,从而验证界面聚合的程度外,还借助傅立叶红外光谱仪具体分析了复合膜超薄功能层的组成。

4.2 界面聚合产物结构分析^[56,57]

图 4-1 至图 4-4 分别为间苯二甲酰氯、均苯三甲酰氯及它们对应体系的界面聚合产物红外光谱图。

图 4-1 为间苯二甲酰氯的谱图。从图分析可知,在 3030cm^{-1} 处为苯环上 $=\text{CH}$ 的伸缩振动峰; 1737cm^{-1} 和 1764cm^{-1} 处两个极强的峰为不饱和酰氯的振动峰; 1600cm^{-1} 左右的峰为苯环碳碳双键之间的骨架振动峰; 1100cm^{-1} 至 1300cm^{-1} 之间的峰是苯环 $\delta_{-\text{CH}}$ 面内振动峰及 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰; 800cm^{-1} 至 900cm^{-1} 之间的峰为苯环上孤立 H 的伸缩振动峰; 700cm^{-1} 左右的峰为苯环上 $\delta_{-\text{CH}}$ 的振动峰。

图 4-2 为间苯二甲酰氯体系平板基膜界面聚合产物的红外光谱图,图 4-3 为间苯二甲酰氯体系中空纤维基膜界面聚合产物红外光谱图。同图 4-1 一样,两图中同样存在 3000cm^{-1} 左右、 1600cm^{-1} 左右、 1100cm^{-1} 至 1300cm^{-1} 、 800cm^{-1} 至 900cm^{-1} 及 700cm^{-1} 左右的峰,这些峰都证明了苯环的存在。所不同的是图 4-1 中 1737cm^{-1} 和 1764cm^{-1} 处两个极强的峰没有了,而增加了 1500cm^{-1} 左右的峰,此峰为 $\text{C}-\text{N}$ 之间的伸缩震动峰,这点证明了间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯与哌嗪在基膜表面发生界面聚合反应并生成了聚哌嗪酰胺。

图 4-4 为均苯三甲酰氯的红外光谱图。与间苯酰氯光谱图一样,苯环的特征峰、羰基特征峰及 $\text{C}-\text{Cl}$ 键间的伸缩振动峰都很明显。图 4-5 下方的谱图为均苯三甲酰氯体系平板基膜界面聚合产物的红外光谱图,上方的谱图为均苯三甲酰氯体系中空纤维基膜界面聚合产物的红外光谱图。同样将两图与均苯三甲酰氯单体的红外谱图比较分析可知, $\text{C}-\text{Cl}$ 键间的伸缩振动峰消失,而出现 $\text{C}-\text{N}$ 键间的伸缩振动峰。

