

耐溶剂 PI/TiO₂ 杂化超滤膜的制备及性能分析

杨振生^{1,2*}, 李文雯^{1,2}, 史克^{1,2}

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130;

2. 化工节能过程集成与资源利用国家地方联合工程实验室, 天津 300130)

摘要:以均苯四甲酸酐(PMDA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为单体, N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂, 聚乙二醇-400和纳米二氧化钛(TiO₂)为添加剂, 水为凝胶剂, 通过浸没沉淀相转化和化学亚胺化制备聚酰亚胺/纳米二氧化钛(PI/TiO₂)杂化超滤膜。考察了添加剂用量对 PI/TiO₂ 杂化超滤膜纯水通量、截留率、耐溶剂性能的影响。红外光谱(FT-IR)分析结果表明, 所制备的膜为聚酰亚胺膜且纳米 TiO₂ 粒子成功引入到膜中; 扫描电镜(SEM)分析结果表明, 添加剂用量调节了膜表层的致密性和支撑层的连通性。PEG-400、纳米 TiO₂ 质量分数分别为 10%、0.2% 时, PI/TiO₂ 膜的纯水通量达到 120.28 L/(m²·h), 卵清蛋白的截留率达到 97.31%。在 11 种有机溶剂中浸泡 15 d 后, PI/TiO₂ 杂化膜仍具有良好的耐溶剂性能。

关键词:耐溶剂; 聚酰亚胺; 杂化超滤膜; PEG-400; 纳米 TiO₂

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0196-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.041

Preparation of solvent-resistant PI/TiO₂ hybrid ultra filtration membrane and analysis on its performance

YANG Zhen-sheng^{1,2*}, LI Wen-wen^{1,2}, SHI Ke^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. National-Local Joint Engineering Laboratory for Energy Conservation of Chemical Process Integration and Resources Utilization, Tianjin 300130, China)

Abstract: Polyimide/nano TiO₂ (PI/TiO₂) hybrid ultra filtration membrane is prepared by means of immersion precipitation phase transformation and chemical imidation methods by using 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic anhydride (PMDA) and 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) as monomers, N,N'-dimethyl acetamide (DMAc) as solvent, polyethylene glycol-400 and nano titanium dioxide (TiO₂) as additives and water as gel forming agent. The effects of the dosage of additives on the pure water flux, rejection rate and solvent resistance of PI/TiO₂ hybrid ultra filtration membrane are investigated. Infrared spectroscopy (FT-IR) analysis verifies that the prepared membrane is just a polyimide membrane and nano TiO₂ particles enter successfully into the membrane. Scanning electron microscopy (SEM) observation shows that the density of the membrane surface layer and the connectivity of the support layer are regulated by the amount of additives. The pure water flux of PI/TiO₂ membrane reaches 120.28 L/(m²·h) when the contents of PEG-400 and nano-TiO₂ are 10 wt% and 0.2 wt%, respectively. The membrane's retention rate to ovalbumin can reach 97.31%. It is found that PI/TiO₂ hybrid ultra filtration membrane remains good solvent resistance after being soaked in 11 kinds of organic solvents for 15 days.

Key words: solvent-resistant; polyimide; hybrid ultra filtration membrane; PEG-400; nano-TiO₂

超滤膜是介于微滤和纳滤之间的一种压力驱动膜过程, 广泛应用于废水处理领域。但是化工、制药、印染等领域的废水中常含有酸、碱、有机溶剂等物质, 一般的有机膜材料会发生溶胀甚至溶解, 导致分离性能下降^[1-2]。因此在这种极端条件下选择耐溶剂膜材料是必要的, 常用耐溶剂膜材料有纤维素衍生物类^[3]、聚醚醚酮^[4]、聚苯硫醚类^[5-6]、聚丙烯腈^[7-9]、聚酰亚胺^[10-16]、含氟高分子类^[17]等高分子膜材料和金属、陶瓷等无机膜材料。其中, 聚酰亚胺由于具有广谱耐溶剂性和一定的亲水性, 且制备方法简单, 成为目前研究最多并且成功商业化的膜材料。

