

CMC/PAAS 共混复合纳滤膜的制备及性能研究

张晓飞, 白云翔, 张春芳, 孙余凭, 顾瑾*

(江南大学食品胶体与生物技术教育部重点实验室 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 利用涂覆交联的方法, 以羧甲基纤维素钠(CMC)和聚丙烯酸钠(PAAS)的共混液为活性层铸膜液, 水解的聚丙烯腈(PAN)超滤膜为支撑层, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液为交联剂, 制备了一种新型共混复合纳滤膜。其最佳制备条件为: CMC/PAAS 共混质量比为 4:1, 交联剂浓度为 0.125 mol/L, 交联时间为 2.5 h。利用全反射红外光谱(ATR-IR)、扫描电镜(SEM-EDAX)对膜结构进行表征。结果表明, Fe^{3+} 能够有效地交联活性层与支撑层, 形成结构稳定的纳滤膜。纳滤膜对无机盐的截留按以下顺序依次降低: Na_2SO_4 、 NaCl 、 MgSO_4 、 MgCl_2 , 表现出荷负电纳滤膜的截留特征。在连续运行 24 h 后, 纳滤膜的纯水通量仍可达到 $7 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 截留率约为 85%, 显示了较好的稳定性。

关键词: 羧甲基纤维素钠; 聚丙烯酸钠; 共混纳滤膜

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0113-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.06.027

Preparation and properties of composite nanofiltration membrane by blending with CMC and PAAS

ZHANG Xiao-fei, BAI Yun-xiang, ZHANG Chun-fang, SUN Yu-ping, GU Jin*

(Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, School of Chemical and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: A new type of blend composite nanofiltration membrane is prepared by the coating and crosslinking methods, with the blend solution of sodium carboxymethyl cellulose (CMC) and sodium polyacrylate (PAAS) as active layer, PAN UF membrane as support layer and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution as crosslinking agent. The nanofiltration membrane with excellent rejection performance is prepared under the following conditions: 4:1 of mass ratio of CMC and PAAS, 0.125 mol/L of crosslinking agent concentration and 2.5 h of crosslinking time. The structure of the nanofiltration membrane is characterized by ATR-IR and SEM-EDAX. The results show that Fe^{3+} can effectively crosslink the support layer and the active layer, forming a stable structure of the blend nanofiltration membrane. The rejection rate of the nanofiltration membrane to inorganic salt solution is decreased in the order of Na_2SO_4 , NaCl , MgSO_4 and MgCl_2 , showing a negatively charged nanofiltration membrane rejection characteristic. The nanofiltration membrane has a good stability performance. After 24 h of continuous operation, the water flux can still reach $7 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ while the rejection rate is about 85%.

Key words: sodium carboxymethyl cellulose (CMC); sodium polyacrylate (PAAS); blend nanofiltration membrane

纳滤(nanofiltration, NF)是一种膜孔径在 1 nm 左右,截留分子质量在 200 ~ 2 000 之间的新型膜分离技术。纳滤分离通常在常温下进行,无相变和化学反应,广泛应用于化工、食品等领域^[1-2]。制备纳滤膜常用的方法是复合法,即在微孔底膜(常为超滤膜)上复合一层具有纳米级孔径的超薄表皮层^[3],常用的材料有纤维素类、聚砜类等^[4]。然而,近年来研究表明,由于单一材料自身存在的缺陷,其制备的纳滤膜在实际应用中常存在一些问题,如何将不同有机材料的优点合二为一,开发出新型纳滤膜材料成为国内外研究的热点^[5]。共混法是一种常用的改善单一材料缺陷的方法,具有简单易行又

能体现原材料各自优点^[6-8]。

羧甲基纤维素钠(CMC)是一种重要的纤维素醚,分子链中含有大量的羟基和羧基,具有优良的水溶性与成膜性^[9]。CMC 纳滤膜对于盐溶液有一定的截留率,但由于单一材料的缘故,限制了膜性能的进一步提升^[10]。聚丙烯酸钠(PAAS)是一种性能优良的水溶性聚合物,由于含有大量的羧基,在多孔膜中引入后,能使膜对无机盐的截留性能明显增加^[11]。目前,对 CMC/PAAS 共混液的特性研究已有报道,但主要集中在流变性能,而以两者共混来制备纳滤膜还未见有报道^[12]。