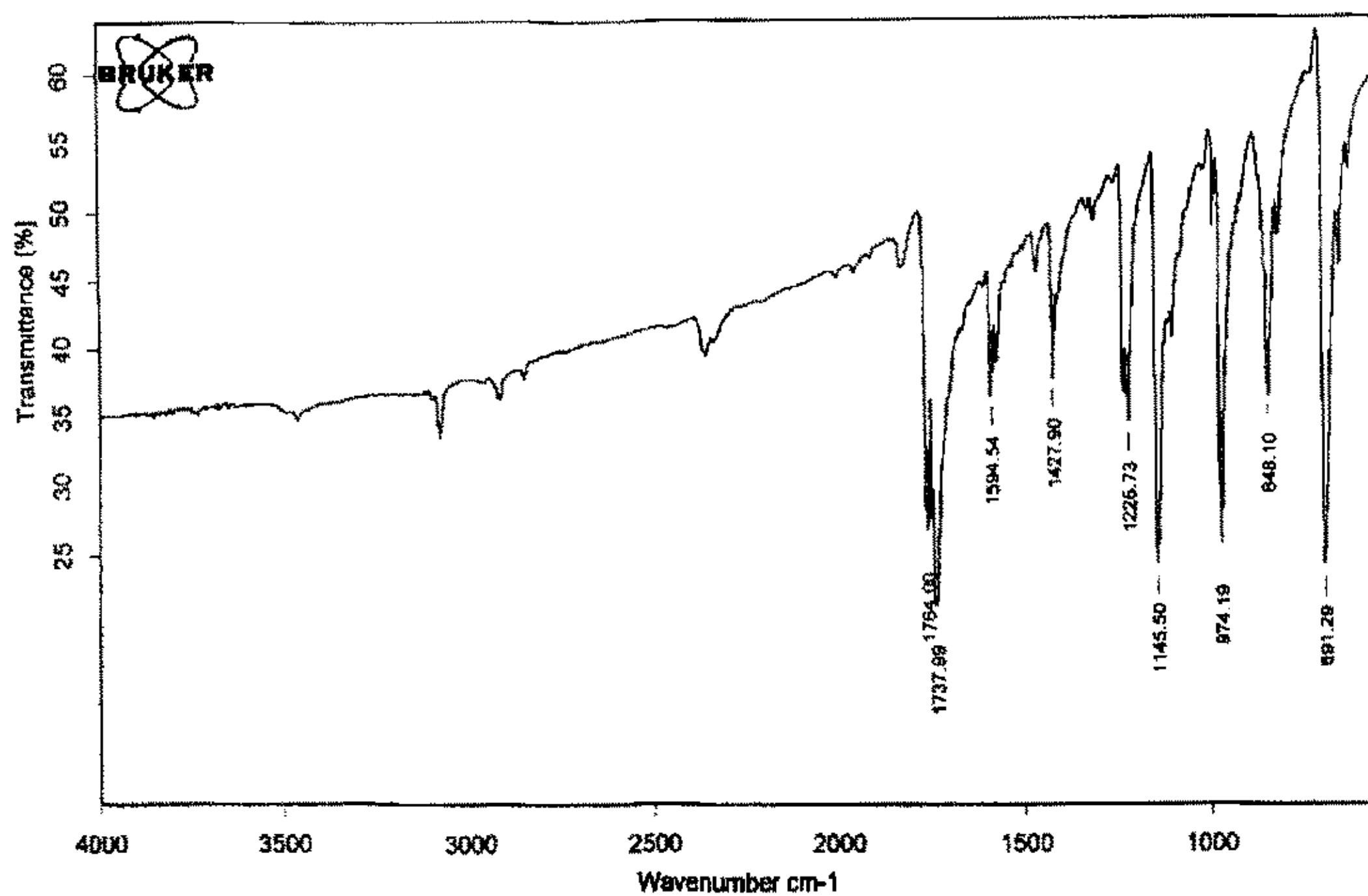


图 4-1 间苯二甲酰氯红外光谱图

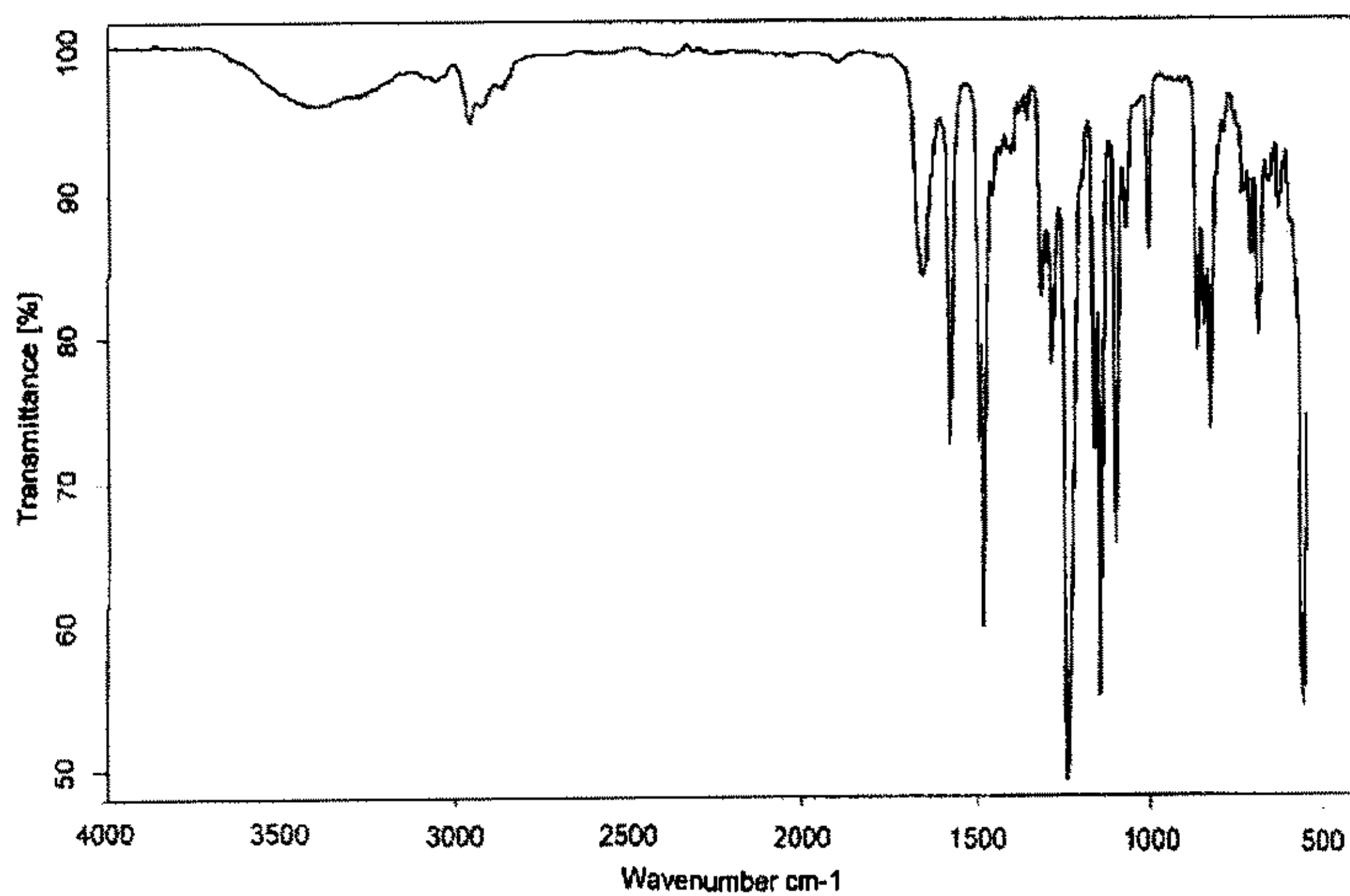


图 4-2 间苯二甲酰氯体系聚合产物红外光谱图

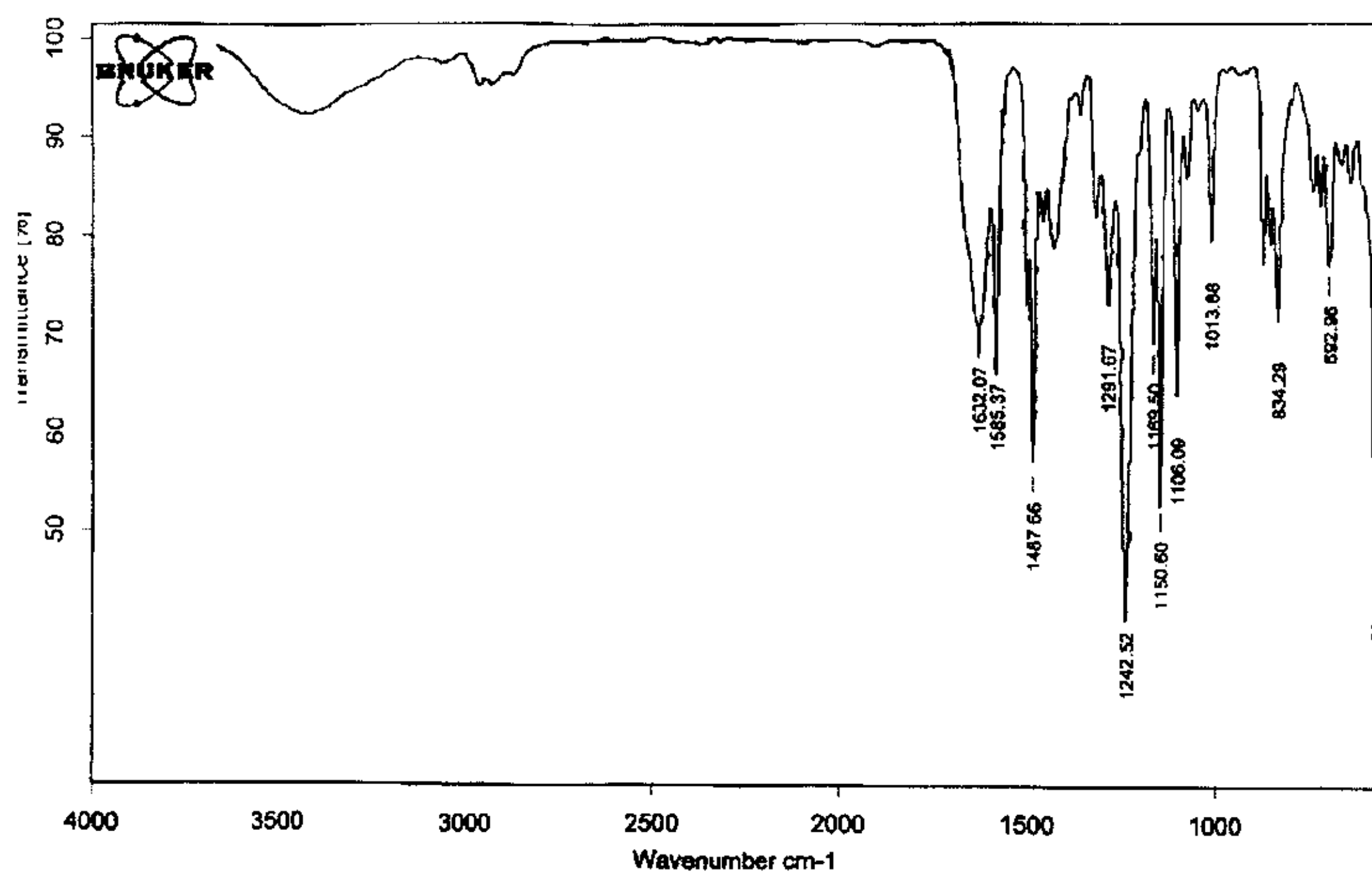


图 4-3 间苯二甲酰氯体系的界面聚合产物红外光谱图

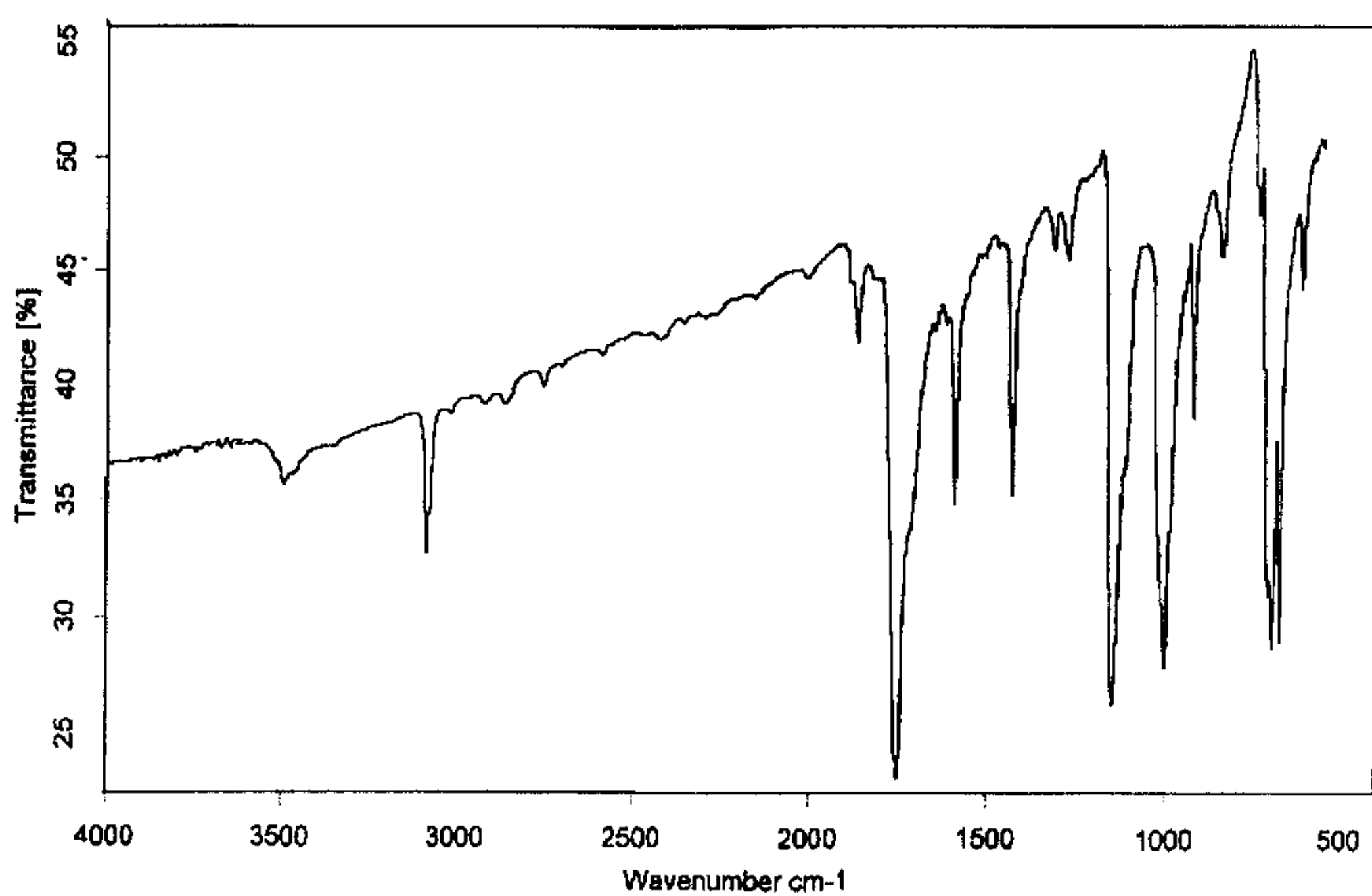


图 4-4 均苯三甲酰氯红外光谱图

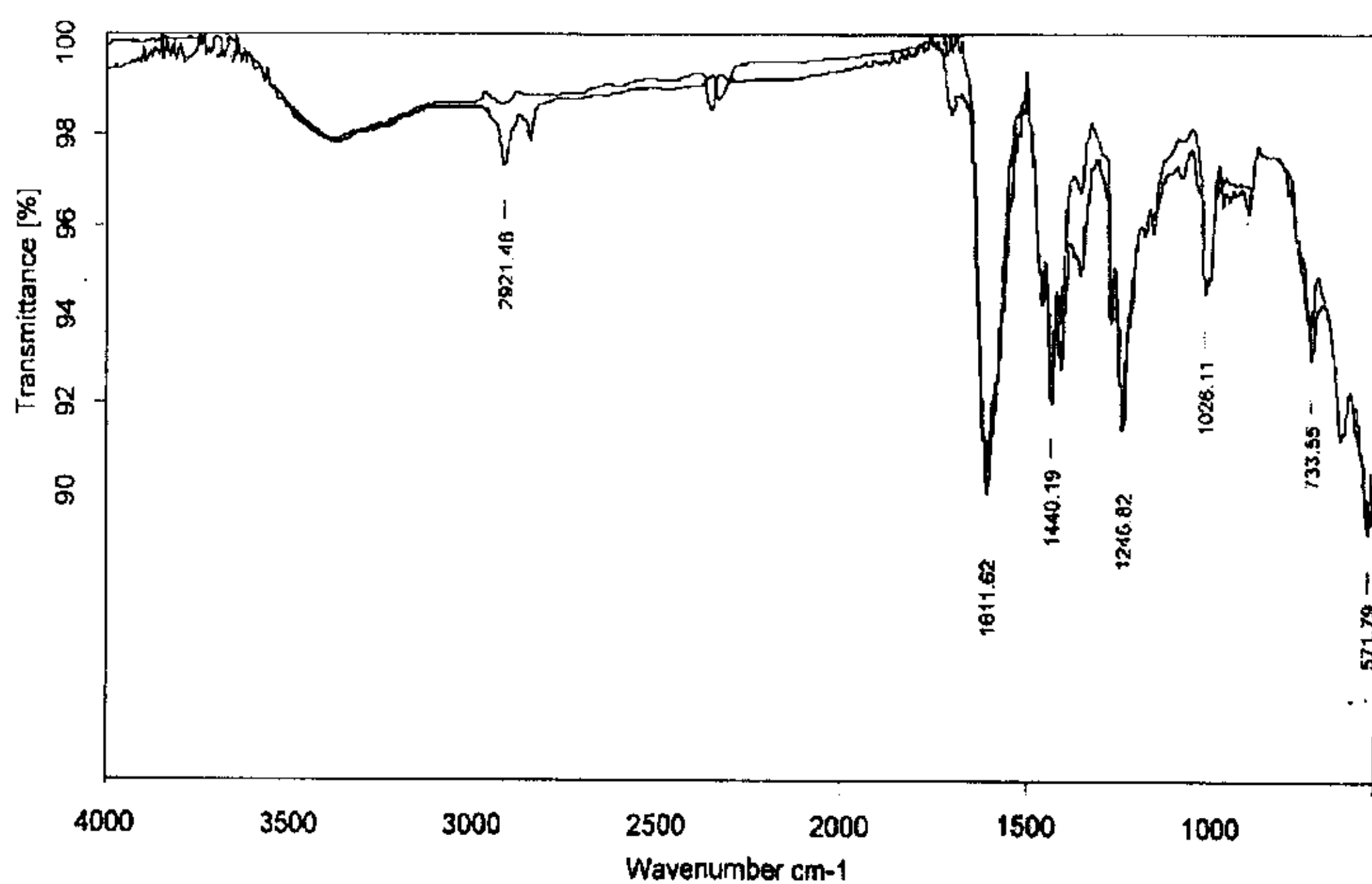


图 4-5 均苯三甲酰氯体系界面聚合产物红外光谱图

4.3 小结

通过对界面聚合产物红外光谱图的分析可以看出, 哌嗪与酰氯间发生了界面聚合, 生成了聚哌嗪酰胺。将聚合产物的红外谱图与酰氯单体的红外谱图比较分析可知, C-Cl 键间的伸缩振动峰消失, 而出现 C-N 键间的伸缩振动峰。

第五章 主要影响因素的讨论

制备过程中影响复合纳滤膜性能的因素是多方面的。由于时间的关系，本章着重讨论了哌嗪水相的浓度、间苯二甲酰氯有机相的浓度、均苯三甲酰氯有机相的浓度、水相处理的时间、有机相处理的时间、热处理的时间与温度及操作压力等因素的影响。主要以脱盐率和通量作为评价最终膜性能的指标。下面按不同的体系分别讨论了这些因素对复合纳滤膜性能的影响。

5.1 水相浓度的影响

图 5-1、5-2、5-3、5-4 分别是间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯体系复合纳滤膜脱盐率和通量与哌嗪水相浓度的关系曲线。（复合纳滤膜制备的其他条件为：有机相浓度为 0.5wt%，水相处理时间为 3min，有机相处理时间为 5min，热处理温度为 70℃，热处理时间为 15min；通量和脱盐率的测试条件为：25℃、0.8MPa 下以 1g/LMgSO₄ 溶液为测试液。）由曲线可以看出，脱盐率随水相浓度的增加先上升后降低；通量随水相浓度的增加先降低后上升。这可能是因为，界面聚合反应是两单体由互不相容的两液相中连续扩散到两相的界面处反应，因此，两单体的溶液间存在一最佳反应配比^[53]，在最佳配比的时候，两单体在界面处反应程度最佳，所形成的网状结构缺陷最少，所以膜的脱盐率达到最高点，相应的通量最低。而在最佳配比点的两侧即哌嗪水相的浓度高于或低于最佳浓度时，哌嗪与酰氯发生界面聚合的效果稍差，生成的超薄脱盐层的均一性也相应稍差，从而影响复合纳滤膜的性能。在本课题研究的浓度范围内，哌嗪与间苯二甲酰氯体系制备平板复合纳滤膜时，哌嗪水相的最佳浓度为 0.5wt% 左右；哌嗪与均苯三甲酰氯体系制备平板复合纳滤膜时，哌嗪水相的最佳浓度为 0.45wt% 左右。这是因为均苯三甲酰氯的活性强于间苯二甲酰氯，哌嗪与它们之间界面聚合时，均苯三甲酰氯体系哌嗪的浓度稍低于间苯二甲酰氯体系就能复合得较理想的纳滤膜。

考虑到哌嗪与酰氯两单体界面聚合时的最佳配比不会受复合纳滤膜形式的影响，所以课题在讨论水相、有机相浓度这两个主要影响因素时，仅讨论了平板复合纳滤膜的情况。在制备中空纤维复合纳滤膜时直接使用了平板复合纳滤膜的结论。

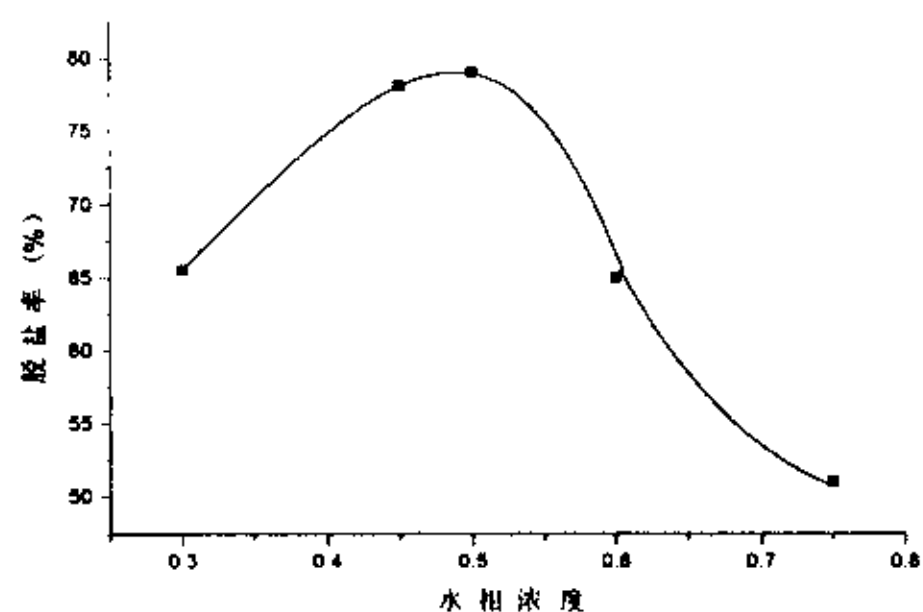


图 5-1 间苯二甲酰氯体系脱盐率
与水相浓度的关系曲线

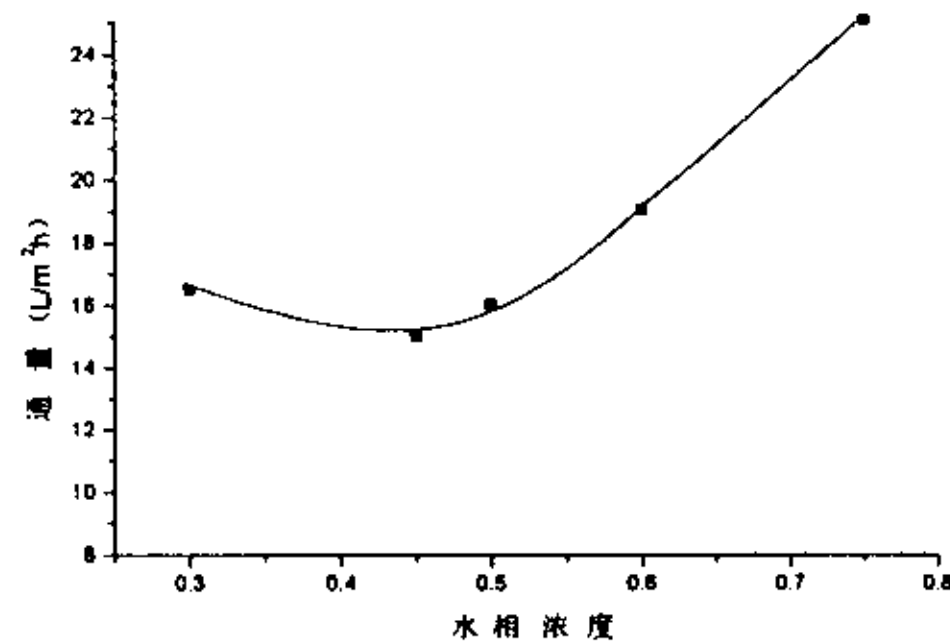


图 5-2 间苯二甲酰氯体系通量
与水相浓度的关系曲线

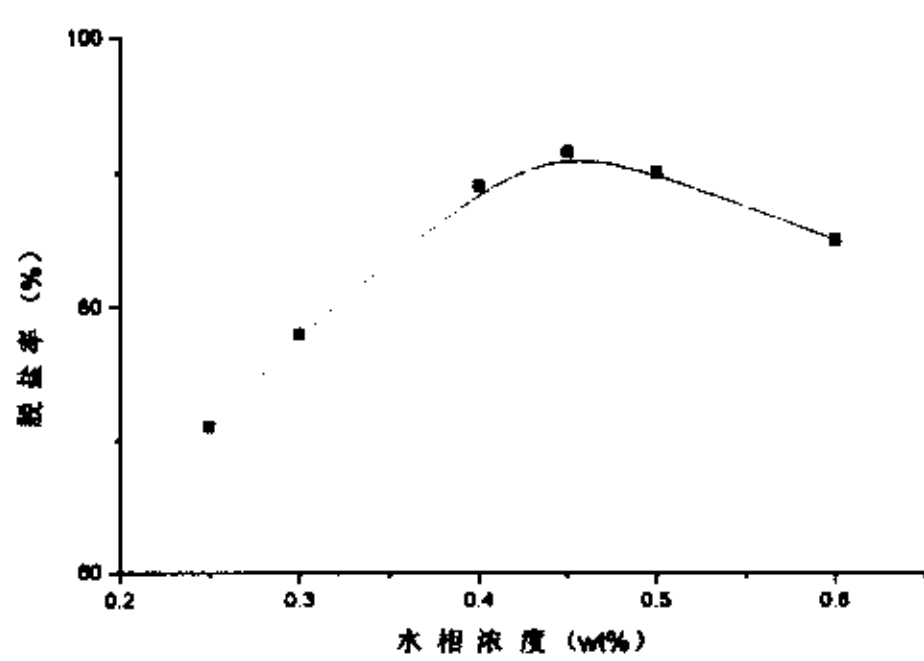


图 5-3 均苯三甲酰氯体系脱盐率
与水相浓度的关系曲线

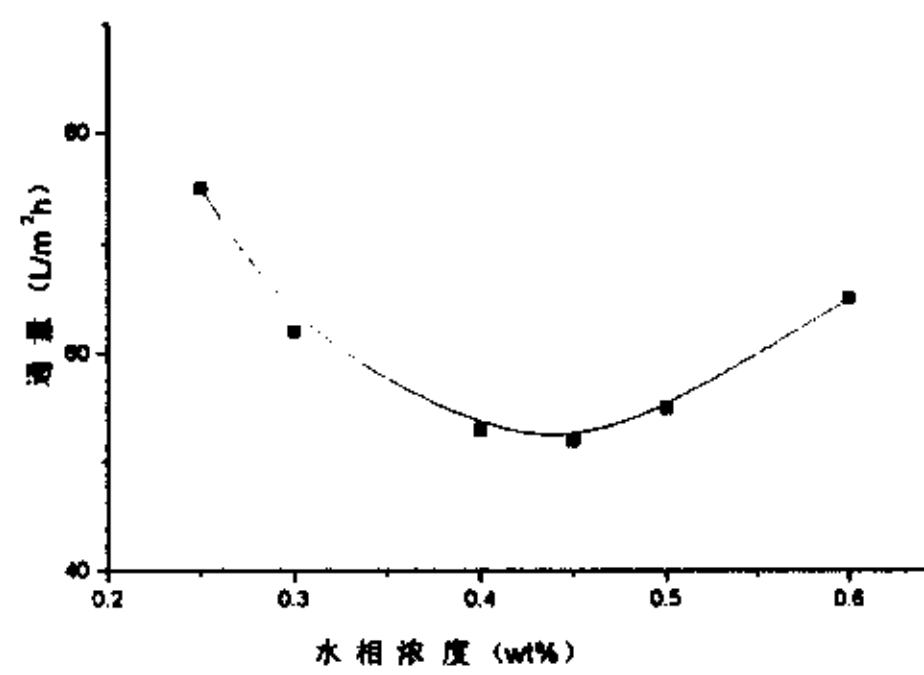


图 5-4 均苯三甲酰氯体系通量
与水相浓度的关系曲线

5.2 有机相浓度的影响

图 5-5、5-6、5-7、5-8 分别是间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯体系复合纳滤膜脱盐率和通量随有机相浓度变化的曲线。(复合纳滤膜制备的其他条件为：间苯二甲酰氯体系水相浓度为 0.5wt%，均苯三甲酰氯水相浓度为 0.45wt%，水相处理时间为 3min，有机相处理时间为 5min，热处理温度为 70℃，热处理时间为 15min；通量和脱盐率的测试条件为：25℃、0.8MPa 下以 1g/LMgSO₄ 溶液为测试液。) 由图可知，脱盐率随有机相浓度的增加先增加后下降；通量随有机相浓度的增加先下降后增加。即跟水相浓度一样，有机相浓度也存在一最佳浓度，在此浓度下形成的复合纳滤膜脱盐率较高，性能较好。对于哌嗪与间苯二甲酰氯体系，在制备平板复合纳滤膜时的最佳间苯二甲酰氯的浓度为 0.45wt% 左右；对于哌嗪