根据制备方法不同, 聚酰亚胺分为可溶性聚酰亚胺和不溶性聚酰亚胺。可溶性聚酰亚胺(如聚酰亚胺)对大多数溶剂表现出良好的耐溶剂性能, 但是在氯化烃和酮类等溶剂中耐受性较差^[18]。而

不溶性聚酰亚胺(如均苯型、酞酐型)具有广谱耐溶剂性能^[19-22], 几乎不溶于任何溶剂。因此制备不溶性聚酰亚胺成为耐溶剂分离膜材料研究热点。不溶性聚酰亚胺常常采用两步法制备, 先通过二酐和二胺的反应得到 PI 的预聚体聚酰胺酸(PAA), 再经亚胺化制得聚酰亚胺。

Li 等^[11]发现一类皮层和基底材料均为 PI 的新型整体 PI 超滤膜。通过界面聚合和进一步的酰亚胺化过程, 在表层和基材中具有明显改善的耐溶剂性和分离性能。Lin 等^[12]通过在 PAA 溶液中加入 AgY 沸石制备了具有特殊分离功能的聚酰亚胺中空纤维超滤膜, 该膜展现出优异的耐溶剂性能、机械性能并具有良好的运输通道。Polotsky 等^[13-15]通过热亚胺化法制备了不溶性聚酰亚胺超滤膜。该膜不仅具有良好的化学稳定性, 而且在包括酰胺在内的

收稿日期: 2019-02-26; 修回日期: 2019-10-14

作者简介: 杨振生(1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为膜科学与技术、环境化学工程, 通讯联系人, zsyangford@163.com。

强极性溶剂中具有良好的耐溶剂性能。Dong 等^[16]制备了4种不同的聚酰亚胺超滤膜。比较发现在相同条件下制备的聚酰亚胺超滤膜,通过添加 PEG-600 膜通量提高但是截留率下降,在四氢呋喃、环己烷等溶剂中会出现溶解现象。

笔者通过两步法制备了 PI/TiO₂ 杂化超滤膜,研究了添加剂 PEG-400 和纳米 TiO₂ 对聚酰亚胺超滤膜分离性能、透过性能、耐溶剂性能的影响,以制备具有广谱耐溶剂性、良好的分离性能和透过性能的不溶性聚酰亚胺超滤膜。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

均苯四甲酸酐(PMDA),CP,国药集团化学试剂有限公司生产;4,4'-二氨基二苯醚(ODA),CP,Aladdin Chemistry Co.Ltd 生产;*N,N'*-二甲基乙酰胺(DMAc),AR,天津博迪化工股份有限公司生产;聚乙二醇-400(PEG-400),CP,天津市津宇精细化工厂生产;纳米二氧化钛 HR3(锐钛矿相,平均粒径 5~10 nm),浙江弘晟材料科技股份有限公司生产;乙酸酐(AA),AR,天津市达润能化工有限公司生产;三乙胺(TEA),AR,天津市化学试剂一厂生产;丙酮,AR,天津市江天化工技术有限公司生产;硅烷偶联剂 KH550,南京道宁化工有限公司生产;卵清蛋白($M_w = 43\ 000$),AR,美国 Sigma 公司分装产品。

扫描电子显微镜(SEM),S-4800型,HITACHI 生产;傅里叶红外光谱仪(FT-IR),VECTOR 22型,德国 Bruker 公司生产;紫外-可见分光光度计,UV-7864型,宁波舜宇集团生产;超滤装置,自制。

1.2 聚酰亚胺膜的制备

1.2.1 纳米 TiO₂ 的预处理

分别取 TiO₂ 粒子 5.000 g、硅烷偶联剂 0.050 g 溶于 100 mL 无水乙醇中,超声 10 min 后,70℃ 下强力搅拌 1 h,离心分离、干燥,得到硅烷化纳米 TiO₂ 粒子。

1.2.2 聚酰胺酸膜的制备

PMDA 与 ODA 按 1.018:1 摩尔比加入含 DMAc 的三口烧瓶中,15℃ 下反应 8 h,得到固含量为 12% 的淡黄色透明 PAA/DMAc 溶液。再依次加入添加剂 PEG-400、纳米 TiO₂ 得到铸膜液。真空脱泡 2 h 后,于光洁玻璃板上刮膜,室温放置 30 s 后浸入 30℃ 凝胶剂(水)中 4 h,得到聚酰胺酸(PAA)非对称膜。