笔者选择 CMC 与 PAAS 共混液为铸膜液,

收稿日期:2015-11-22

基金项目:国家自然科学基金项目(21576114)

作者简介:张晓飞(1987-),男,硕士生,主要从事膜材料制备及应用研究,zhangxiaofei1009@163.com;顾瑾(1959-),女,硕士,教授,主要从事膜分离与环境工程方面研究,通讯联系人,gujin@jiangnan.edu.cn。

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为交联剂,水解的 PAN 超滤膜作支撑层来制备共混纳滤膜。通过对膜的结构表征及性能评价发现,纳滤膜有稳定的结构和较高的截留率。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

羧甲基纤维素钠(CMC)、聚丙烯酸钠(PAAS)、硝酸铁、硫酸钠、硫酸镁、氯化镁、氯化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;PAN超滤膜,实验室自制。S4800扫描电镜,日本日立公司生产;膜性能评价仪,杭州赛飞膜科技有限公司生产;DDS-11电导率仪,上海雷磁仪器有限公司生产;NDJ-79旋转黏度计,上海昌吉地质仪器有限公司生产;Nicolet6700全反射傅里叶红外光谱仪,美国赛墨飞世尔科技有限公司生产。

1.2 CMC/PAAS 共混纳滤膜的制备

将固含量为1%的CMC/PAAS粉末按不同质量比溶解于去离子水中,搅拌12h充分溶解,静置脱泡后涂覆在水解的PAN底膜上,室温阴干,放入一定浓度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中交联。交联完成用去离子水彻底清洗后,放在鼓风干燥箱内40℃热处理15min,取出并浸泡在去离子水中待用。

1.3 共混纳滤膜的结构表征及性能评价

利用全反射傅里叶红外光谱仪(ATR-IR)测得红外光谱图;利用扫描电子显微镜(SEM-EDAX)测得扫描电镜图。

将制备的纳滤膜剪成面积为23.7 cm²的圆形膜片,放在膜性能评价仪中,0.6 MPa下预压30min后,在0.4 MPa下测定一定时间内透过液的体积,计算膜通量:

$$F = V/At$$

式中, V 为透过液的体积; A 为有效膜面积; t 为透过液收集时间。

根据进料液和透过液的电导率值计算膜截留率 R :

$$R = 1 - C_p/C_f$$

式中, C_p 、 C_f 分别为透过液、原料液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 相容性研究

将固含量为1%的CMC/PAAS粉末分别以10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9、0:10的质量比溶解于去离子水中,充分搅拌后形成共混铸膜液。静置脱泡后流延在玻璃板上,水分挥发后

成膜观察透明度。当PAAS的质量分数低于50%时,膜的透明度较好;PAAS的质量分数高于50%以后,膜的透明度变差,说明CMC/PAAS为部分相容体系。利用Singh提出的铸膜液黏度法对两聚合物的相容性进行验证^[13]。用旋转黏度计进行测定(第2单元,转筒因子为1,25℃),结果如图1所示。由图1可以看出,共混液的黏度随PAAS质量分数的增加呈现非线性、非“S”型曲线变化,进一步证明了CMC/PAAS为部分相容体系。

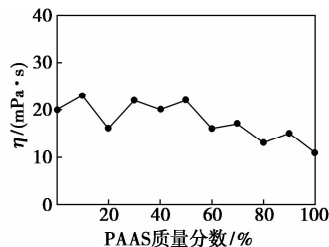
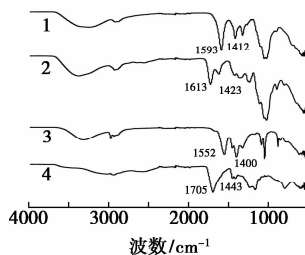


