

氧化高银/聚酰胺复合膜的制备及性能研究

侯智婕, 李巧玲*

(中北大学理学院化学系, 山西 太原 030051)

摘要:采用液相氧化沉淀法制备了氧化高银, 间苯二胺(MPD)、均苯三甲酰氯(TMC)分别为水相和油相反应活性单体, 通过界面聚合法制备了氧化高银/聚酰胺复合膜。研究了氧化高银质量分数对膜分离性能和抗菌性能的影响。利用扫描电子显微镜(SEM)、膜性能评价仪、接触角测量仪等对膜表面形貌、分离性能、亲水性进行表征, 通过抑菌圈法对膜的抗菌性能进行测试。结果表明: 当氧化高银质量分数为0.3%时, 聚酰胺复合膜的分离性能最佳, 水通量达 $161.48 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$, 截留率为88.5%, 且具有抗菌性。

关键词:聚酰胺复合膜; 氧化高银; 界面聚合法; 抗菌性

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0115-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.027

Preparation and properties of divalent silver oxide/polyamide composite membranes

HOU Zhi-jie, LI Qiao-ling*

(Department of Chemistry, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Divalent silver oxide is prepared by liquid phase oxidizing sedimentation. With *m*-phenylenediamine (MPD) and terephthaloyl chloride (TMC) as monomers in aqueous phase and organic solvent phase, respectively, the divalent silver oxide/polyamide composite membranes are fabricated by using interfacial polymerization method. The effect of the mass fraction of divalent silver oxide on the membrane separation and antibacterial properties is studied. The membrane surface morphology, separation performance and hydrophilicity are characterized by scanning electron microscopy (SEM), membrane performance evaluation instrument and contact angle measuring instrument, respectively. Antibacterial properties of the membrane are tested by the inhibition zone method. The results show that the separation performance of polyamide composite membrane is the best when the content of divalent silver oxide is 0.3%. The water flux is $161.48 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$. The rejection is 88.5% and antibacterial property is also obtained.

Key words: polyamide composite membranes; divalent silver oxide; interfacial polymerization method; antibacterial property

在过去的几十年里,人类对淡水的需求随着世界人口增加和工业化进步在急剧增长^[1-3]。因此,改善水处理工艺和发展新技术刻不容缓。膜分离技术作为一门新兴分离技术广泛应用于海水和苦咸水淡化,饮用水净化,工业用水与废水处理等方面^[4-6]。Codotte^[7]利用间苯二胺(MPD)和均苯三甲酰氯(TMC)经界面聚合法成功制备了高度交联的全芳香聚酰胺复合膜,从此其受到高度关注。聚酰胺复合膜具有高通量、高截留等优点,但膜污染造成的水通量衰减制约其发展,研究工作者通过改善膜表面亲水性来提高膜的耐污染性,但无法解决由微生物引起的污染^[8-9]。氧化高银由于电极电势极高,具有很强的氧化作用^[10],能有效地杀灭细菌,可以掺入膜中并在过滤过程中杀死微生物,从而减少膜的生物污染。目前利用氧化高银对聚酰胺膜进行复合改性方面的研究工作鲜有报道。

笔者以聚砜基膜为多孔支撑层,间苯二胺(MPD)、均苯三甲酰氯(TMC)分别为水相和油相反应活性单体,采用原位聚合法在聚砜基膜上制备氧化高银/聚酰胺复合膜,并研究了氧化高银的质量分数对复合膜表面形貌、分离性能、亲水性能以及抑菌性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚砜基膜,美国苏威公司生产;均苯三甲酰氯(TMC),分析纯,上海麦克林生化有限公司生产;间苯二胺(MPD)、正己烷、十二烷基磺酸钠(SDS),三乙胺、聚乙二醇20000,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;牛肉膏、蛋白胨、琼脂粉,均为生物试剂,天津市大茂化学试剂厂生产;大肠杆菌,山西农科院生产;去离子水,CP级,实验室自制。