1.2.3 聚酰亚胺膜的制备

将 PAA 非对称膜浸入乙醇以置换其中大部分水,取出后在空气中晾置 1 min,浸入体积比为 2:1:

5 的乙酸酐/三乙胺/丙酮混合溶液(亚胺化试剂)中 24 h(60℃),取出后用蒸馏水将多余的亚胺化试剂洗净,即得到聚酰亚胺膜,置于去离子水中备用。记无添加剂的膜为 M1,仅添加 PEG-400 的膜为 M2,同时添加 PEG-400、纳米 TiO₂ 的膜为 M3。

1.3 结构与性能测试

1.3.1 FT-IR 表征

将膜在空气中晾干,平铺在傅里叶变换红外光谱仪测试窗口上,在波数为 600~4 000 cm⁻¹ 范围内进行扫描得到红外光谱。

1.3.2 SEM 表征

将膜在空气中晾干,于液氮中冷冻淬断,喷金后用 SEM 测试膜表面及断面结构。

1.3.3 通量和截留率的测定

采用水体进行超滤实验能清晰表征膜通量与截留率的变化规律,也能够减少有机溶剂的使用与排放。

将膜(有效面积 22.89 cm²)装入超滤装置(如图 1 所示)中。室温及 0.5 MPa 下采用纯水测试膜通量,对膜预压 30 min,测定一定时间透过水体积。将纯水换成 500 mg/L 的卵清蛋白溶液测试截留率,膜预压 30 min 后,收取透过液,用紫外-可见分光光度计测定透过液的浓度。测定 3 个试样,取平均值作为测量结果。通量和截留率的计算式分别为:

$$J = V / (S \cdot t) \quad (1)$$

$$R = [(C_1 - C_2) / C_1] \times 100\% \quad (2)$$

其中: J 为渗透通量, L/(m²·h); S 为有效膜面积, m²; V 为渗透液体积, L; t 为透过一定体积纯水所需时间, h; R 为截留率, %; C_1 为原液中卵清蛋白的浓度, mg/L; C_2 为透过液中卵清蛋白的浓度。

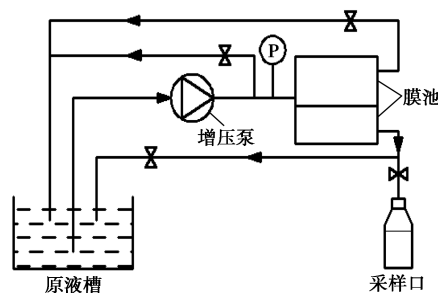


图1 超滤膜实验装置

1.4 耐溶剂性能测试

聚合物材料的耐溶剂性即抵抗化学攻击的能力,即外观、尺寸、机械性能和质量在一段时间内几乎没有变化。因此选择将最优条件下制备的膜在不同溶剂中浸泡 15 d(25℃)后,观察有机溶剂浸泡前后膜分离透过性能的变化。待测溶剂为:甲醇、DMSO、DMF、NMP、二氯甲烷、环己酮、乙酸乙酯、四

氢呋喃、苯、环己烷、石油醚。另外,为了检验膜在非水体系中的应用,测定了 PI/TiO₂ 超滤膜对几种有机溶剂的透过能力。待测溶剂为甲醇、DMSO、DMF、NMP、二氯甲烷、四氢呋喃。

2 实验结果与讨论

2.1 红外光谱分析

PAA 膜、PI 膜、PI/TiO₂ 膜的红外谱图如图 2 所示。从图 2 中谱线 1 可以看到,3 267.66 cm⁻¹处为 N—H 伸缩振动峰,1 636.99 cm⁻¹处为酰胺 I 带,1 547.76 cm⁻¹处为酰胺 II 带,1 710.23 cm⁻¹处为羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰。位于 3 267 cm⁻¹处的是 O—H 伸缩振动,因其与 N—H 伸缩振动有所重合,表现并不明显。以上这些谱带证明该聚合产物为聚酰胺酸^[23]。而在图 2 谱线 2 中,以上特征吸收峰消失,同时在 1 775.96、1 720.46、1 375.78 cm⁻¹和 725.18 cm⁻¹处出现 4 个新吸收带,这些均为聚酰亚胺的特征吸收带^[23]。图 2 中谱线 3 与谱线 2 的吸收峰基本相同,这是由于 PEG 在凝胶时会溶解在水中,成膜后残余量很少;TiO₂ 加入量仅为 0.2%,含量较少,因此在谱图中并不明显。由图 2 中谱线 3 可以明显看出,该物质与谱线 2 相同,均为聚酰亚胺。