与均苯三甲酰氯体系，均苯三甲酰氯的最佳浓度为 0.15wt%左右。这两个最佳浓度的区别进一步证明了均苯三甲酰氯的活性大大强于间苯二甲酰氯。而且从两组图的对比中可以看出，均苯三甲酰氯体系制备得的复合纳滤膜的通量大大高于、脱盐率稍高于间苯二甲酰氯体系制备得的复合纳滤膜。这可能是因为均苯三甲酰氯与哌嗪间能更快地形成更均一致密的超薄脱盐层，所以脱盐率稍高。又由于界面聚合的快速均一，更好地阻碍了超薄层两侧的两单种单体，使反应很快终止，基膜微孔受堵现象不明显，通量明显提高。

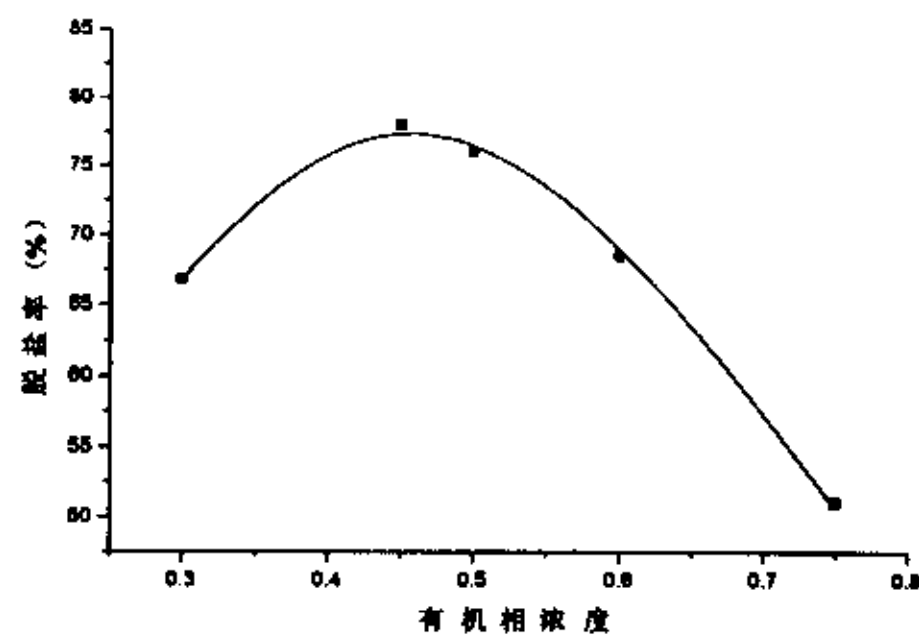


图 5-5 间苯二甲酰氯体系脱盐率
与有机相浓度的关系曲线

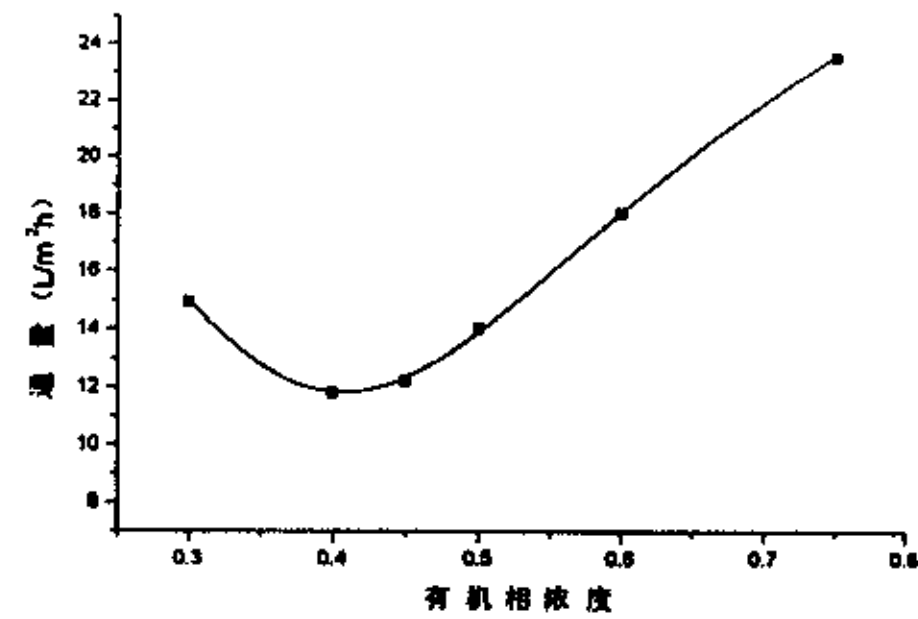


图 5-6 间苯二甲酰氯体系通量
与有机相浓度的关系曲线

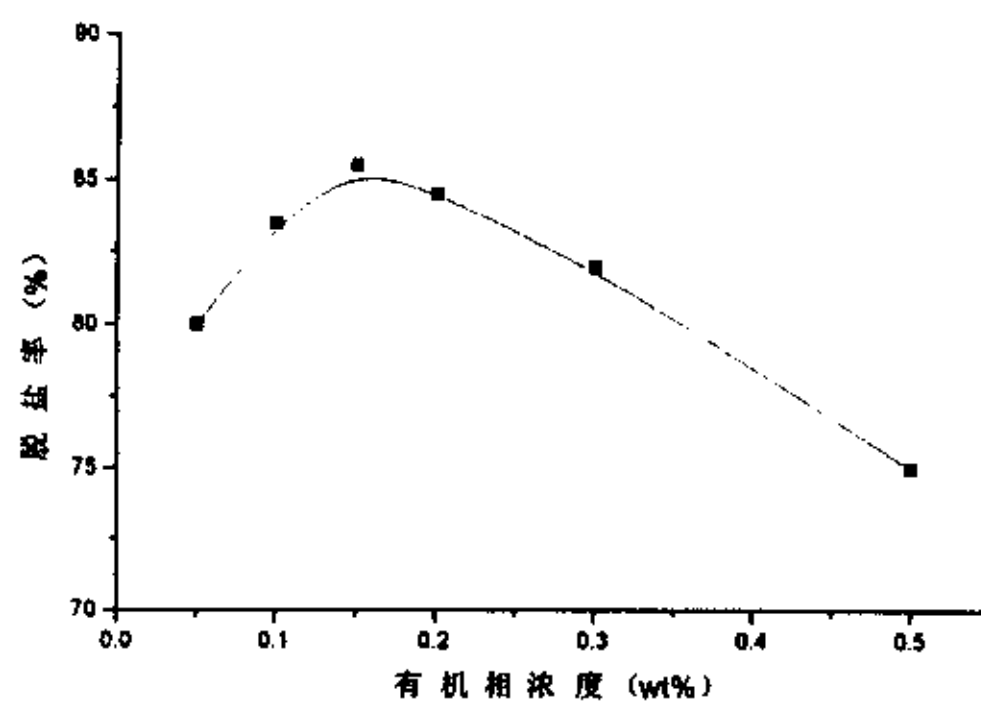


图 5-7 均苯三甲酰氯体系脱盐率
与有机相浓度的关系曲线

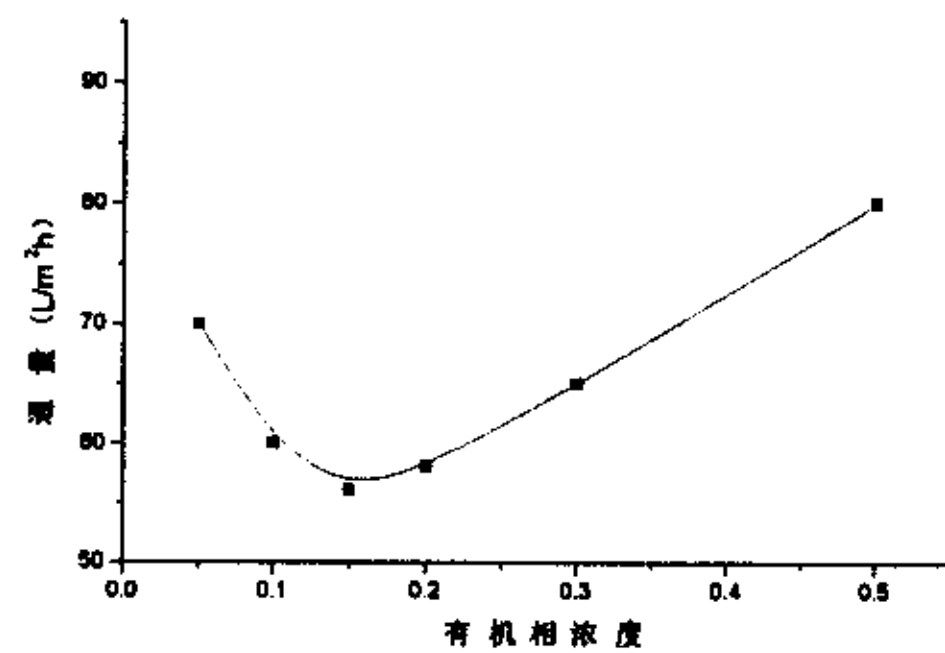


图 5-8 均苯三甲酰氯体系通量
与有机相浓度的关系曲线

5.3 水相处理时间的影响

图 5-9、5-10 分别是哌嗪间苯二甲酰氯体系水相处理时间对平板复合纳滤膜脱盐率和通量的影响曲线；图 5-11 和 5-12 分别为间苯二甲酰氯体系中空纤维复合纳滤膜脱盐率和通量与水相处理时间的关系曲线。（复合纳滤膜制备的其他条

件为：水相浓度为 0.5wt%，有机相浓度为 0.45wt%，有机相处理时间为 5min，热处理温度为 70℃，热处理时间为 15min；通量和脱盐率的测试条件为：25℃、0.8MPa 下以 1g/LMgSO₄ 溶液为测试液。)由图可知，在水相处理时间小于 4min 时，平板复合纳滤膜脱盐率随水相处理时间的延长逐步升高，通量随水相处理时间的增加逐步下降；而 4min 以后，脱盐率和通量随水相处理时间的延长变化不大。水相浸渍时间在 2min 以内时，中空纤维复合纳滤膜脱盐率随水相处理时间的增加迅速增加，而通量下降很快，2min 以后水相处理时间对脱盐率及水通量影响不大，这可能是因为聚砜基膜属于亲水类膜，浸入水相后，表面很容易附着一层哌嗪水相，所以一段时间以后，微孔吸附水相达到饱和平衡；另外，本课题复合纳滤膜的制备是利用哌嗪和酰氯两单体在基膜表面界面聚合形成超薄脱盐层的原理，所以只要聚砜基膜表面均匀附着一层水相后，就能保证界面聚合反应的顺利进行，从而保证超薄皮层的形成。因此，水相处理一段时间内，可能因为膜表面水相的逐步均一化，导致界面聚合反应的逐步完善，所以脱盐率逐步升高，通量逐步下降；一段时间后，基膜表面已均匀附着水相，所以再延长水相处理时间对以后的反应影响不大，即对膜性能的影响不大。由两组图的对比可以看出，平板基膜的水相处理时间约为 4min，中空纤维基膜的水相处理时间约为 2min，两者的差别原因在于平板基膜为干膜，而中空基膜只是稍凉干，所以在浸入水相后，平板基膜的水相附着时间稍长。从这两组图还可以看出，在保证基膜表面均匀附着一层水相的基础上，水相处理时间对复合纳滤膜的性能影响不大。