收稿日期:2016-06-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51272239);山西省留学基金资助项目(2014-重点6)

作者简介:侯智婕(1991-),女,硕士生,研究方向为有机膜的制备与性能研究,564394851@qq.com;李巧玲(1965-),女,博士,教授,研究方向为新型材料的制备和研究,通讯联系人,qiaoling@163.com。

1.2 实验仪器

KQ250DB 超声波清洗器, 宁波科生仪器厂生产; DZF-6020 真空干燥箱, 巩义市英峪予华仪器厂生产; YSQ-SG46280S 高压蒸汽灭菌锅, 上海博讯医疗设备厂生产; LRH-150 型智能生化培养箱, 上海飞越实验仪器有限公司生产; SL200B 型接触角测量仪, 上海梭伦信息科技有限公司生产; SU-1500 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司生产; UV2300 型紫外-可见分光光度计, 上海天美科学仪器有限公司生产。

1.3 氧化高银的制备

以 AgNO_3 为原料, NaOH 为沉淀剂, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 通过液相氧化沉淀法制备氧化高银。先称量 1.7 g AgNO_3 置于烧杯中, 再加入适量去离子水。分别称取 7.5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 1.6 g NaOH 置于另一烧杯, 加适量去离子水溶解。将后者烧杯中的溶液倒入 250 mL 三口烧瓶中, 于水浴锅中边机械搅拌边加热, 当温度达到 80°C 时, 将前者烧杯中的溶液缓慢注入三口烧瓶底部, 待反应 30 min 后停止搅拌加热, 静置 3 h, 将反应物在 70°C 下真空干燥 5 h, 制备出灰黑色的氧化高银。

1.4 氧化高银/聚酰胺复合膜的制备

将三乙胺加入到一定量的去离子水中, 调节溶液的 pH 为 9.5, 将间苯二胺加入到上述溶液中, 配制成质量分数为 2% 的水相溶液, 再将 1% SDS 水溶液作为表面活性剂加入其中。取一定量的均苯三甲酰氯溶于正己烷中, 配制成质量分数为 0.15% 的油相溶液。将不同质量的氧化高银加入到油相溶液中, 超声分散 40 min。

界面聚合过程: 将聚砜基膜浸泡在水相溶液中 15 min, 取出沥干后平铺在玻璃板上, 用滴管将油相溶液慢慢滴在聚砜基膜上, 使两相在界面处发生聚合反应。待反应结束后, 将膜在 55°C 下热处理 5 min, 取出后用去离子水反复冲洗膜表面, 以除去未反应的单体溶剂, 沥干后即可得到氧化高银/聚酰胺复合膜。

1.5 表征和性能测试

通过测试复合膜的水通量和截留率来确定复合膜的分离性能。在室温, 操作压力为 0.1 MPa 的测试条件下进行, 采用的有效膜面积为 38.45 cm^2 , 圆形膜样片在首次测试时必须在 0.1 MPa 压力下用去离子水预压 20 min, 以确保稳定的膜通量。之后, 用去离子水评估其纯水通量。水通量是通过收集在一定时间内渗透水的体积来表示:

$$J = V/(st) \quad (1)$$

式中, J 为纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$; V 为一定时间通过水的体积, L ; s 为有效膜面积, m^2 ; t 为收集渗透水通量所需的时间, h 。

用聚乙二醇 20000 作截留溶液, 用分光光度法测定其通过膜前后的吸光度变化, 根据标准曲线计算浓度, 计算截留率:

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

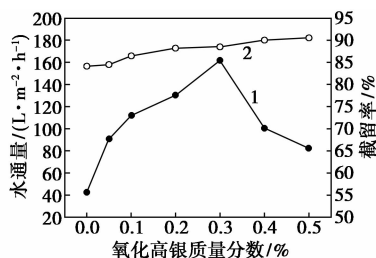
式中, C_1 、 C_2 为过滤前后聚乙二醇 20000 溶液的浓度。

利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜的表面结构, 扫描电子显微镜的分辨率为 4 nm, 加速电压为 0.30 ~ 30 kV, 样品台移动范围: X 方向 80 mm, Y 方向 40 mm, Z 方向 5 ~ 50 mm; 利用接触角测量仪测定表面接触角来确定膜的亲水性, 膜表面用去离子水润湿, 液滴几何形状由摄像机拍照, 角度由内置软件测量, 在不同位置进行测量, 取接触角的平均值; 通过抑菌圈法对膜的抗菌性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化高银/聚酰胺复合膜的分离性能

不同质量分数氧化高银对聚酰胺复合膜分离性能的影响如图 1 所示。由图 1 可知, 随着氧化高银质量分数的增大, 复合膜水通量先增加后减小, 截留率小趋势增加。未添加氧化高银的膜表面致密, 孔径较小, 其水通量较低。当氧化高银的质量分数为 0% ~ 0.3% 时, 复合膜的水通量从 $42.41\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$ 上升到 $161.48\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$, 渗透水通量显著增强。由于界面聚合反应受两相扩散控制, 氧化高银的存在削弱了间苯二胺的酰基化, 对聚酰胺的交联度产生影响, 利于形成网状的孔结构且孔径增大, 有利于水分子通过^[11]。此外, 网状孔结构增加了膜表面渗透的有效表面积, 从而使渗透水通量增加。当氧化高银的质量分数为 0.3% ~ 0.5% 时, 复合膜水通量



1—水通量; 2—截留率

图 1 氧化高银质量分数对聚酰胺复合膜水通量和截留率的影响

减小,这是因为过多的氧化高银在膜表面聚集,阻碍水分子透过。由于氧化高银无吸附作用,只对孔径造成影响,所以对复合膜的截留率影响不大。

2.2 氧化高银/聚酰胺复合膜表面形貌分析

不同质量分数氧化高银/聚酰胺复合膜表面的SEM图如图2所示。从图2可以看出,未添加氧化高银的膜表面致密,孔径较小;随着氧化高银的进入,形成网状的孔结构,且孔径增大。这种结构形成是由于在界面聚合过程中氧化高银影响了水相和油相之间的反应,氧化高银中含氧官能团与MPD上的胺基反应,或与TMC上的酰氯基团相互作用,从而影响MPD和TMC之间的反应速率,对聚酰胺的交联度产生影响,这样复合膜的表面形貌随着氧化高银的加入受到影响^[12]。但随着氧化高银质量分数的增加,过多的氧化高银在膜表面聚集,降低了膜结构的完整性,从而使水渗透通量减小。这与复合膜分离性能分析中水通量的数据一致。

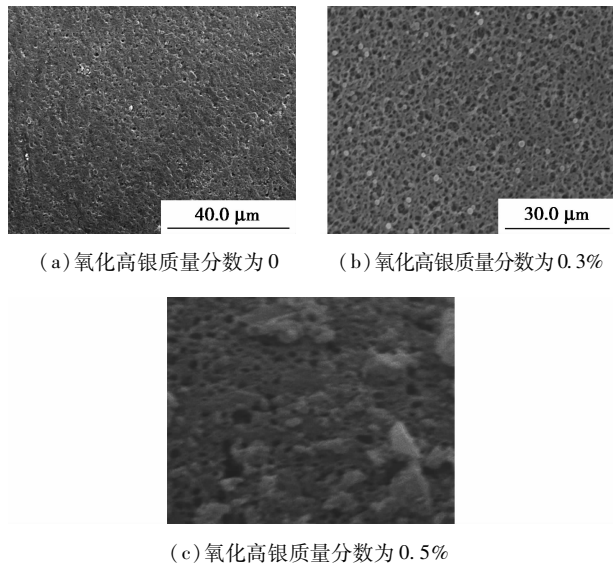


图2 氧化高银/聚酰胺复合膜的SEM图

2.3 氧化高银/聚酰胺复合膜的亲水性

不同质量分数氧化高银对聚酰胺复合膜接触角的影响如图3所示。聚酰胺复合膜的亲水性由膜表面亲水性基团的数量决定。膜表面亲水性基团数量越多,亲水性越强,接触角越小^[13]。由图3可以看出,没有添加氧化高银的聚酰胺复合膜具有一定的亲水性,这是因为其本身就带有亲水性基团;随着氧化高银质量分数的增加,接触角越来越小。这是因为加入氧化高银使聚酰胺高分子链上未反应的胺基和酰氯基团增多,其水解成亲水性基团羧基数量增多,则亲水性增强。