图1 PAAS质量分数与共混液黏度 η 的关系

2.2 共混纳滤膜结构表征

2.2.1 红外光谱分析

CMC/PAAS交联前后红外光谱图如图2所示。由图2可知,CMC在1593 cm⁻¹和1412 cm⁻¹处出现了羧基的不对称与对称伸缩振动峰,与 Fe^{3+} 配位交联后,分别移动到了1613 cm⁻¹和1423 cm⁻¹处;对于PAAS,在1552 cm⁻¹和1400 cm⁻¹处出现了羧基的不对称与对称伸缩振动峰,与 Fe^{3+} 配位交联后,分别移动到了1705 cm⁻¹和1443 cm⁻¹处。证明了CMC和PAAS均与 Fe^{3+} 发生配位交联。



1—CMC;2—交联的CMC;3—PAAS;4—交联的PAAS

图2 CMC/PAAS交联前后红外光谱图

2.2.2 扫描电镜(SEM-EDAX)分析

水解的PAN底膜与共混纳滤膜的SEM-EDAX图如图3所示。由图3(a)、图3(b)可知,PAN底膜表面较大的孔已经被共混膜光滑致密的活性层所覆盖。由3(c)、图3(d)可知,PAN底膜上成功地复合了一层较薄而又致密的活性层。纳滤膜有着十分牢固的结构,一方面是由于水解后的PAN氰基部分转化为了羧基,亲水性明显提高,有利于铸膜液在底膜上的涂覆;另一方面,水解生成的羧基可以同铸膜液

一起与 Fe^{3+} 发生配位反应。经过表皮层和支撑层同时与 Fe^{3+} 配位后,制得结构牢固的纳滤膜。利用 EDAX 对共混纳滤膜的断面进行元素分析,如图 3 (e)所示。在共混膜表皮层及 PAN 底膜中,均可以检测到 Fe 元素,证明了上述配位反应的发生。

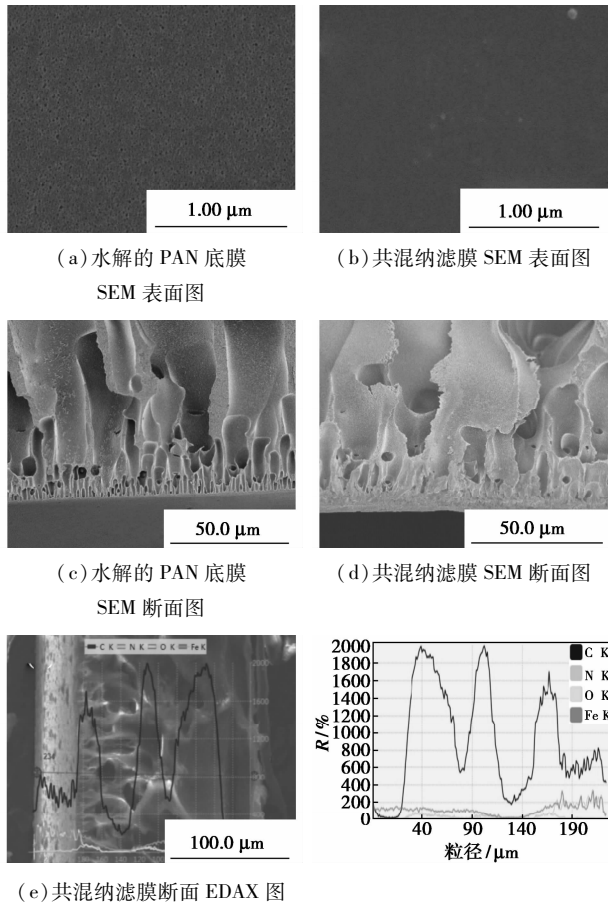


图3 共混纳滤膜的 SEM-EDAX 图

2.3 共混纳滤膜性能分析

2.3.1 不同质量比铸膜液对共混纳滤膜性能的影响

将 CMC/PAAS 以不同的质量比配置成铸膜液(固含量为 1%),以 1 000 mg/L Na_2SO_4 为进料液测定纳滤膜的截留性能,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,当 PAAS 的质量分数为 20% 时,截留率可达