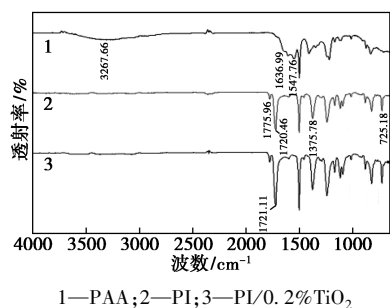


图 2 亚胺化前后的聚酰胺酸膜和聚酰亚胺膜红外光谱图

2.2 添加剂对膜结构的影响

添加剂对膜微观结构的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出,未含添加剂时,膜表面没有现小孔结构;加入 PEG 后膜表面小孔增多,断面指状孔结构减少,膜孔壁出现小孔。聚合物添加剂可以增加铸膜液黏度,降低膜形成过程中溶剂和非溶剂的交换速率,阻碍瞬时相分,从而使指状孔结构减少^[24]。同时 PEG 在膜形成过程中起致孔剂作用,导致膜孔壁出现小孔结构,膜孔连通性更好。M3 膜表面致密且膜孔更加均一,指状孔结构和指状孔结构明显减少。聚合物和纳米粒子之间存在界面应力,在混合过程中聚合物相的收缩产生了界面空

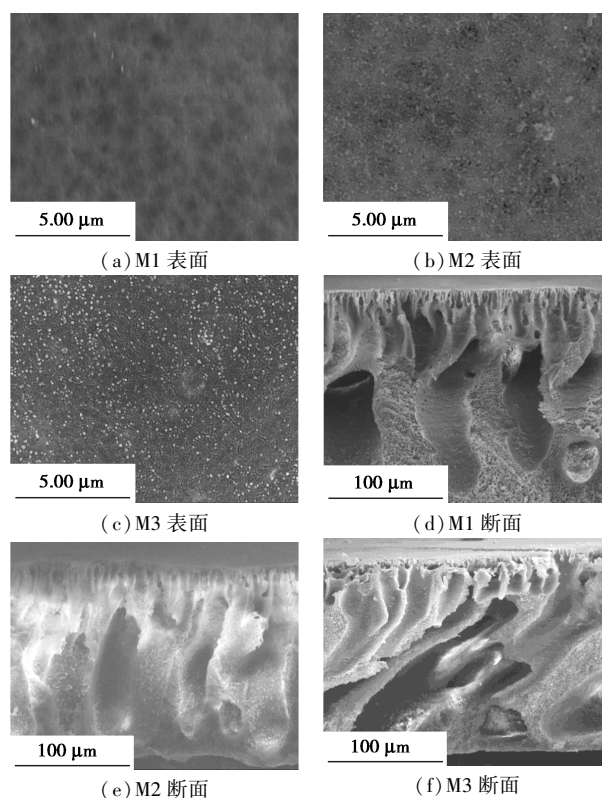


图 3 添加剂对膜微观结构(表面和断面)的影响
 同时纳米粒子的高表面能量能使其表面能量趋于稳定,达到一个更稳定的状态,这就导致了纳米粒子团聚。图中并没有发现纳米粒子团聚现象,这是由于 PEG 与 TiO₂ 的相互作用使纳米粒子分散地更加均匀。