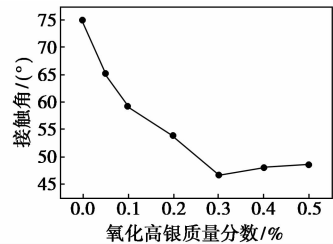


图3 氧化高银质量分数对聚酰胺复合膜接触角的影响

2.4 抗菌性能测试

利用抑菌圈法对氧化高银/聚酰胺复合膜的抗菌性能进行测试。由于细菌能够在培养基中生长,如果复合膜具有一定的抗菌能力,在其周围就会出现1个明显的抑菌圈。通过观察抑菌圈的大小评价复合膜的抗菌性能,抑菌圈越大,表示复合膜对细菌生长的抑制作用越明显^[14]。在进行实验之前,将所有用到的物品在高压灭菌锅中灭菌。在无菌条件下,将相同量的液体牛肉膏蛋白胨培养基分别倒入培养皿中,待培养基凝固后,将配制好的大肠杆菌菌液倒在培养基表面,使其均匀平铺在上面。分别剪取相同面积氧化高银/聚酰胺复合膜和聚酰胺复合膜(对照组)放在培养基中,与其紧密相贴,置于37℃恒温生化培养箱中培养24h,氧化高银/聚酰胺复合膜和聚酰胺复合膜的抗菌实验结果如图4所示。由图4(a)可知,聚酰胺复合膜周围没有出现抑菌圈;由图4(b)可知,氧化高银/聚酰胺复合膜周围出现抑菌圈,说明添加氧化高银使聚酰胺复合膜有了抗菌性能。这是因为当AgO与水中细菌接触时,能扰乱细胞膜功能,并破坏细胞蛋白质和DNA的结合能力,最终导致细菌死亡。

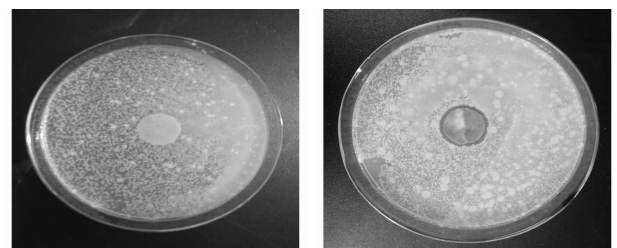


图4 抗菌性能测试结果

3 结论

通过界面聚合法成功制备了氧化高银/聚酰胺复合膜,考察了氧化高银的质量分数对复合膜表面形貌、分离性能、亲水性能以及抗菌性能的影响,

(下转第119页)

体,使其附着在炭球表面,对其进行磺化,并研究了不同反应条件对酯交换反应的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 活性炭球的制备

将间乙基苯酚、甲醛、三乙胺及去离子水加入500 mL三口烧瓶中混合均匀,然后加入聚乙烯醇和三聚氰胺并于98℃下匀速搅拌6 h后降至室温,用去离子水反复洗涤过滤,干燥后得到炭球。将得到的炭球放入活化炉中,在通N₂情况下先对其进行炭化,之后再通入过热的水蒸气进行活化,待自然冷却至室温,即得活性炭球。