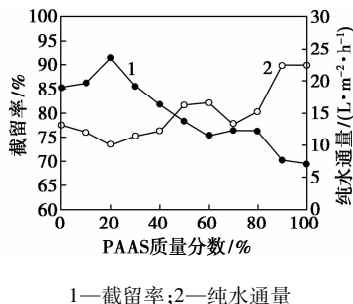


图4 PAAS 的质量分数对共混纳滤膜性能的影响

到 90% 以上,这是因为此时两者的相容性良好,与 Fe^{3+} 交联后形成了致密的表皮层;当 PAAS 的质量分数超过 50% 以后,两者的相容性变差,与 Fe^{3+} 交联后形成的表皮层致密程度下降。因此,选择 PAAS 质量分数为 20% 作为两聚合物较好的配比。从图 4 中也可以看到,纯 CMC 纳滤膜的性能优于纯 PAAS 纳滤膜,但两者共混时可以得到性能更加优越的纳滤膜。

2.3.2 交联剂浓度对共混纳滤膜性能的影响

配制不同浓度的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液制备 CMC/PAAS 共混纳滤膜。以 1 000 mg/L Na_2SO_4 为进料液,测定纳滤膜的截留性能,结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着交联剂浓度的增大,膜通量一直降低,截留率先增大最后基本不变。在交联剂浓度为 0.125 mol/L 时,截留率在 90% 以上,通量约为 $11 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,选取 Fe^{3+} 的浓度为 0.125 mol/L 为最佳交联剂浓度。这是因为在交联剂浓度较低时,没有足够的 Fe^{3+} 与表皮层的聚合物进行配位,不能形成致密的交联层。随着交联剂浓度的增大,表皮层聚合物与交联剂接触的机会增多,有利于形成光滑而致密的交联层。

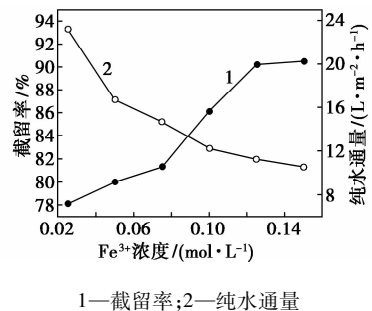


图5 交联剂浓度对共混纳滤膜性能的影响

2.3.3 交联时间对共混纳滤膜性能的影响

以 PAAS 质量分数为 20% 的共混液为铸膜液,0.125 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液为交联剂,选取不同交联时间来制备共混纳滤膜。以 1 000 mg/L Na_2SO_4 为进料液,测定纳滤膜的截留性能,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着交联时间的增加,膜表

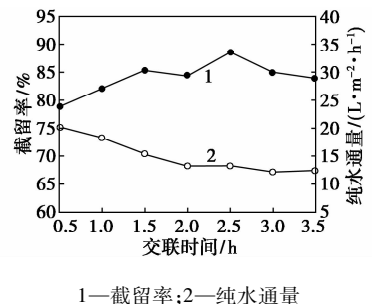


图6 交联时间对共混纳滤膜性能的影响

层交联密度增大,截留率开始升高,在2.5 h时达到最大,之后有所降低并基本维持不变;通量则先急剧下降最后维持不变。这是因为交联时间太短,不足以形成牢固的表皮层,随着交联时间的增加,更加牢固的表皮层逐渐形成。故选取2.5 h为最佳交联时间。

2.4 共混纳滤膜对不同无机盐的截留性能

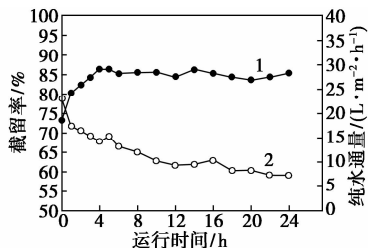
分别配制1 000 mg/L的 Na_2SO_4 、 NaCl 、 MgSO_4 、 MgCl_2 4种无机盐溶液,测定纳滤膜对不同种类无机盐的截留性能,结果如表1所示。由表1可以看出,纳滤膜对无机盐的截留性能与离子价态和离子半径有关^[14]。对4种无机盐的截留顺序由高到低依次为: Na_2SO_4 、 NaCl 、 MgSO_4 、 MgCl_2 (纯水通量大约在 $10 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$),具有典型的荷负电纳滤膜特征。