2.3 添加剂对膜分离透过性能

添加剂质量分数对膜分离透过性能的影响见图 4。

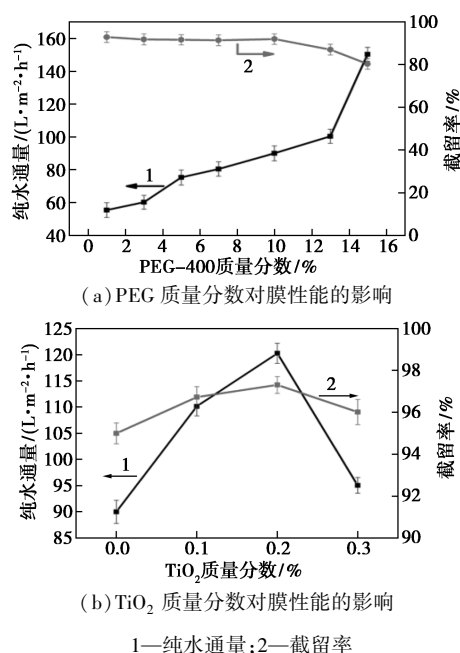


图 4 添加剂质量分数对膜分离透过性能的影响

由图4可以看出,随PEG质量分数的增加,膜表面孔径增大,因此通量逐渐提高,截留率逐渐降低。当PEG质量分数为10%时,水通量达90.02 L/(m²·h),截留率可达92.09%。同时添加PEG和TiO₂后,通量和截留率均有所增加。PEG质量分数为10%时,当TiO₂质量分数为0.2%时,通量达120.28 L/(m²·h),较M1、M2大幅提升,同时截留率可达97.31%。原因是TiO₂表面富含羟基,使膜的整体亲水性有所提高,因此膜的水通量显著增加。同时,纳米TiO₂粒子的加入能抑制大孔穴的形成和发展,孔径更加均一,表面更加致密,从而改善膜的截留性能。

2.4 耐溶剂性能

2.4.1 不同溶剂浸泡对膜微观结构的影响

不同溶剂浸泡后膜结构的变化情况如图5所示。

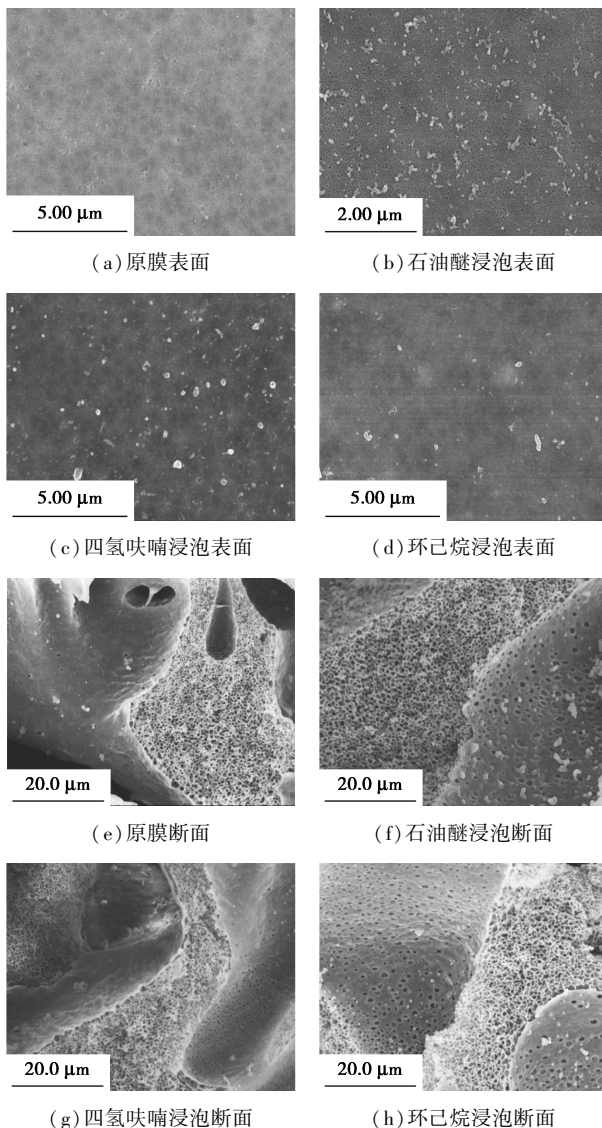


图5 不同溶剂浸泡对膜微观结构

由图5可以看出,有机溶剂浸泡15 d前后,除石油醚浸泡后膜表面小孔增多、孔径增大,在其余溶剂中浸泡对膜表面均无影响。因为在相分离阶段,PEG和纳米TiO₂粒子的加入使铸膜液黏度增大,阻碍了瞬时分相,从而得到相对致密的皮层,因此溶剂浸泡对膜表面基本无影响。由膜断面图可以看出,有机溶剂浸泡前后,膜断面孔壁小孔数量增多,连通性变好。PMDA-ODA型聚酰亚胺属于半结晶聚合物,分子堆砌紧密并且排列规整,分子之间作用力强,因此溶剂渗透到聚合物内部比较困难,导致聚酰亚胺膜具有良好的耐溶剂性能。