1.1.2 磺化炭微球的制备

称取10 g炭微球在200℃下活化2 h,将饱和的蔗糖和淀粉混合液100 g和活化好的炭微球在通入N₂的情况下加热至95℃并搅拌12 h,上层液体过滤后得到的炭微球在95℃真空下干燥2 h;在400℃并通入N₂的条件下加热2 h;在装有电动搅拌机、回流冷凝管的250 mL三颈烧瓶中依次加入炭微球和100 mL的浓H₂SO₄(质量分数为98%),将其放入智能恒温加热套中,在通入N₂的环境下加热至150℃,调整好搅拌器的转速,反应15 h后用80℃的去离子水洗涤炭微球至pH=6;自然晾干即为磺化

炭微球催化剂。

1.2 催化剂的表征

利用康塔NOVA1200e型吸附仪和麦克公司ASAP2020型脱附仪进行N₂吸附-脱附分析。在-196℃(液氮)条件下进行测试,得到N₂吸附曲线,由Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算比表面积,用BJH方法计算孔分布。

利用JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜进行形貌表征。

采用KBr压片技术,利用Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪进行红外分析。

1.3 磺化炭微球催化活性的评价

将油脂和甲醇按一定的比例放入反应釜中,将反应釜置于油浴锅里,加热至一定温度并搅拌反应一定的时间后冷却至室温,将反应产物放入三颈烧瓶并通入循环水式真空泵中抽出多余的甲醇,之后放入分液漏斗静置分层,上层浅黄色透明产品即为生物柴油,用GC9890B(高温)气相色谱进行分析。以甘油三酯的转化率和脂肪酸甲酯的产率为酯交换评价指标。其计算式分别为:

$$C = (1 - C_t/C_i) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为甘油三酯的转化率; t 为反应时间; C_i 为起初甘油三酯的质量分数; C_t 为反应 t h后甘油三酯的质量分数。

(上接第117页)

结果表明:当氧化高银质量分数为0.3%时,膜表面形成网状孔结构且孔径增大;水通量可达161.48 L/(m²·h⁻¹),截留率为88.5%;接触角最小,膜表面亲水性最强;并且具有抗菌性。因此,氧化高银的最佳质量分数为0.3%。

参考文献

- [1] Khorshidi B, Thundat T, Fleck B A, et al. A novel approach toward fabrication of high performance thin film composite polyamide membranes[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 1-9.
- [2] Elimelech M, Phillip W A. The future of seawater desalination; Energy, technology, and the environment [J]. Science, 2011, 333: 712-717.
- [3] Zheng Xiang, Zhang Zhenxing, uDawei Y, et al. Verview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 105: 1-10.
- [4] 康为清, 时历杰, 张大义, 等. 水处理中膜分离技术的应用[J]. 无机盐工业, 2014, 46(5): 6-9.
- [5] Zhu Yuzhang, Wang Dong, Jiang Lei. Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation [J]. NPG Asia Materials, 2014, e101(6): 1-11.
- [6] 侯立安, 刘晓芳. 纳滤水处理应用研究现状与发展前景[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(4): 1-6.
- [7] Cadotte J E. Interfacially synthesized reverse osmosis membrane; US, 4277344 [P]. 1981-07-07.
- [8] 樊晋琼. 二氧化钛/聚酰胺反渗透复合膜的制备与表征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [9] Zhu Xiaoying, Bai Renbi. Membrane surfaces immobilized with ionic or reduced silver and their anti-biofouling performances [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 363: 278-286.
- [10] 刘波涛, 李巧玲, 李春艳, 等. 纳米氧化高银的制备及抗菌性能 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(3): 44-46.
- [11] Mahdie Safarpour, Alireza Khataee, Vahid Vatanpour. Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO₂ with improved desalination performance [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 489: 43-54.
- [12] Xia Shengji, Yao Lijuan, Zhao Yu, et al. Preparation of graphene oxide modified polyamide thin film composite membranes with improved hydrophilicity for natural organic matter removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 720-727.
- [13] 张晨. 高通量反渗透复合膜制备研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [14] 刘方, 李巧玲. 氧化高银醋酸纤维素膜的制备及性能 [J]. 现代化工, 2016(1): 140-142. ■