表1 共混纳滤膜对不同无机盐的截留性能

无机盐种类	截留率/%	纯水通量/ $[\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$
Na_2SO_4	92.2	10.3
NaCl	58.3	11.2
MgSO_4	50.1	11.3
MgCl_2	40.0	10.6

2.5 共混纳滤膜稳定性测试

将制备的共混纳滤膜在0.4 MPa压力下连续测试24 h,检测纳滤膜的稳定性,结果如图7所示。由图7可知,在3 h之前,纳滤膜呈现通量下降,截留率上升的常规趋势;在3 h之后,膜的性能达到了稳定的状态,纯水通量为 $13 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,截留率维持在83%左右。之后,纯水通量波动不是很大,而截留率在下降一段时间后趋于稳定的状态。在24 h后,膜性能达到了稳定的状态,纯水通量和截留率波动范围不是很大,说明了共混纳滤膜有较好的稳定性能。



1—截留率;2—纯水通量

图7 运行时间对共混纳滤膜性能的影响

3 结论

(1)用铸膜液黏度法证明CMC/PAAS为部分相容体系,利用涂覆交联法制备了CMC/PAAS共混纳

滤膜。由SEM-EDAX可知, Fe^{3+} 对纳滤膜表皮层与支撑层间进行了有效的交联,形成了结构稳定的纳滤膜,得出了共混纳滤膜的最佳制备条件。

(2)CMC/PAAS共混纳滤膜对 Na_2SO_4 溶液有较高的截留率。对不同无机盐的截留顺序表现出了荷负电纳滤膜的特征,纳滤膜在长时间运行下有较好的稳定性能。

参考文献

- [1] 王晓琳,涂丛慧,方彦彦,等.纳滤膜孔结构、荷电性质、分离机理及动电性质研究进展[J].膜科学与技术,2011,31(3):127-134.
- [2] Hilal N, Al-Zoubi H, Darwish N A, *et al.* A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modeling and atomic force microscopy [J]. Desalination, 2004, 170(3): 281-308.
- [3] 蒋佳雨,展侠,于群,等.高分子纳滤膜制备方法研究进展[J].化工新型材料,2012,40(12):15-18.
- [4] 李祥,张忠国,任晓晶,等.纳滤膜材料研究进展[J].化工进展,2014,(5):1210-1218,1229.
- [5] Bano S, Mahmood A, Kim S J, *et al.* Chlorine resistant binary complexed NaAlg/PVA composite membrane for nanofiltration [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 137: 21-27.
- [6] Zhu J, Guo N, Zhang Y, *et al.* Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly(sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 465: 91-99.
- [7] 王薇,杜启云.聚甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯复合纳滤膜的制备[J].膜科学与技术,2005,25(3):45-49.
- [8] Hwang H Y, Kim D J, Yim W J, *et al.* PES/SPAES blend membranes for nanofiltration: the effects of sulfonic acid groups and thermal treatment [J]. Desalination, 2012, 289: 72-80.
- [9] Esau A, Marek P. Dilute solution properties of carboxymethyl celluloses of various molecular weights and degrees of substitution [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 423-431.
- [10] Miao J, Chen G H, Li L L, *et al.* Formation and characterization of carboxymethyl cellulose sodium (CMC-Na)/Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Composite nanofiltration membranes [J]. Separation Science and Technology, 2007, 42(14): 3085-3099.
- [11] 罗远宏,肖凯军,楼雅青,等.聚丙烯酸钠荷负电膜的制备及分离特性研究[J].膜科学与技术,2007,27(1):41-44.
- [12] 陈巧平,陈双,肖艳春,等. PAAS-CMC/Mel-CS 双极膜的制备及性能[J].膜科学与技术,2012,32(5):74-78.
- [13] Singh Y P, Singh R P. Compatibility studies on solutions of polymer blends by viscometric and ultrasonic techniques [J]. European Polymer Journal, 1983, 19(6): 535-541.
- [14] Zhao F Y, An Q F, Ji Y L, *et al.* A novel type of polyelectrolyte complex/MWCNT hybrid nanofiltration membranes for water softening [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492: 412-421. ■