2.4.2 不同溶剂对膜耐溶剂性能的影响

膜在不同溶剂中浸泡15 d后测得的纯水通量和截留率(10% PEG-400, 0.2% TiO₂)如表1所示。

表1 溶剂浸泡对膜分离透过性能的影响

溶剂	纯水通量/[L·(m ² ·h) ⁻¹]	截留率/%
基膜	190.6±4.5	97.8±1.5
甲醇	195.2±5	97.8±1.5
DMSO	201.3±6.2	100
DMF	217.1±4.8	100
NMP	222.5±5	100
二氯甲烷	228.3±4	99±1
乙酸乙酯	160±4	98±1
THF	192.7±5	97.5±1
苯	184±5	97.5±1.5
环己烷	215±3	97.9±1.5
环己酮	182.2±4	97.8±1
石油醚	180±3	97.5±1.5

由表1可以看出,除乙酸乙酯浸泡后纯水通量明显下降外,其余溶剂浸泡对纯水通量和截留率影响不大,甚至部分纯水通量有增大的趋势,截留率基本保持不变。经有机溶剂浸泡后,膜表面孔隙率升高且膜孔连通性更好,因此膜通量有增大的趋势且保持截留率基本不变。将这种溶胀现象可以作为膜的后处理方式加以利用,以提高膜的综合性能。

为了检验膜在非水体系中的应用,测定了6种常见有机溶剂透过能力,结果如表2所示。由表2

表2 不同溶剂透过性能

溶剂	浸泡前纯水通量/[L·(m ² ·h) ⁻¹]	浸泡后纯水通量/[L·(m ² ·h) ⁻¹]
甲醇	106±1.6	100±1.4
DMSO	92.5±4.2	89±2.5
DMF	117±3.1	112±2.8
NMP	80±3.1	73±2
二氯甲烷	134.55±2.8	127±1.3
环己烷	120±3.6	110±2.7

可以看出,二氯甲烷的透过能力最好[通量为 $134.55 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$],NMP 的透过能力最差,遵循 Hagen-Foiseuille 定律。分别在相应有机溶剂中浸泡 15 d 后发现,有机溶剂的渗透通量没有明显变化。说明实验制备的 PI/TiO₂ 杂化膜具有良好的耐溶剂性能。

3 结论

添加 PEG-400 后,膜表面出现小孔,指状孔结构减少,海绵状结构增多,膜孔连通性更好;同时添加 PEG-400、纳米 TiO₂ 粒子后,膜表面更加致密且孔径更加均一,且膜的透过性能、分离性能大幅度提升。同时,耐溶剂测试结果表明,PI/TiO₂ 杂化超滤膜在 DMF、二氯甲烷等溶剂中浸泡 15 d 后均未发生溶解现象。除在乙酸乙酯中浸泡后纯水通量下降,在其他溶剂浸泡后通量都有增大趋势,截留率基本保持不变。另外,杂化膜在非水体系中的应用中也展现出优异的耐溶剂性能。