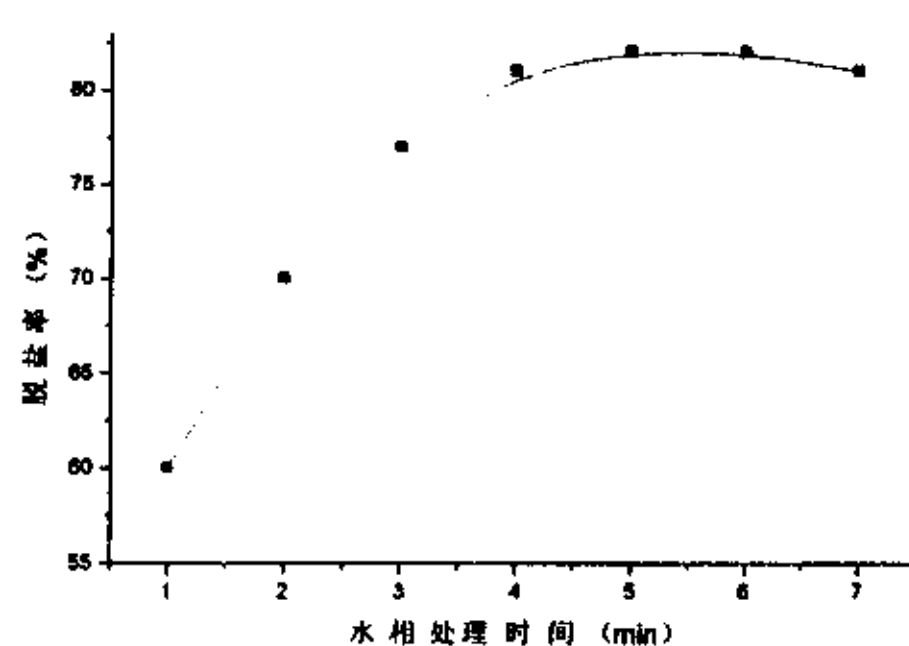


图 5-9 间苯二甲酰氯体系平板复合纳滤膜
脱盐率与水相处理时间的关系曲线

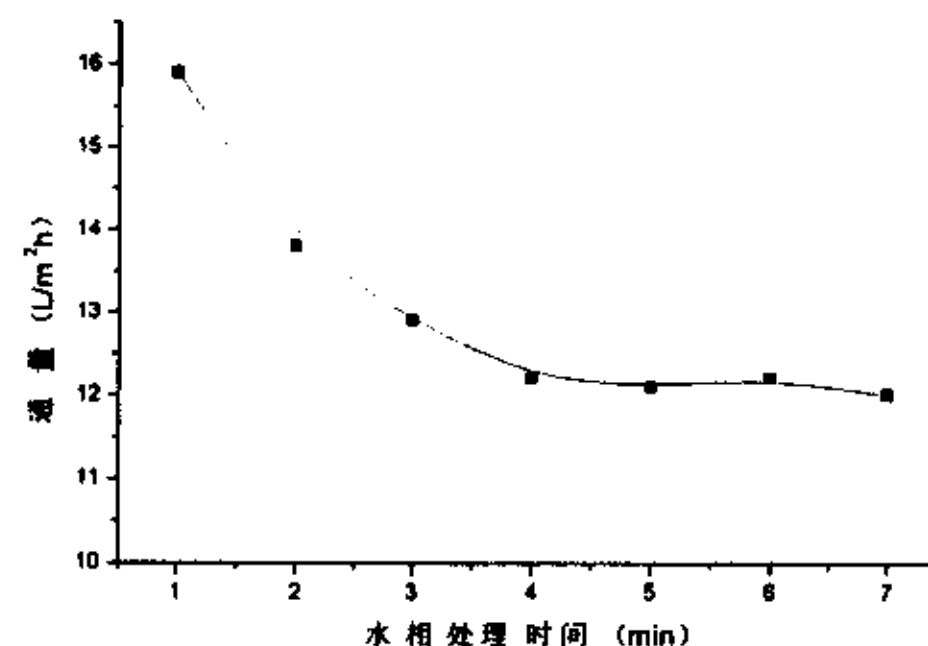


图 5-10 间苯二甲酰氯体系平板复合纳滤膜
通量与水相处理时间的关系曲线

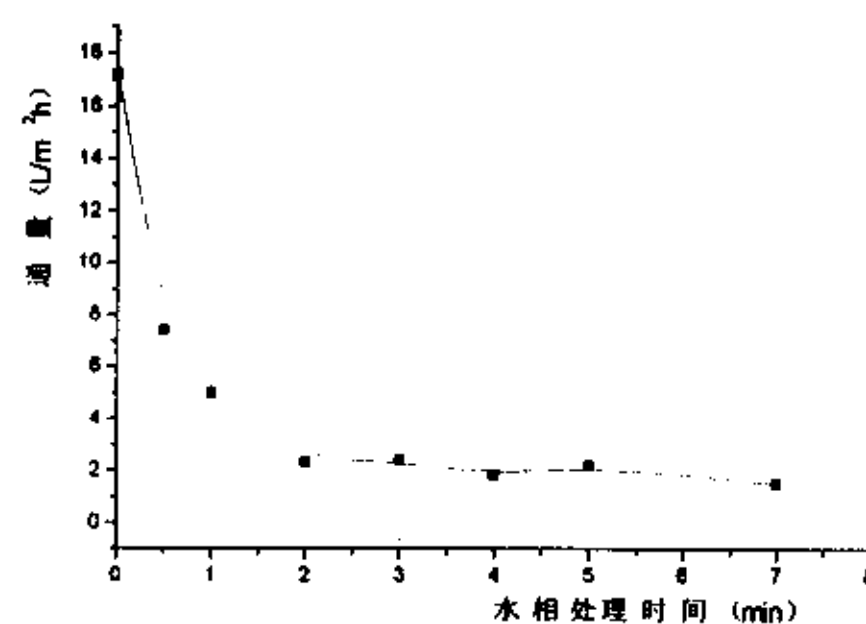
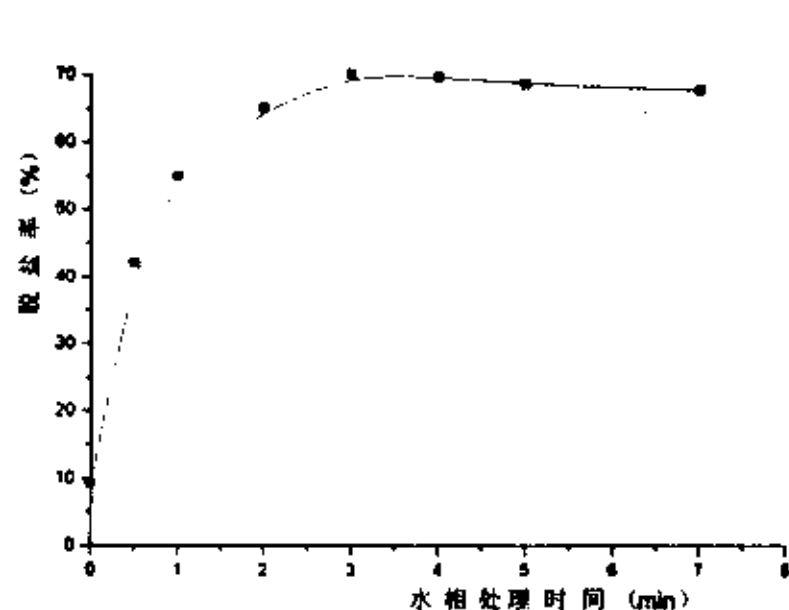


图 5-11 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合纳滤膜脱盐率与水相处理时间的关系曲线 图 5-12 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合纳滤膜通量与水相处理时间的关系曲线

5.4 有机相处理时间的影响

图 5-13、5-14、5-15、5-16 分别为间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯体系平板复合纳滤膜脱盐率和通量随有机相处理时间变化的关系曲线。图 5-17、5-18、5-19、5-20 分别为间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯体系中空纤维复合纳滤膜脱盐率和通量与有机相处理时间的关系曲线。（复合纳滤膜制备的其他条件为：间苯二甲酰氯体系水相浓度为 0.5wt%，有机相浓度为 0.45wt%，均苯三甲酰氯体系水相浓度为 0.4wt%，有机相浓度为 0.15wt%，水相处理时间为 4min，热处理温度为 70℃，热处理时间为 15min；通量和脱盐率的测试条件为：25℃、0.8MPa 下以 1g/LMgSO₄ 溶液为测试液。）由图 5-13、5-15、5-17、5-19 可以看出，随有机相处理时间的增加，脱盐率先较快上升后趋于平缓；由图 5-14、5-16、5-18、5-20 可知，通量随有机相处理时间的延长先快速下降后趋于平缓。这可能是因为随有机相处理时间的增加，界面聚合反应逐步进行，反应所形成的网状超薄复合层结构不断得到完善，所以膜脱盐率上升而通量下降；一段时间后，反应完成，超薄皮层结构形成，继续延长有机相处理时间，因为基膜上附着的水相已经反应完毕或因为超薄层的形成，阻碍了有机相与超薄层下面基膜表面及微孔内水相的进一步反应，所以膜的性能不会随有机相处理时间而改变。由大量的实验数据分析可得：制备平板复合纳滤膜时，间苯二甲酰氯有机相的处理时间应控制在 6min 左右；均苯三甲酰氯有机相的处理时间应控制在 3min 左右；制备中空纤维复合纳滤膜时，间苯二甲酰氯有机相的处理时间应控制在 4-6min 左右；均苯三甲酰氯有机相的处理时间应控制在 3min 左右。两种体系有机相反应时间的差异也说明均苯三甲酰氯的活性大于间苯二甲酰氯。

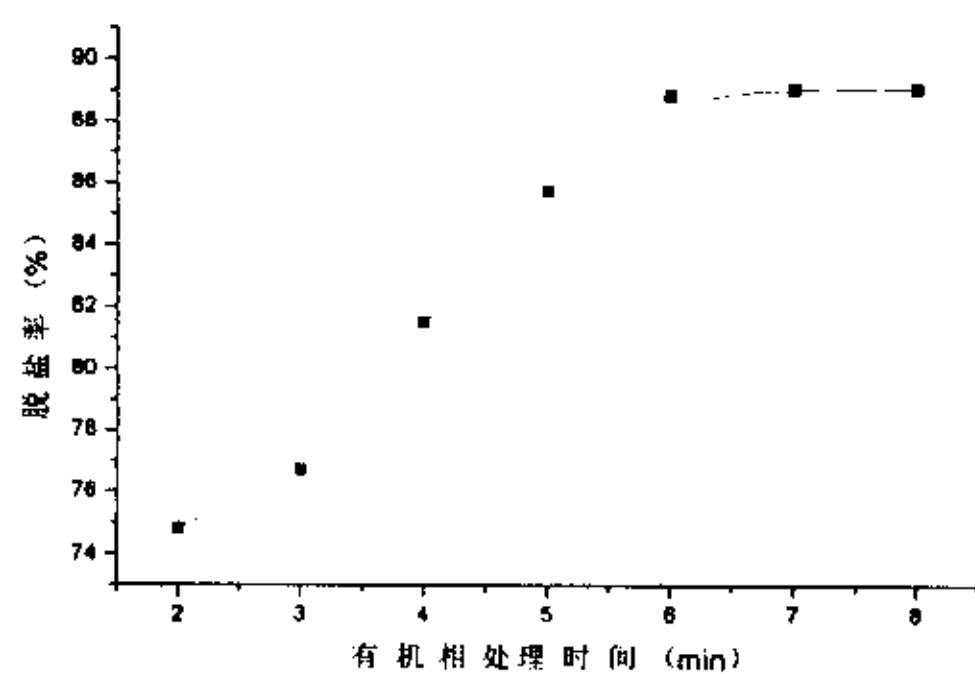


图 5-13 间苯二甲酰氯体系平板复合纳滤膜
脱盐率与有机相处理时间的关系曲线

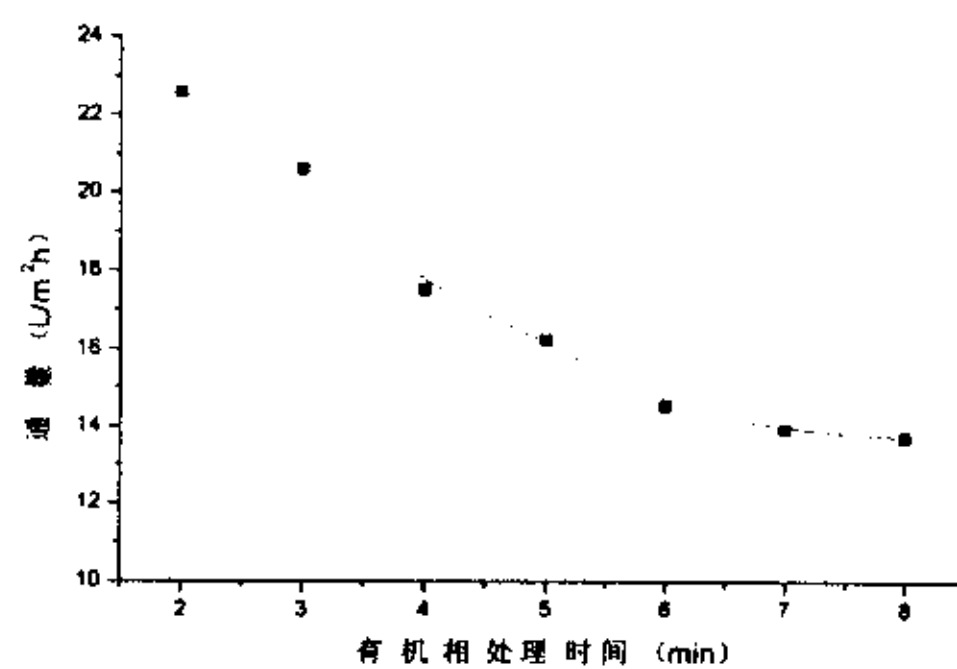


图 5-14 间苯二甲酰氯体系平板复合纳滤膜
通量与有机相处理时间的关系曲线

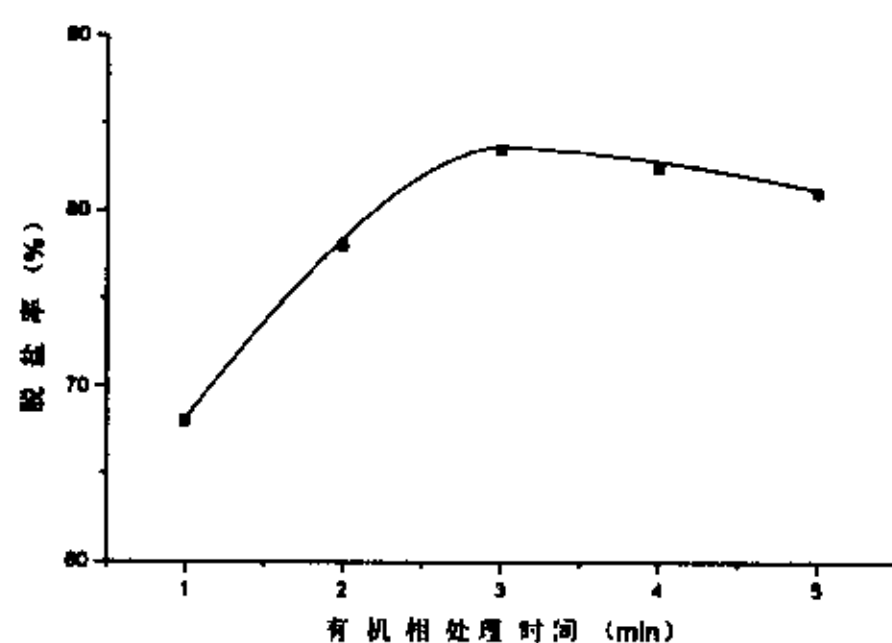


图 5-15 均苯三甲酰氯体系平板复合纳滤膜
脱盐率与有机相处理时间的关系曲线

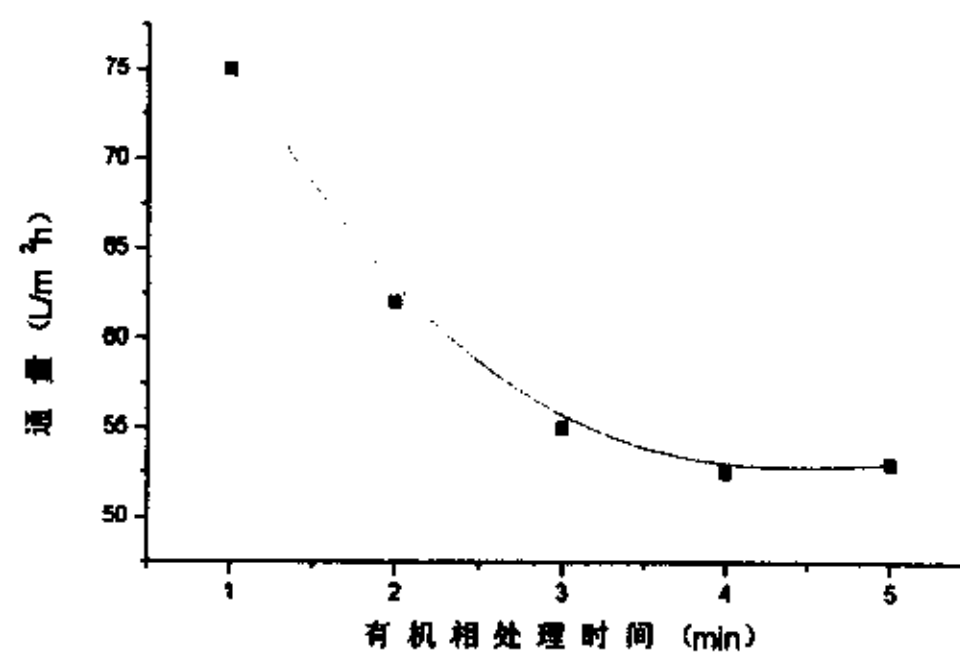


图 5-16 均苯三甲酰氯体系平板复合纳滤膜
通量与有机相处理时间的关系曲线

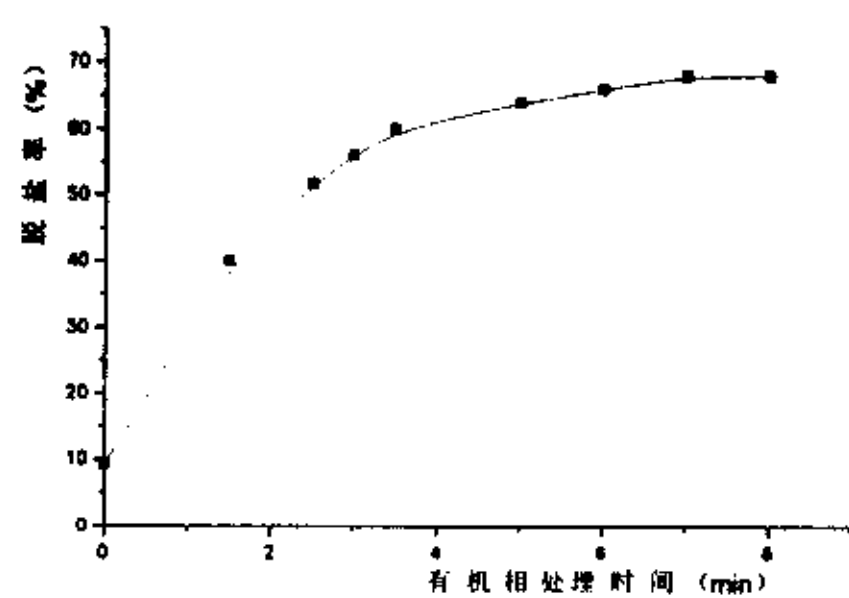


图 5-17 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合纳滤膜
膜脱盐率与有机相处理时间的关系曲线