参考文献

- [1] 王保国,陈翠仙,高从堦.有机溶剂分离膜结构和膜材料设计理论研究[J].膜科学与技术,2004,24(5):51-57.
- [2] 吴法东,周勇,高从堦,等.耐溶剂高分子纳滤膜研究进展[J].水处理技术,2010,36(12):1-5.
- [3] Ju S, Heo S, Jo H, *et al.* Preparation and characteristics of cross-linked cellulose acetate ultrafiltration membranes with high chemical resistance and mechanical strength[J]. Reactive & Functional Polymers, 2016, 99: 114-121.
- [4] Hendrix K, Koeckelberghs G, Vankelecom I F J. Study of phase inversion parameters for PEEK-based nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 452: 241-252.
- [5] Zheng J, Zhang Q, Qian H, *et al.* Self-assembly prepared anion exchange membranes with high alkaline stability and organic solvent resistance[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 522: 159-167.
- [6] Liu C, Mao H, Zheng J, *et al.* In situ surface crosslinked tight ultrafiltration membrane prepared by one-step chemical reaction-involved phase inversion process between activated PAEK-COOH and PEI[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 538: 58-67.
- [7] 邓兆龙,邓慧宇,李鼎,等.聚丙烯腈膜的碱改性及耐溶剂性能研究[J].化工新型材料,2016,(10):58-60.
- [8] Li W, Yang Z, Meng Q, *et al.* Thermally stable and solvent resistant self-crosslinked TiO₂/PAN hybrid hollow fiber membrane fabricated by mutual supporting method[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 467: 253-261.
- [9] 黄征青,郭兴蓬,张智,等.聚丙烯腈/四氧化三铁共混膜的耐温与耐溶剂性能[J].高分子材料科学与工程,2006,22(4):118-121.
- [10] 杜宏伟,孔瑛.PI/TiO₂ 纳米复合材料的耐溶剂和耐热性能研究[J].高分子学报,2003,1(2):288-292.
- [11] Li C, Li S, Lv L, *et al.* High solvent-resistant and integrally crosslinked polyimide-based composite membranes for organic solvent nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 564: 10-21.
- [12] Lin L, Sun H, Cheng Q, *et al.* Fabrication of polyimide hollow fiber membrane with well-defined adsorption channels and binding sites for organics separation[J]. Polymer Engineering & Science, 2017, 58(7):1024-1032.
- [13] Polotsky A, Cherkasova V, Potokin I, *et al.* Chemically and thermally resistant polyimide ultrafiltration membranes prepared from polyamic acid[J]. Desalination, 2006, 200(1-3):341-342.
- [14] Polotskaya G A, Meleshko T K, Gofman I V, *et al.* Polyimide ultrafiltration membranes with high thermal stability and chemical durability[J]. Separation Science & Technology, 2009, 44(16):3814-3831.
- [15] Polotskaya G A, Meleshko T K, Novoselova A V, *et al.* New approach to the formation of polyimide ultrafiltration membranes involving modified polyacrylonitrile[J]. Petroleum Chemistry, 2012, 52(7):527-532.
- [16] Bo D, Kun Z. Preparation and properties of polyimide ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1991, 60(1):63-73.
- [17] Liu Y, Yu C. Poly(tetrafluoroethylene)/polyamide thin-film composite membranes via interfacial polymerization for pervaporation dehydration on an isopropanol aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 315(1-2):106-115.
- [18] Kim I, Kim J, Lee K, *et al.* Preparation and properties of soluble copolysulfoneimide and performance of solvent-resistant ultrafiltration membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(5):1024-1030.
- [19] Zschocke P, Strathmann H. Solvent resistant membranes from poly(p-phenylene-terephthalamide)[J]. Desalination, 1980, 34(1-2):69-75.
- [20] Vanherck K, Vandezande P, Aldea S O, *et al.* Cross-linked polyimide membranes for solvent resistant nanofiltration in aprotic solvents[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1-2):468-476.
- [21] 曹兵,王文才,马奇达,等.一种耐溶剂聚酰胺纳滤膜的制备方法;中国,CN101785977A[P].2010-09-22.
- [22] Ren J, Li Z. Development of asymmetric BTDA-TDI/MDI(P84) copolyimide flat sheet and hollow fiber membranes for ultrafiltration; Morphology transition and membrane performance [J]. Desalination, 2012, 285:336-344.
- [23] 金盈,曾广赋,朱丹阳,等.聚酰胺酸结构及其亚胺化的红外光谱分析[J].应用化学,2011,28(3):258-262.
- [24] Qin J, Li Y, Lee L, *et al.* Cellulose acetate hollow fiber ultrafiltration membranes made from CA/PVP 360 K/NMP/water[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 218(1-2):173-183.
- [25] Sotto A, Boromand A, Zhang R, *et al.* Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO₂ on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES-TiO₂ membranes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 363(2):540-550. ■