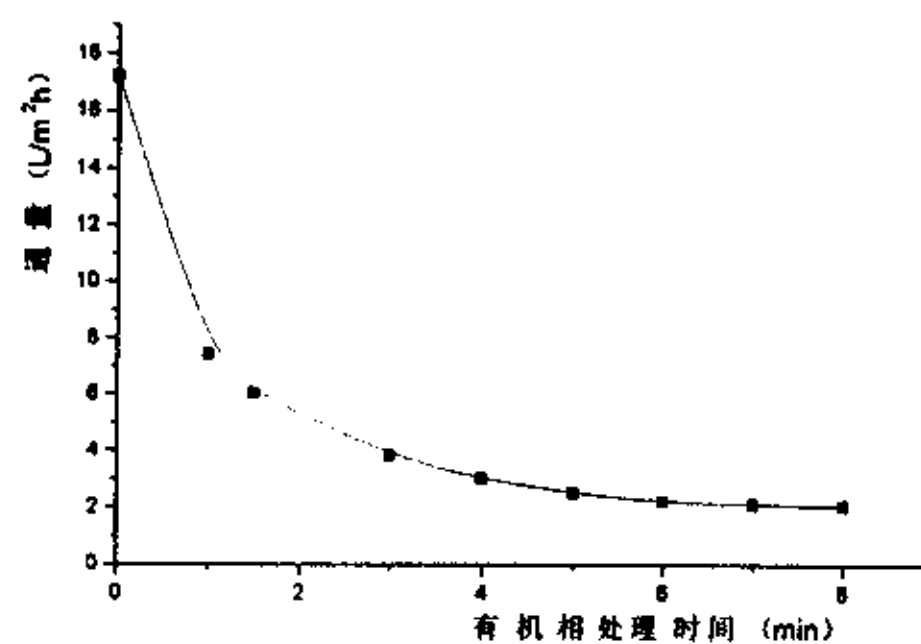


图 5-18 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合纳滤膜
膜通量与有机相处理时间的关系曲线

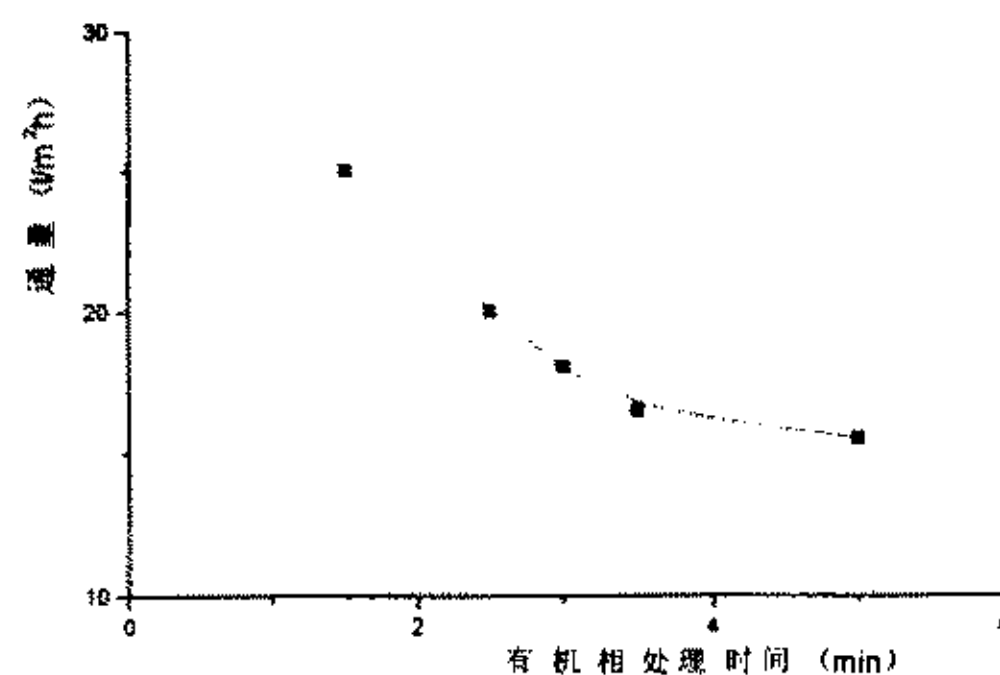
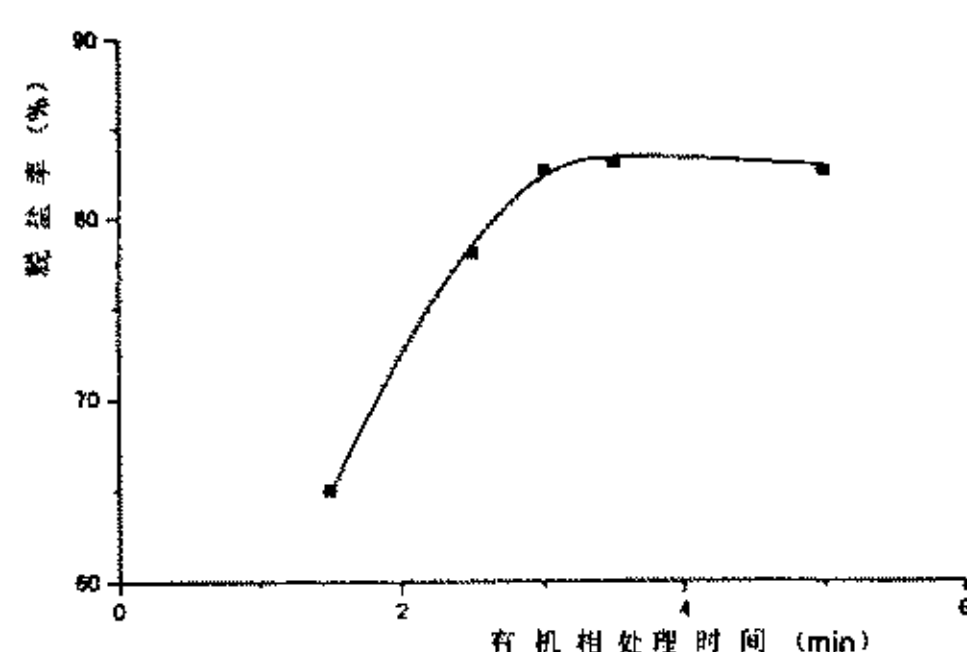


图 5-19 均苯三甲酰氯体系中空纤维复合纳滤膜脱盐率与有机相处理时间的关系曲线 图 5-20 均苯三甲酰氯体系中空纤维复合纳滤膜通量与有机相处理时间的关系曲线

5.5 热处理时间的影响

图 5-21、5-22、5-23、5-24 分别是两种体系热处理时间对平板复合纳滤膜脱盐率和通量影响的关系曲线。图 5-25、5-26、5-27、5-28 分别为间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯体系热处理时间与中空纤维复合纳滤膜性能的关系曲线。(复合纳滤膜制备的其他条件为：间苯二甲酰氯体系水相浓度为 0.5wt%，有机相浓度为 0.45wt%，均苯三甲酰氯体系水相浓度为 0.4wt%，有机相浓度为 0.15wt%，水相处理时间为 4min，有机相处理时间为 3min，热处理温度为 70℃；通量和脱盐率的测试条件为：25℃、0.8MPa 下以 1g/LMgSO₄ 溶液为测试液。) 由图可知，随热处理的进行，脱盐率先上升后下降；通量先下降后上升。这是因为热处理开始时，基膜微孔及超薄皮层的微孔均发生收缩现象而致密化，另外，热处理时界面聚合的某些缺陷可能在进一步的反应下得到改善，所以复合纳滤膜的脱盐率得到提高而通量下降；处理一段时间后，收缩在不破坏复合膜的情况下达到极限，此时继续热处理将会破坏膜结构，使膜性能下降，表现为脱盐率下降，通量上升。由实验证明，平板复合纳滤膜的热处理时间一般应控制在 20min 左右；中空纤维复合纳滤膜的热处理时间应控制在 20-25min 之间。中空纤维复合膜的热处理时间稍长于平板复合膜，这是因为中空纤维膜表面为圆形，相对平板膜而言，均匀受热的过程相对缓慢些。

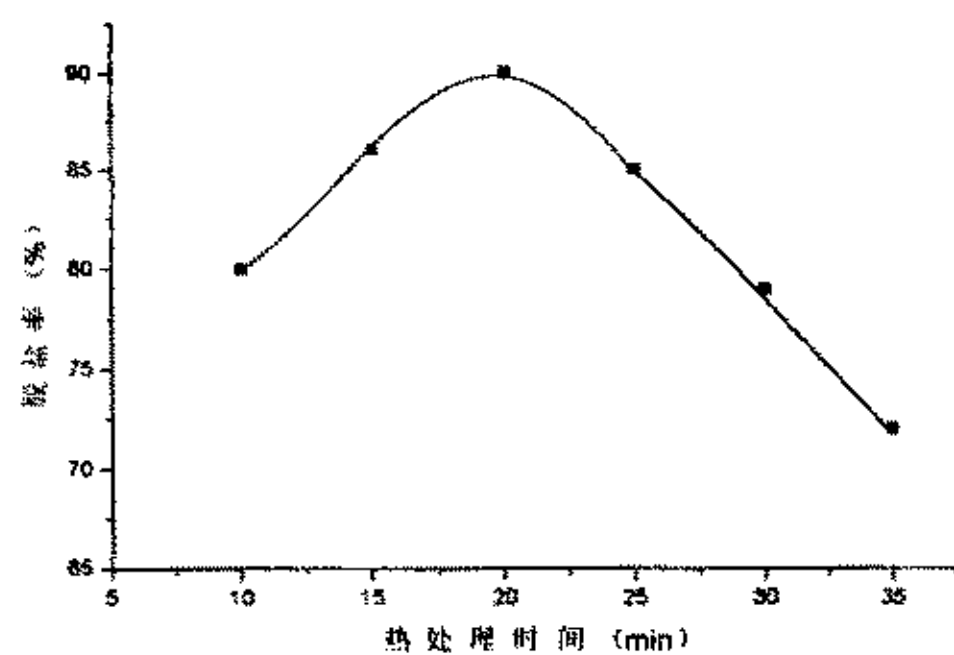


图 5-21 间苯二甲酰氯体系平板复合纳滤膜
脱盐率与热处理时间的关系曲线

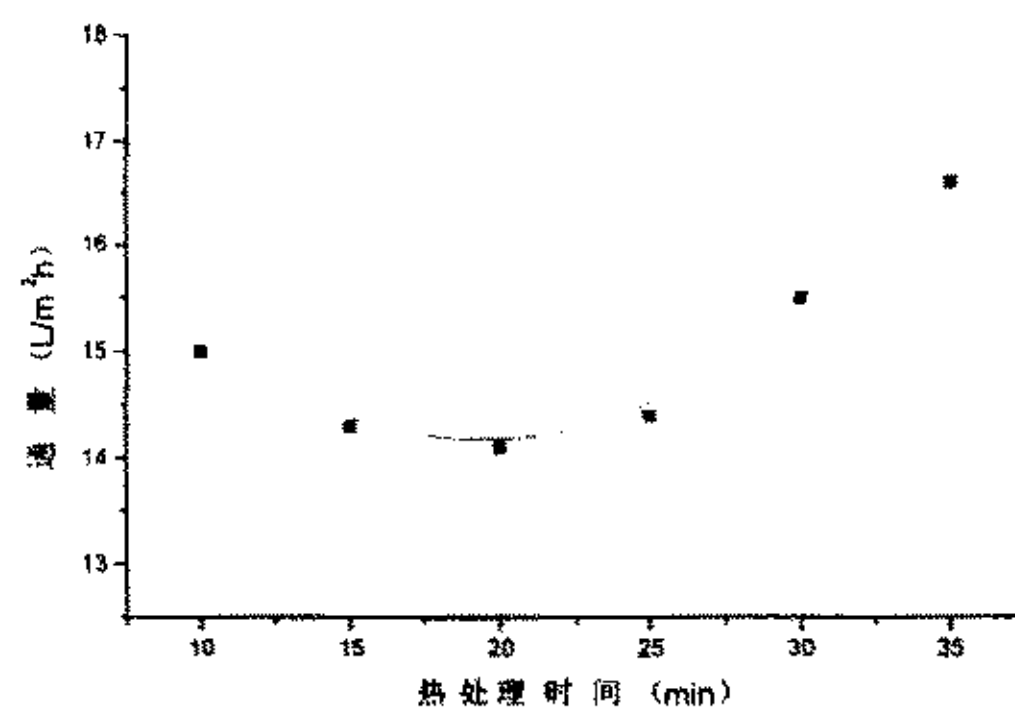


图 5-22 间苯二甲酰氯体系平板复合纳滤膜
通量与热处理时间的关系曲线

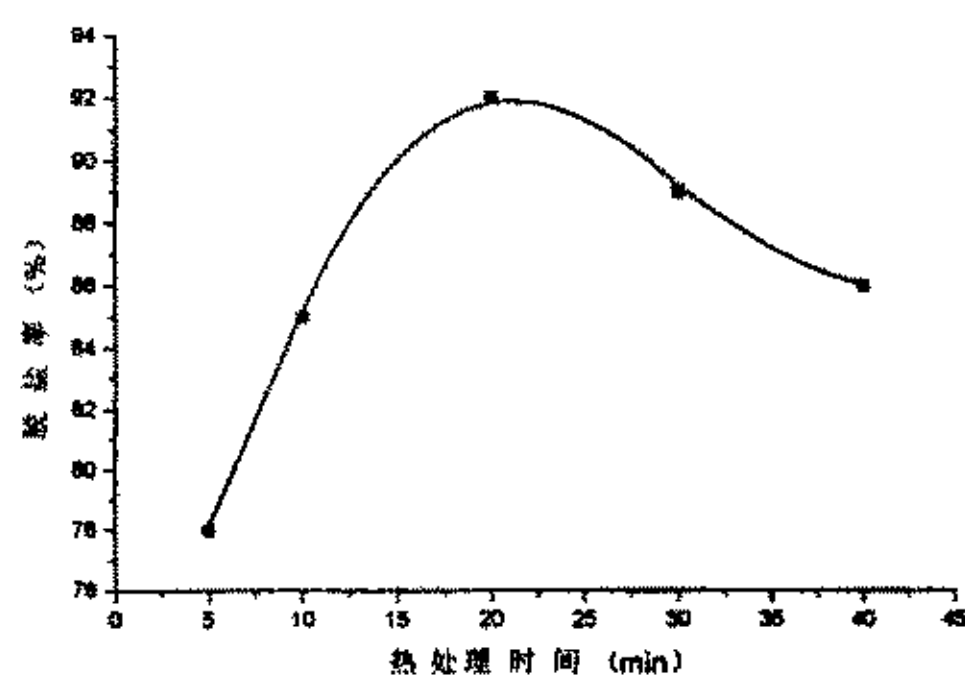


图 5-23 均苯三甲酰氯体系平板复合纳滤膜
脱盐率与热处理时间的关系曲线

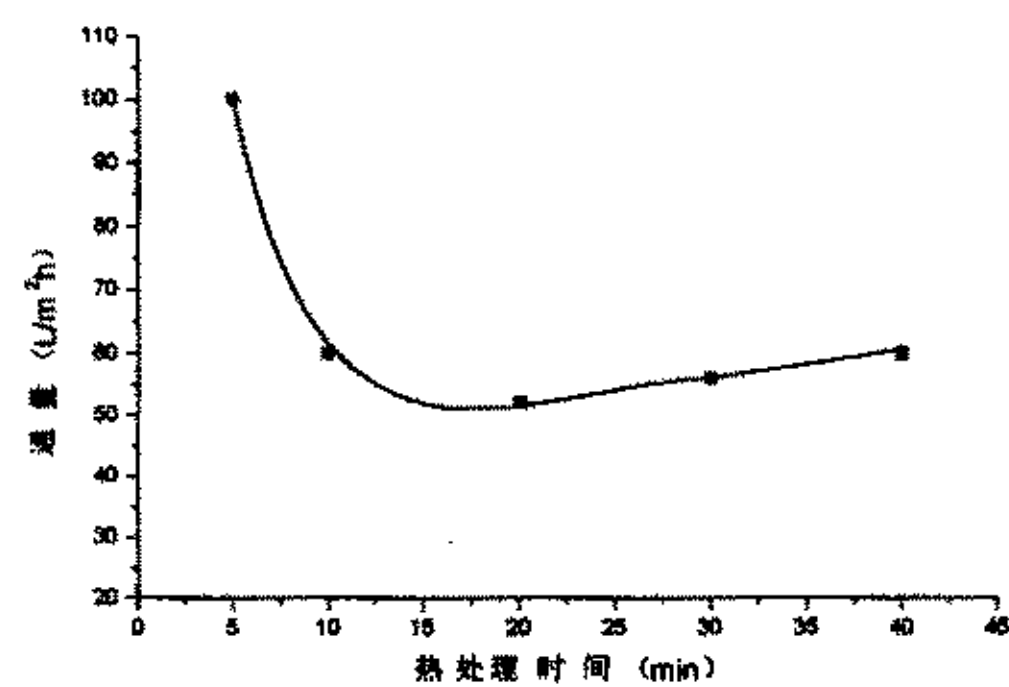


图 5-24 均苯三甲酰氯体系平板复合纳滤膜
通量与热处理时间的关系曲线

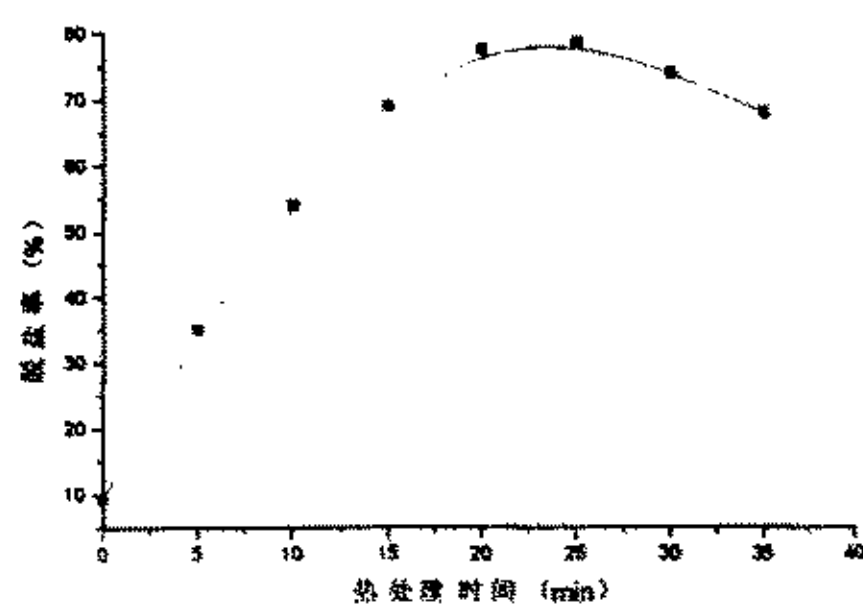


图 5-25 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合
纳滤膜脱盐率与热处理时间的关系曲线

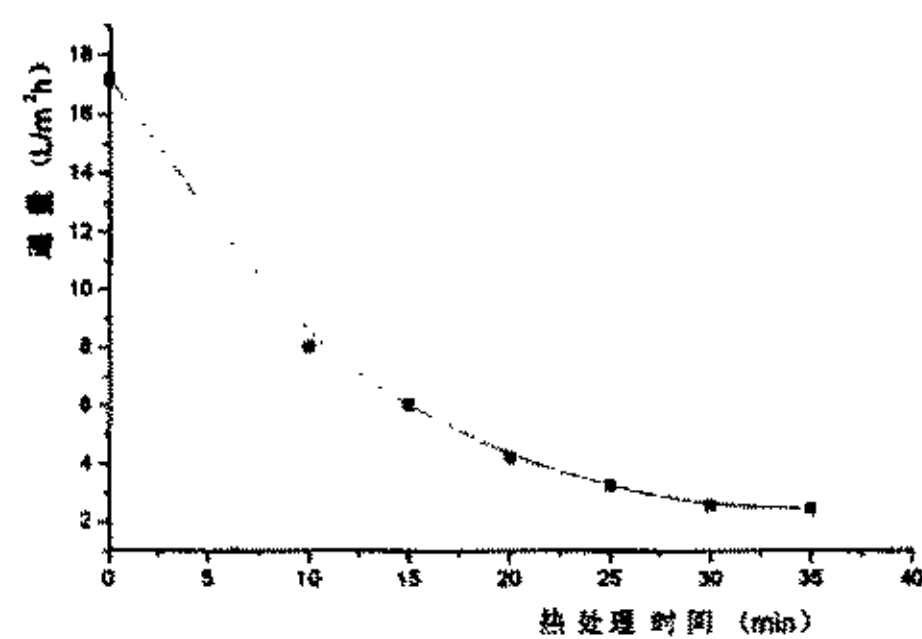


图 5-26 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合
纳滤膜通量与热处理时间的关系曲线

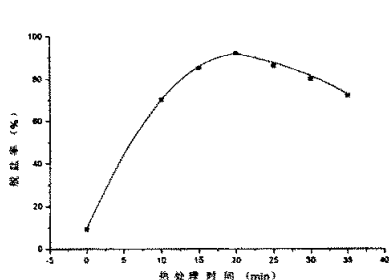


图 5-27 均苯三甲酰氯体系中空纤维复合
纳滤膜脱盐率与热处理时间的关系曲线

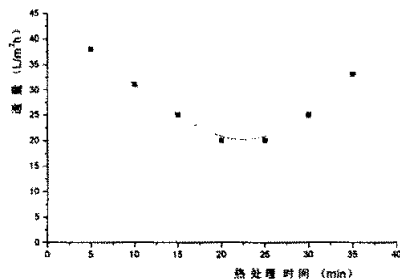


图 5-28 均苯三甲酰氯体系中空纤维复合
纳滤膜通量与热处理时间的关系曲线

5.6 热处理温度的影响

图 5-29、5-30、5-31、5-32 分别为两种体系平板复合纳滤膜脱盐率和通量随热处理温度的变化曲线。图 5-33、5-34、5-35、5-36 分别为间苯二甲酰氯和均苯三甲酰氯体系中空纤维复合纳滤膜脱盐率和通量与热处理温度的关系曲线。(复合纳滤膜制备的其他条件为：间苯二甲酰氯体系水相浓度为 0.5wt%，有机相浓度为 0.45wt%，均苯三甲酰氯体系水相浓度为 0.4wt%，有机相浓度为 0.15wt%，水相处理时间为 4min，有机相处理时间为 3min，热处理时间为 20min；通量和脱盐率的测试条件为：25℃、0.8MPa 下以 1g/LMgSO₄ 溶液为测试液。) 由图可以看出，随热处理温度的上升，脱盐率先上升后下降，通量先下降后上升。这是因为热处理过程中复合膜的基膜和复合皮层的微孔都收缩致密化，随着温度的上升，这种现象加剧。温度较低时，加剧的结果使膜脱盐率上升，通量下降；而温度上升到一定程度以后，由于热处理太剧烈，会破坏复合皮层结构乃至基膜结构，

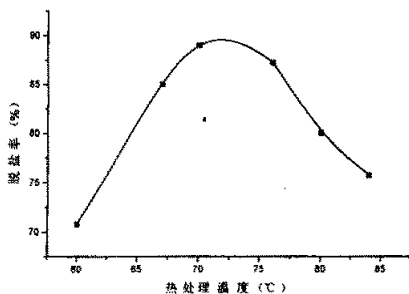


图 5-29 间苯二甲酰氯体系平板复合纳滤膜
脱盐率与热处理温度的关系曲线

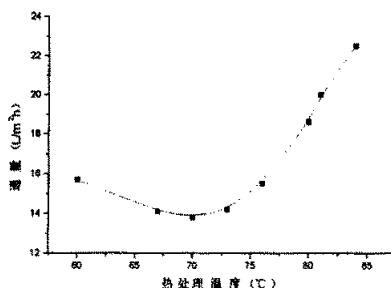


图 5-30 间苯二甲酰氯体系平板复合纳滤膜
通量与热处理温度的关系曲线

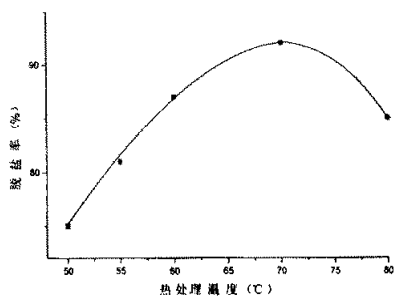


图 5-31 均苯三甲酰氯体系平板复合纳滤膜

脱盐率与热处理温度的关系曲线

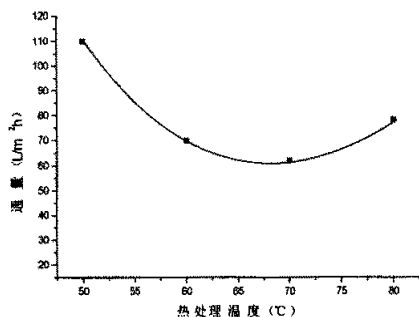


图 5-32 均苯三甲酰氯体系平板复合纳滤膜

通量与热处理温度的关系曲线

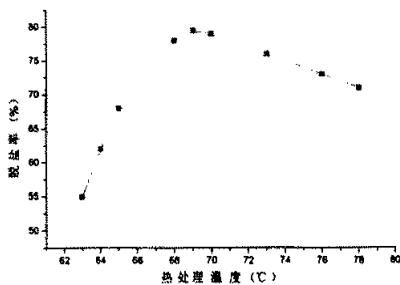


图 5-33 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合

纳滤膜脱盐率与热处理温度的关系曲线

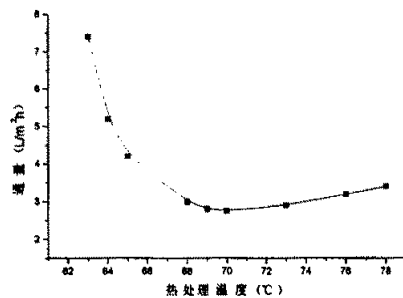


图 5-34 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合

纳滤膜通量与热处理温度的关系曲线

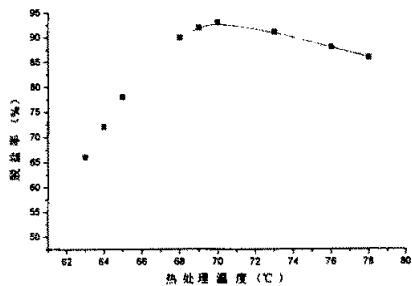


图 5-35 均苯三甲酰氯体系中空纤维复合

纳滤膜脱盐率与热处理温度的关系曲线

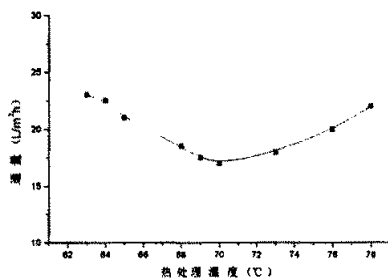


图 5-36 均苯三甲酰氯体系中空纤维复合

纳滤膜通量与热处理温度的关系曲线

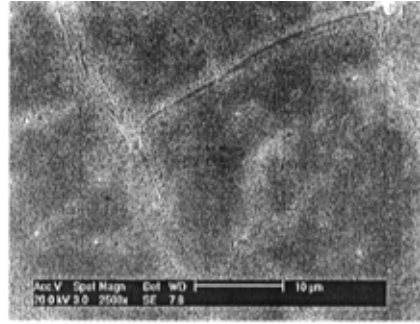
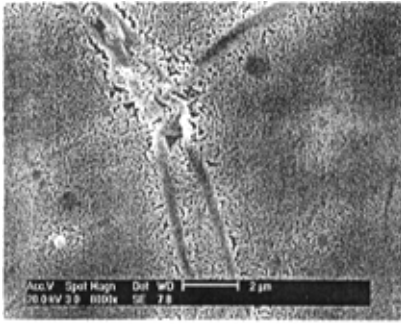


图 5-37 温度为 85℃、加热时间

图 5-38 温度为 85℃、加热时间

为 35min 时复合纳滤膜的表面电镜照片

为 35min 时复合纳滤膜的表面电镜照片

(这点可由破坏后膜的电镜照片得到验证，如图 5-37 和 5-38 所示，温度在 85℃、加热时间在 35min 时，复合纳滤膜表面的超薄脱盐层因受热时间太长、受热太剧烈而出现明显裂痕。)所以脱盐率反而下降，通量上升。由曲线可以看到最佳的热处理温度为 70℃左右。

5.7 基膜性能的影响

高性能的支撑膜是制备高性能复合纳滤膜的基础。对于多孔聚砜支撑膜要求有适当大小的孔径，孔密度，和孔分布，有良好的耐压密性和物化稳定性。对于复合纳滤膜的制备，所用的聚砜支撑膜必须无缺陷，具有高孔隙率，低阻力和适当的孔径^[54]，聚砜支撑底膜的孔径对纳滤膜性能影响较大。

表 5-1 列出了三种不同性能平板基膜所制备的平板复合纳滤膜的性能，（表中复合纳滤膜的制备条件为：哌嗪水相浓度为 0.5wt%，酰氯有机相浓度为 0.45wt%，水相处理时间为 4min，有机相处理时间为 3min，热处理温度为 70℃，热处理时间为 20min；通量和脱盐率的测试条件为：25℃、0.8MPa 下以 1g/LMgSO₄ 溶液为测试液。）由表中数据分析可以得出以下结论：随基膜孔隙率的增加，厚度的下降，对卵清蛋白截留率的降低，复合纳滤膜的性能不断改善，即膜通量上升，脱盐率上升，这是因为基膜孔隙率增加，基膜对卵清蛋白的截留率下降，即基膜孔密度增加，切割分子量增加，通量增加，此时在膜的表面复合一层均一致密的超薄复合层，超薄复合层保证纳滤膜的脱盐效果，而由于基膜厚度较小，通量较大，对液流的阻力较小，所以保证了复合纳滤膜的通量。

表 5-2 是不同性能中空纤维基膜制得的不同中空纤维复合纳滤膜性能的比

较。由表 5-2 的比较，可以得出以下结论：基膜 A 通量太低即膜微孔小时，虽能在表面较好聚合，但复合膜通量低，实用性差；基膜 B 通量太大即微孔大时，聚合不仅在基膜表面进行，也可能在微孔内进行，微孔很容易堵塞，而且很难保证仅在致密面聚合，所以复合膜的通量下降很多；基膜 C 为自制中空纤维基膜，通量介于 A、B 两基膜之间，微孔大小适中，相对 A、B 两种基膜而言，C 基膜的效果较好。

性能合适的基膜是性能较佳复合纳滤膜的前提，而性能较好的基膜制备过程中的影响因素是多方面的，由于时间的关系，课题在找到较好基膜（合适的制备平板基膜的料液浓度为：聚砜（PSF）：聚乙烯吡咯啉酮（PVP）：二甲基乙酰胺（DMAc）约为 14:6:80，基膜的厚度应在 0.13mm 左右；合适的制备中空纤维基膜的料液浓度为：聚砜（PSF）：聚乙烯吡咯啉酮（PVP）：二甲基乙酰胺（DMAc）约为 18:9:73，基膜的外径在 0.5mm 左右。）的情况下，没有深入探讨最佳基膜，如果基膜的性能得到进一步的提高，复合纳滤膜的性能将会得到进一步的改善。

另外，基膜的保存方式也影响它的性质。表 5-3 为不同保存方式下中空纤维基膜所制备的中空纤维复合纳滤膜的性能对照表。A1,A2 膜未经任何处理，在水中浸泡后（为了洗去表面及微孔中的甘油）在室温下凉干，再用水浸湿，再晾干，如此反复两三次。B1,B2,B3 水中浸泡后，在室温下稍微晾一下，不滴水即可。然后再放入不透气的塑料袋中保存。

结果表明，风干的膜可能因为水蒸发后孔径收缩，使膜通量减小。两种情况下的基膜复合所得纳滤膜的通量相差很大，基膜风干后制得的纳滤膜通量很低，不到 2 L/m²h。

表 5-1 不同平板基膜制得的不同复合纳滤膜性能的比较

基膜 序号	基膜性能			复合膜 通量 (L/m ² h)	复合膜 脱盐率 (%)
	孔隙 率 (%)	厚度 (mm)	卵清蛋白截留率 (%)		
A	78	0.341	75	14	80
B	88	0.182	70	20	85
C	92	0.135	65	50	92

表 5-2 不同性能中空纤维基膜制得的不同复合纳滤膜性能的比较

基膜序号	基膜通量 (L/m ² h)	复合膜通量 (L/m ² h)	复合膜脱盐率 (%)
A	28	4	62
B	580	1	72
C	200	13	78

表 5-3 不同保存方式中空纤维基膜所制得的复合纳滤膜通量比较

序号	通量(L /m ² h)
A1	1.2
A2	1.4
B1	14.0
B2	15.5
B3	15.7

5.8 操作压力的影响

图 5-39、5-40、5-41、5-42 分别为两体系平板复合纳滤膜脱盐率和通量随操作压力变化的曲线。图 5-43、5-44 分别为中空纤维复合纳滤膜脱盐率和通量与操作压力之间的关系曲线。(复合纳滤膜的制备条件为：间苯二甲酰氯体系哌嗪水相浓度为 0.5wt%，酰氯有机相浓度为 0.45wt%，均苯三甲酰氯体系哌嗪水相浓度为 0.45wt%，酰氯有机相浓度为 0.15wt%，水相处理时间为 4min，有机相处理时间为 3min，热处理温度为 70℃，热处理时间为 20min；通量和脱盐率的测试条件为：25℃下以 1g/LMgSO₄溶液为测试液。)由图可以看出，脱盐率和通量都随操作压力的增加而增加。可以用溶解-扩散模型解释这一现象^[55]。由该模型有水通量公式和盐通量公式如下：

$$\text{水通量公式: } F_w = A (\Delta P - \beta \Delta \pi) \quad (5-1)$$

其中：F_w 为水通量

A 为水透过系数

Δ P 为压力差

β 为浓差极化因子

Δ π 为渗透压

$$\text{盐通量公式: } F_s = B(\beta C_1 - C_2) \quad (5-2)$$

其中: F_s 为盐通量

B 为盐透过系数

β 为浓差极化因子

C_1 为料液盐浓度

C_2 为透过液盐浓度

$$\text{浓差极化因子公式: } \beta = C_b / C_m \quad (5-3)$$

其中: C_b 为膜液界面盐浓度

C_m 为料液主体盐浓度

从公式 5-1 可知, 水通量随操作压力的增加呈线性增加; 由公式 5-2 可知, 盐通量与操作压力无直接的关系, 只是膜两侧盐浓度的函数, 因此, 由两公式结

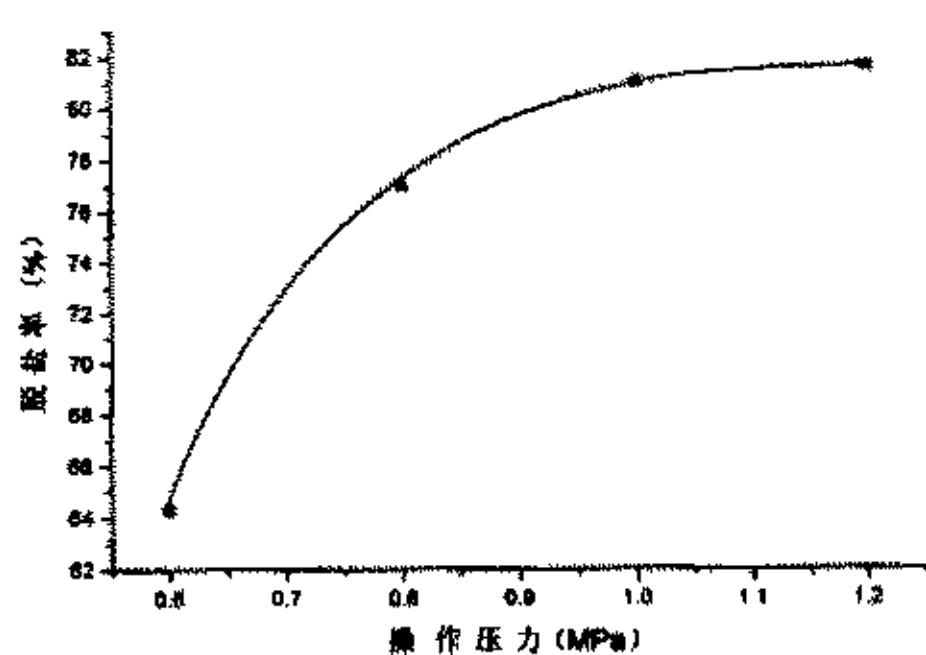


图 5-39 间苯二甲酰氯体系平板复合

纳滤膜脱盐率与操作压力的关系曲线

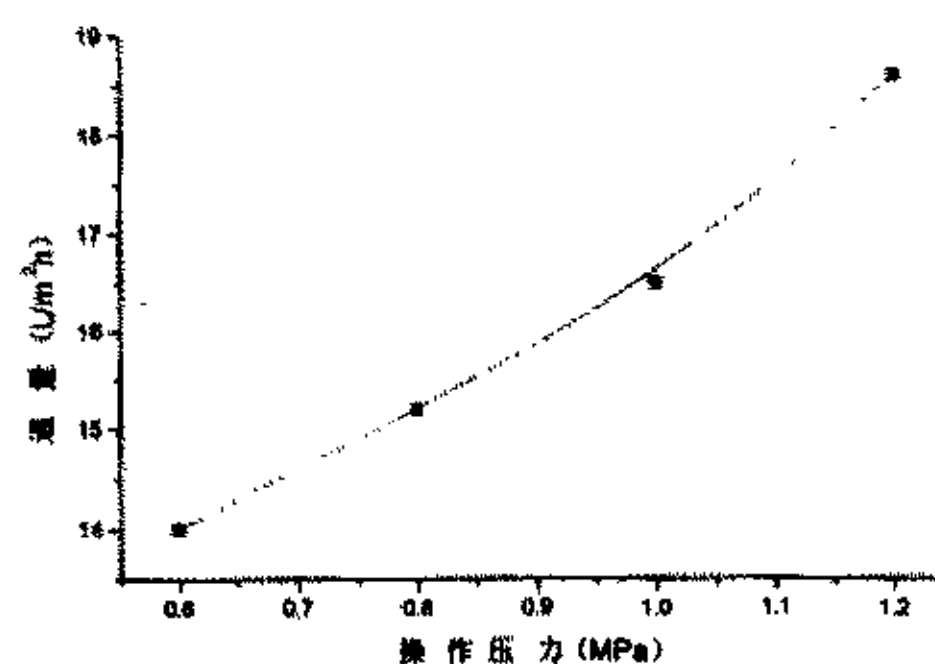


图 5-40 间苯二甲酰氯体系平板复合

纳滤膜通量与操作压力的关系曲线

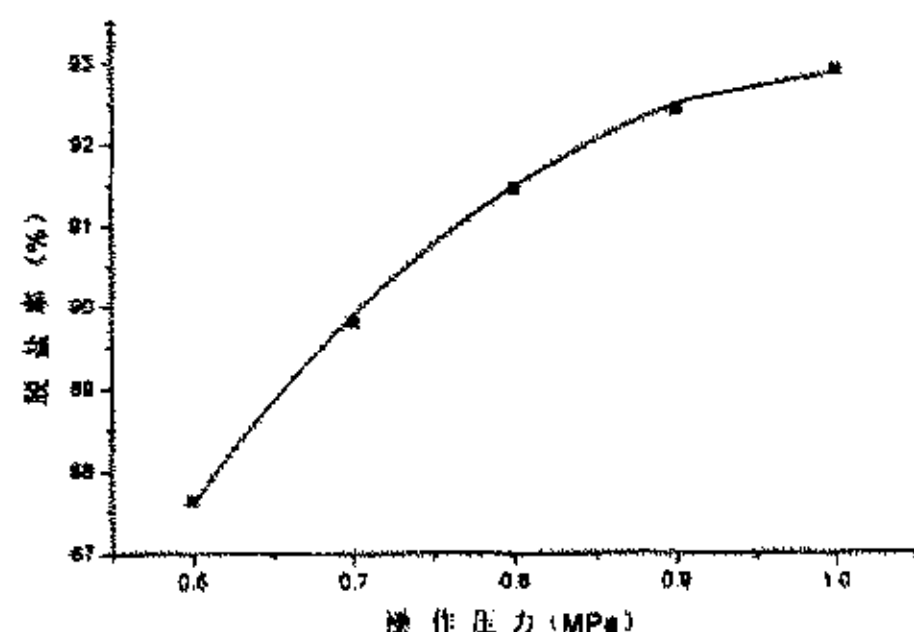


图 5-41 均苯三甲酰氯体系平板复合

纳滤膜脱盐率与操作压力的关系曲线

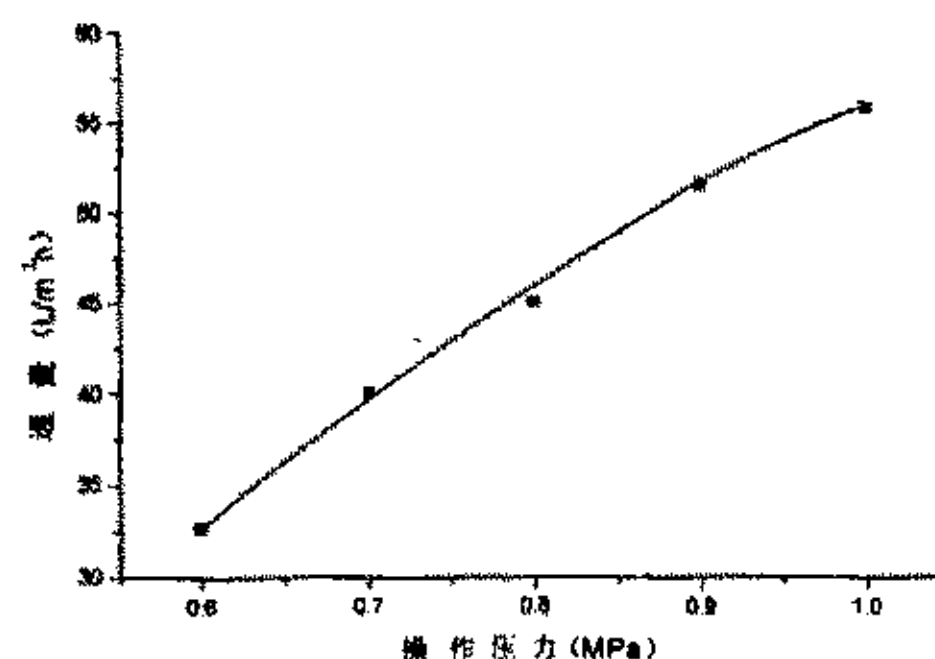


图 5-42 均苯三甲酰氯体系平板复合

纳滤膜通量与操作压力的关系曲线

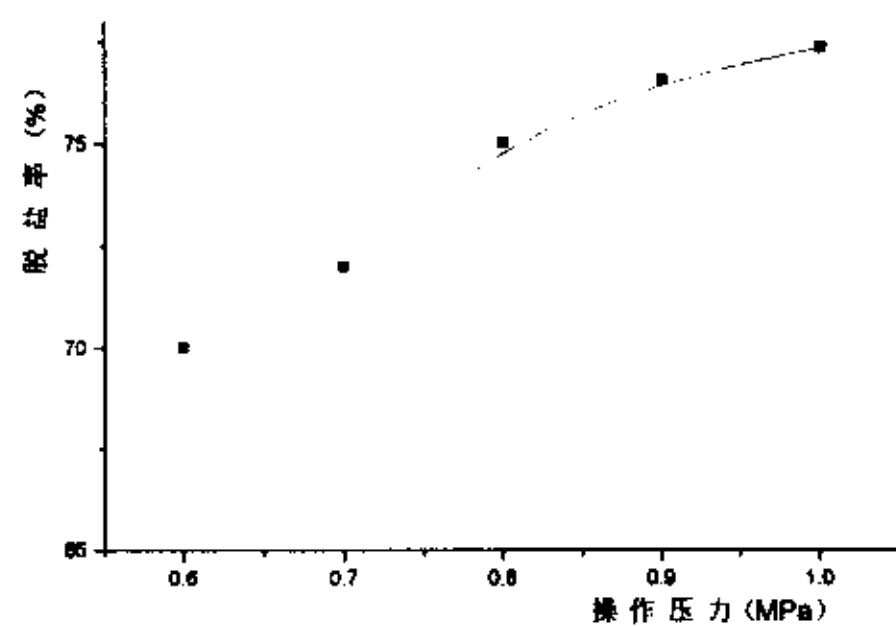


图 5-43 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合

纳滤膜脱盐率与操作压力的关系曲线

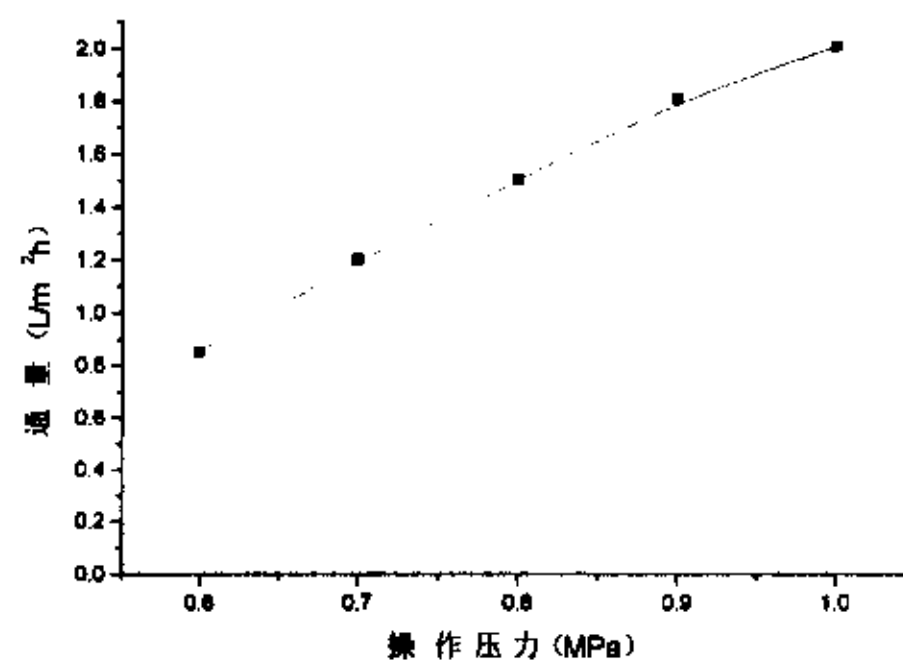


图 5-44 间苯二甲酰氯体系中空纤维复合

纳滤膜通量与操作压力的关系曲线

合可知，随操作压力的增加，透过膜的水量增加而盐量不变，另外，随压力增加，膜被压实，所以脱盐率随操作压力增加而增加。

5.9 料液流量与膜性能的关系

表 5-4 和表 5-5 分别是料液不同流量下平板复合纳滤膜和中空纤维复合纳滤膜的脱盐率和通量的变化对照表。

表 5-4 料液流量对平板复合纳滤膜脱盐率和通量的影响

料液流量 (L/h)	脱盐率 (%)	通量 (L /m²h)
300	80	31.5
320	89.8	40
340	93	48
360	93.3	49
380	93.5	49.5

表 5-5 料液流量对中空纤维复合纳滤膜脱盐率和通量的影响

料液流量 (L /h)	脱盐率 (%)	通量 (L /m²h)
300	70	10
320	75	10.8
340	78	11.2
360	81	11.5
380	82	11.7

分析两表中的数据,可以得出如下结论:料液流量增大,脱盐率和水通量同时增大,并逐渐趋于稳定。这主要是因为:流量增大,使主体料液浓度 C_m 和膜液界面处料液浓度趋于一致,浓度极化减小,浓差极化因子 β 值降低趋于 1,脱盐率和水通量逐渐升高并趋于稳定^[55]。

5.10 两种体系的比较

由于均苯三甲酰氯比间苯二甲酰氯的活性强,与哌嗪界面聚合所形成的网状结构较好,所以制备所得复合纳滤膜的性能较佳。间苯二甲酰氯体系制备得的平板复合纳滤膜在 25℃, 0.8MPa 下,对 1g/L $MgSO_4$ 溶液的脱盐率可达 90%,对 2g/L NaCl 溶液的脱盐率可达 40%,通量在 15L/m²h 左右;均苯三甲酰氯体系制备得的平板复合纳滤膜在 25℃, 0.8MPa 下,对 1g/L $MgSO_4$ 溶液的脱盐率可达 95%,对 2g/L NaCl 溶液的脱盐率可达 52%,通量在 50L/m²h 左右。间苯二甲酰氯体系制备得的中空纤维复合纳滤膜在 25℃, 0.8MPa 下,对 1g/L $MgSO_4$ 溶液的脱盐率可达 78%,对 2g/L NaCl 溶液的脱盐率可达 35%,通量在 5L/m²h 左右;均苯三甲酰氯体系制备得的中空纤维复合纳滤膜在 25℃, 0.8MPa 下,对 1g/L $MgSO_4$ 溶液的脱盐率可达 90%,对 2g/L NaCl 溶液的脱盐率可达 48%,通量在 15L/m²h 左右。

5.11 小结

1. 平板复合纳滤膜合适的制备条件为: 1) 间苯二甲酰氯体系: 哌嗪水相浓度为 0.5wt%左右, 酰氯有机相浓度为 0.45wt%左右, 水相处理时间为 4min 左右, 有机相处理时间为 6min 左右, 热处理的时间约为 20min, 温度为 70℃左右; 2) 均苯三甲酰氯体系: 哌嗪水相浓度为 0.45wt%左右, 酰氯有机相浓度为 0.15wt%左右, 水相处理时间为 4min, 有机相处理时间为 3min 左右, 热处理时间与温度同间苯二甲酰氯体系。
2. 中空纤维复合纳滤膜合适的制备条件为: 1) 间苯二甲酰氯体系: 哌嗪水相浓度为 0.5wt%左右, 酰氯有机相浓度为 0.45wt%左右, 水相处理时间为 2min 左右, 有机相处理时间为 4~6min 左右, 热处理的时间约为 20~25min, 温度为 70℃左右; 2) 均苯三甲酰氯体系: 哌嗪水相浓度为 0.45wt%左右, 酰氯有机相浓度为 0.15wt%左右, 水相处理时间为 2min 左右, 有机相处理时间为 3min

左右，热处理时间与温度同间苯二甲酰氯体系。

3. 制备平板基膜的合适的料液配比聚砜（PSF）：聚乙烯吡咯啉酮（PVP）：二甲基乙酰胺（DMAc）约为 14:6:80，基膜的厚度应在 0.13mm 左右；制备中空纤维基膜的合适的料液配比聚砜（PSF）：聚乙烯吡咯啉酮（PVP）：二甲基乙酰胺（DMAc）约为 18:9:73，基膜的外径在 0.5mm 左右。
4. 随操作压力的增加，复合纳滤膜的通量线性增加，脱盐率也增加；随料液流量的增加，脱盐率和通量逐渐升高并趋于稳定。
5. 均苯三甲酰氯体系下制备得的复合纳滤膜的性能优于间苯二甲酰氯体系下制备得的复合纳滤膜。

第六章 总 结

6.1 结论

1. 合成均苯三甲酰氯时，回流一定要充分；收集均苯三甲酰氯时，一定要用减压蒸馏的方法。
2. 利用扫描电子显微镜及环境扫描电子显微镜观察膜的微观形态。观察结果表明，性能较佳的复合纳滤膜（脱盐率高、通量较大）表面有一层均匀致密的超薄脱盐层，界面聚合进行的比较充分，基膜微孔结构受堵不厉害，保证了高脱盐率和一定的通量。
3. 利用傅立叶红外光谱仪分析膜表面超薄脱盐层的组成。分析表明，哌嗪与酰氯间进行了较好的界面聚合，生成了聚哌嗪酰胺。
4. 本课题在对复合纳滤膜主要影响因素探讨的情况下，制备得性能较佳的平板复合纳滤膜及中空纤维复合纳滤膜。在 25°C ， 0.8MPa 下，平板复合纳滤膜对 1g/LMgSO_4 溶液的脱盐率可达 95% 以上，对 2g/LNaCl 溶液的脱盐率在 50% 左右，通量可达 $50\text{L/m}^2\text{h}$ ；中空纤维复合纳滤膜对 1g/LMgSO_4 溶液的脱盐率可达 90% 左右，对 2g/LNaCl 溶液的脱盐率在 48% 左右，通量在 $15\text{L/m}^2\text{h}$ 左右。
5. 合适的基膜是性能较佳复合纳滤膜制备的前提。本课题通过改变聚砜二甲基乙酰胺溶液的配比，刮制合适的平板聚砜基膜，纺制合适的中空纤维基膜。制备平板基膜合适的聚砜料液配比即聚砜（PSF）：聚乙烯吡咯啉酮（PVP）：二甲基乙酰胺（DMAc）约为 14:6:80。该基膜的孔隙率在 90% 左右，通量在 $1000\text{L/m}^2\text{h}$ 左右，厚度在 0.13mm 左右，对卵清蛋白的截留率在 65% 左右。制备合适中空纤维基膜时聚砜（PSF）：聚乙烯吡咯啉酮（PVP）：二甲基乙酰胺（DMAc）约为 18:9:73。该基膜的通量在 $200\text{L/m}^2\text{h}$ 左右，外径在 0.5mm 左右。
6. 由大量实验数据分析得到平板复合纳滤膜合适的制备条件为：1) 间苯二甲酰氯体系：哌嗪水相浓度为 0.5wt% 左右，酰氯有机相浓度为 0.45wt% 左右，水相处理时间为 4min 左右，有机相处理时间为 6min 左右，热处理的时间约为 20min，温度为 70°C 左右；2) 均苯三甲酰氯体系：哌嗪水相浓度为 0.45wt% 左右，酰氯有机相浓度为 0.15wt% 左右，水相处理时间为 4min，有机相处理时间为 3min。

左右，热处理时间与温度同间苯二甲酰氯体系。

7. 中空纤维复合纳滤膜合适的制备条件为：1) 间苯二甲酰氯体系：哌嗪水相浓度为 0.5wt%左右，酰氯有机相浓度为 0.45wt%左右，水相处理时间为 2min 左右，有机相处理时间为 4~6min 左右，热处理的时间约为 20~25min，温度为 70℃左右；2) 均苯三甲酰氯体系：哌嗪水相浓度为 0.45wt%左右，酰氯有机相浓度为 0.15%左右，水相处理时间为 2min 左右，有机相处理时间为 3min 左右，热处理时间与温度同间苯二甲酰氯体系。
8. 讨论了膜性能随操作压力和料液流量的变化关系。研究表明，随操作压力的升高，通量线性增加，脱盐率也增加；随料液流量的增加，脱盐率和通量逐渐升高并趋于稳定。
9. 通过比较两种体系可知，均苯三甲酰氯能更好更快地与哌嗪发生界面聚合，所制得的复合纳滤膜的脱盐率和通量都高于相应间苯二甲酰氯体系。
10. 通过比较平板和中空纤维两种形式的复合纳滤膜可知，中空纤维复合纳滤膜的性能尤其是通量差于平板复合纳滤膜，而且，中空纤维复合纳滤膜的制备过程有待改进。

6.2 工作中的体会及今后有待研究的内容

1. 由于正己烷挥发特别快，加之酰氯活性大，遇水很容易分解，所以酰氯有机相的浓度很难控制。另外，在水相处理后的基膜进入有机相后，不可避免地带入少量水相，影响有机相的组分，随过程进行，这种变化不停地改变，最终影响两涂层间交联的有效性，从而影响最终复合纳滤膜的性能。
2. 在界面聚合的过程中，尤其是中空纤维基膜很难保证界面聚合仅在基膜的致密面进行，基膜的微孔易堵塞，所以中空纤维复合纳滤膜的通量不高。在复合纳滤膜的制备过程中，脱盐率和通量是两个相互矛盾的指标。
3. 影响复合纳滤膜脱盐率和通量的因素是多方面的，除以上主要因素外，还有很多因素，例如溶液的 PH 值、小分子盐或表面活性剂等的影响。多胺水溶液成弱碱性，本身可作为酸接收剂，中和部分反应中放出的酸，但若浓度太低或碱性太弱，这一中和作用十分不完全，为解决这一问题，在哌嗪水相中可以考虑加入少量碱改变水相的 PH 值，中和界面聚合反应中放出的盐酸。以促进正反

应的进行。但 PH 值太高又会使酰氯和新形成的聚合物水解，所以 PH 值应该也有一最佳值，是个值得探讨的问题；可以考虑在哌嗪水相中加入少量表面活性剂，改善基膜与水相的浸润性，从而保证界面聚合反应的充分进行；另外，可以考虑在水相中加入小分子盐，刻意使得界面聚合时出现局部的缺陷，此缺陷应不会太大程度地影响脱盐率，目的只是为了提高通量。

4. 可以考虑将两种酰氯按一定配比混合与哌嗪水相反应，因为均苯三甲酰氯的活性大，加入间苯二甲酰氯后，活性得到一定抑制，可能反应后的超薄脱盐层会更均一，超薄脱盐层还可能会有一定的理想缺陷，从而在提高通量的同时保证脱盐率。
5. 超薄脱盐层的厚度控制也是一个值得探讨的问题，因为只有又薄又匀的超薄脱盐层，才能保证高脱盐率和高通量。

总之，复合纳滤膜的制备过程中的影响因素很多，要想制备得性能很好的复合纳滤膜并产业化，尤其是中空纤维复合纳滤膜，还有很多值得深入研究的内容。

参考文献

- [1] Graham, T., Phil. Trans. Roy. Soc., 1861, 151:183.
- [2] Loeb, S., and S. Sourirajan. 1963. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *Advances in Chemistry Series* 38:117.
- [3] 时钧, 袁权, 高从堦主编. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2001, 2.
- [4] Marcel Mulder 著, 李琳译. 膜技术基本原理. 北京: 清华大学出版社, 1999, 1:13.
- [5] Zahid.Amjad 主编, 殷琦, 华耀祖译. 反渗透-膜技术·水化学和工业应用. 北京: 化学工业出版社, 1999, 1:2.
- [6] 郑领英, 王学松编著. 膜技术. 北京: 化学工业出版社, 2000, 6:8.
- [7] 赵之平, 王志, 王世昌. 现代分析测试技术在膜结构与性能研究中的应用[J]. 膜科学与技术, 2001, 21 (6) : 34-39.
- [8] 王湛编. 膜分离技术基础. 北京: 化学工业出版社, 2000, 1:8.
- [9] 高以烜, 叶凌碧编著. 膜分离技术基础. 北京: 科学出版社, 1989: 1-11.
- [10] 宋玉军, 孙本惠. 影响纳滤膜分离性能的因素分析[J]. 水处理技术, 1997, 23 (2) : 78-82.
- [11] 吕 监, 阎光明, 李桂枝. 纳滤膜在水处理中的应用.
- [12] 叶蕾, 蒲通. 纳滤膜技术及其应用.
- [13] 周金盛, 陈观文. 纳滤膜技术的研究进展[J]. 膜科学与技术, 1999, 19 (4): 1-11.
- [14] 吴麟华. 分离膜中的新成员-纳滤膜及其在制药工业中的应用[J]. 膜科学与技术, 1997, 17 (5) : 11-15.
- [15] Ysroshchuk A E, Vovkogan Y A. Pressure-driven transport of terary electrolyte solutions with a common coion through charged membranes.
- [16] Alami—Younssi S, Larbot A, Prsin M, et al. Rejection of mineral salts on gamma alumina nanofiltration membrane.
- [17] Chaufer B, Rabiller-Baudry M, Guihard L, et al. Retention of ions in nanofiltration at various ionic.
- [18] Bardot C, Gaubert E, Yaroshchuk A E, et al. Unusual mutual influence of electrolytes during pressure-driven transport of their mixtures across charged porous membranes.
- [19] Bowen W R, Mukhtar H. Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes.
- [20] Martin-Orue C, Bouhallab S, Garem A. Nanofiltration of amino acid and peptide solution: mechanisms of separation.
- [21] Van der Bruggen B, Schaep J, Wilms D, et al. Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration .
- [22] Wijmans J G, Bsker R W. The solution-diffusion model: A review.

- [23] Cadotte J E. Evolution of composite reverse osmosis membranes. In:Lloyd D R,ed. ACS Symposium 269.Washington D C:1985,273-294.
- [24] Petersen R J.J Membr Sci,1993,83(1):81.
- [25] 蒲通, 曾作祥. 高分子纳滤膜的制备技术.
- [26] 俞三传, 高从塔, 张建飞. 复合纳滤膜及其应用[J]. 水处理技术, 1997, 23 (3) : 139.
- [27] Peter R J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. J Membr Sci, 1993. 83: 81-150.
- [28] Cadotte J E. Novel water softening membranes [P]. US Pat: 4812270, 1989-03-14.
- [29] Hodgdon R B. Polyamine-polyamide composite nanofiltration membrane for water softening [P]. US Pat:5152901, 1992-10-06.
- [30] Ikeda K, Nakano T, Ito H, et al. New composite charged reverse osmosis membrane [J]. Desalination, 1988, 68: 109-119.
- [31] US.Pat.No.4259183, Cadotte et al, March, 1981.
- [32] US.Pat.No.4277344, Cadotte et al, July, 1981.
- [33] US.Pat.No.4828708, Bray, May, 1989.
- [34] US.Pat.No.5693227, Costa, December, 1996.
- [35] US.Pat.No.5152901, Hodgdon, October, 1992.
- [36] US.Pat.No.6113794, Kumer et al, September, 2000.
- [37] US.Pat.No.5616249, Hodgdon, April, 1997.
- [38] 高从塔, 鲁学仁等. 纳滤膜[A]. 见: 全国 RO、UF、MF 膜技术报告讨论会[C]. 兴城: 1993. 15:18.
- [39] 高从塔, 张建飞等. 纳滤纯化和浓缩染料试验[J]. 水处理技术, 1996, 22 (3) : 147.
- [40] 俞三传, 高从塔, 张建飞. 荷电纳滤膜的研制[A]. 见: 第二届全国膜和膜过程学术报告会论文集[C]. 杭州: 1996, 96:99.
- [41] 宋玉军, 刘福安等. 复合型纳滤膜的制备及表征[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26 (3) : 38.
- [42] 梁雪梅, 陆晓峰等. 上海市化学化工学会膜技术与应用专业委员会年会论文集, 1998, 43.
- [43] 邢丹敏, 张伟等. 杭州: 第二届全国膜与膜过程学术报告会, 1996.
- [44] 夏永清, 高从塔, 鲁学仁. 磺化聚醚砜复合半透膜的初步研究[J]. 水处理技术, 1993, 19 (4) : 197.
- [45] 俞三传, 高从塔等. 磺化聚醚砜复合半透膜的研制[J]. 膜科学与技术, 1995, 15 (2) : 31.
- [46] 俞三传, 金可勇, 高从塔. 高性能聚砜支撑膜研制[J]. 膜科学与技术, 1999, 19 (6) : 45-47.

- [47] 祝振鑫, 吴立明, 胡晓珺. 用鸡蛋清中的卵清蛋白测定常用超滤膜的切割分子量[J]. 膜科学与技术, 1999, 19 (5) : 44-50.
- [48] 陆晓峰, 施柳青, 卞晓锴. NF 系列复合膜的制备及结构性能的研究[J]. 膜科学与技术, 2001, 21 (3) : 11-15.
- [49] Zahid, Amjad 主编, 殷琦, 华耀祖译. 反渗透-膜技术·水化学和工业应用. 北京: 化学工业出版社, 1999: 202-263.
- [50] 罗敏, 王占生, 候立安. 纳滤膜污染的分析与机理研究[J]. 水处理技术, 1998, 24 (6) : 318-322.
- [51] 罗敏, 王浪, 王占生. 纳滤膜的场发射扫描电镜、能量色射 X 射线、原子力显微镜与傅立叶转换红外光谱分析[J]. 膜科学技术, 2001, 21 (5) : 20-24.
- [52] An Introduction to ESEM, Philips Electron Optics Eindhoven, The Netherlands.
- [53] 高从堦, 鲁学仁, 鲍志国等. 聚酰胺反渗透复合膜成膜机理初探[J]. 水处理技术, 1993, 19 (1) : 15-19.
- [54] 俞三传, 金可勇, 高从堦. 高性能聚砜支撑膜研制[J]. 膜科学与技术, 1999, 19 (6) : 45-47.
- [55] 宋玉军, 孙本惠. 影响纳滤膜分离性能的因素分析[J]. 水处理技术, 1997, 23(2): 78-82.
- [56] 宁永成编著. 有机化合物鉴定与有机波谱学. 北京: 清华大学出版社, 1993: 260-276.
- [57] 崔永芳主编. 实用有机物波谱分析. 北京: 中国纺织出版社, 1994: 37-50.

致 谢

本论文是在杜启云教授和张宇峰副教授的悉心关怀和指导下完成的。在此向杜老师和张老师表示我最诚挚的谢意！

论文完成过程中，得到了刘恩华老师、吕晓龙老师、刘振老师、皇甫风云老师、戴海平老师、迟春亮老师及膜天公司很多其他老师的大力帮助与支持，在此一并表示衷心的感谢！此外，实验过程中得到张红静、李志涛、陈然同学的密切配合，得到吴云、杜润红等的鼎力相助，也向他们表示感谢！