

低截留分子质量新型聚芳醚腈酮 超滤膜的研制

王国庆 蹇锡高 张守海 杨大令 苏 仪
(大连理工大学高分子材料系, 辽宁 大连 116012)

摘要:以新型聚芳醚腈酮为膜材料,以 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂,研究了聚合物浓度、添加剂种类及含量、凝胶浴温度等对超滤膜性能的影响。结果表明,聚合物质量分数以 12%~13% 为合适的制膜浓度,以聚乙二醇 PEG-400 为添加剂时获得了高截留率和高水通量的超滤膜。随着凝胶浴温度的升高,水通量明显增大,而截留率有所下降,而共聚物的浓度增加则有相反的效果。制得的超滤膜具有较低的截留分子量(PEG-2000),将制得的超滤膜用于达旦黄、黄 X-G 等染料的分离,截留率均达 90% 以上。

关键词:聚芳醚腈酮;超滤膜;低截留分子质量;制备

中图分类号:TQ317

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)07-0037-37

Preparation of poly (phthalazinone ether nitrile ketone) ultrafiltration membrane with low molecular weight cut-off

WANG Guo-qing, JIAN Xi-gao, ZHANG Shou-hai, YANG Da-ling, SU Yi

(Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: By using PPENK as membrane material and NMP as solvent, the effects of polymer concentration, content and types of additives, and gel-bath temperature on membrane's performance were studied. The results show that at the appropriate concentration of copolymer of 12%~13%, with PEG-400 as additive, the membrane with high rejection rate and high water fluxes rate was prepared. Water fluxes of the membrane increased with the increase of gel-bath temperature, while the rejection rate decreased, and the increasing polymer concentration has the contrary effects. The prepared membrane has low molecular weight cut-off (PEG-2000), and when the ultrafiltration membrane is used in separation of dioxane, tetrahydrofuran, the rejection rate can reach 90%.

Key words: PPENK; ultrafiltration membrane; low molecular weight cut-off; preparation

目前对超滤膜的研究已进行得非常深入全面,各种截留分子质量的超滤膜都已经有了商业化生产,但具有低截留分子质量(截留分子质量小于 5 000)的超滤膜产品不多,而且往往通量都较低,其原因可能与膜材料的结构有很大关系。而随着纳滤膜得到越来越广泛的应用,具有低截留分子质量和高通量的超滤膜将会扮演重要角色,能够替代部分纳滤膜使用,同时取得良好的分离效果和很高的通量。含二氮杂萘酮结构聚芳醚腈酮^[1](PPENK)是本

实验室继含二氮杂萘酮结构聚芳醚腈酮^[2-6](PPEK)之后最新开发成功的特种耐高温高分子材料,与 PPEK 一样,由于分子链中引入了具有非共面扭曲的二氮杂萘酮结构,使该材料具有优良的溶解性能,能够溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-甲基甲酰胺(DMAc)、氯仿等常用溶剂。PPENK 的玻璃化转变温度达 290℃,具有优良的耐温性能。而侧链上腈基的引入,则大大增强了分子间作用力,从而使其具有较高的抗张能力。用这种

收稿日期:2003-03-13

基金项目:国家“863”计划资助项目(2001AA334020-3)

作者简介:王国庆(1977-),男,博士生;蹇锡高(1946-),男,教授,博导,主要从事杂环苯聚芳醚系列耐高温、聚合物合成、改性及应用研究,通讯联系人,0411-3631333-3269, jian4616@mail.dlptt.ln.cn。

材料制得的超滤膜,不仅具有很高的机械强度,也有较高的截留能力。

初步研究了用相转化法制备 PPENK 超滤膜时,聚合物浓度、铸膜液组成、凝胶条件对膜性能的影响。制得了具有低截留分子质量、高通量的超滤膜,将超滤膜应用于染料的分,取得了很好的效果。

1 实验部分

1.1 主要实验材料及仪器

聚芳醚腈酮, NMP 为溶剂时特性黏度为 0.8, 自制, 其分子结构式如图 1; NMP, 工业品, 日本三菱株式会社; PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, 进口分装, 沈阳联合试剂公司。杯式超滤器, 500 mL, 中国科学院环境研究中心。

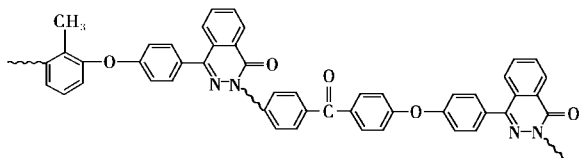


图 1 PPENK 聚合物分子式

1.2 超滤膜制备

以 NMP 为溶剂, 配制不同浓度的 PPENK 铸膜液, 再加入适当添加剂, 搅拌均匀, 高沸点添加剂用真空脱泡, 低沸点添加剂, 用静置法脱泡。用相转化法, 在洁净的玻璃板上以一定厚度的刮刀刮制成膜, 空气凝胶一定时间, 置于凝胶浴(水)中, 膜自动剥离玻璃板后, 经净水漂洗浸泡 24 h 以上, 使溶剂交换彻底, 待测。

1.3 膜性能表征和评价

用杯式超滤器, 先在 0.2 MPa 下用去离子预压 30 min, 然后再在 0.1 MPa 测定水通量 $F(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ 。用质量分数 1×10^{-4} 的 PEG2000 测定截留率 R 。水通量计算公式为 $F = Q/(At)$, 式中 Q 为渗透流量(L), A 为膜的有效面积(m^2), t 为渗透时间(h)。截留率 $R(\%)$ 的计算公式为 $R = 1 - C_p/C_f$, 式中 C_f 、 C_p 分别为 PEG 渗透前后的浓度。

2 结果与讨论

2.1 制膜液溶剂的选择

采用相转化法制膜, 要求溶剂能够很好地溶解聚合物, 又能与凝胶剂(水)互溶。与制备聚砜超滤膜^[7]一样, PPENK 也可以采用质子性极性溶剂, 如 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、DMAc、NMP 和二甲基亚

砷(DMSO)。溶剂应对 PPENK 有较强的溶解能力, 并且能与其他组成如添加剂有较好的溶解能力, 并且在凝胶时能迅速溶于水中。由于不同溶剂的溶解能力、凝胶时向水中扩散的速度不一样, 所形成的超滤膜的性能也不相同。

由表 1 可以看出 PPENK 在 NMP 的溶解情况最好, 其次是 DMAc, 而常温下不能溶解于 DMF。这说明 PPENK 在 3 种溶剂中的溶解顺序为 $\text{DMF} < \text{DMAc} < \text{NMP}$, NMP 是 PPENK 的良溶剂。采用聚合物的良溶剂制膜, 凝胶析出时, 有利于形成较小的聚集孔, 从而使膜具有较高的溶质截留率。表中膜性能的数据也说明了这一点, 因此以下的研究都是以 NMP 为溶剂时各种因素对膜性能的影响。

表 1 不同溶剂体系对膜性能的影响

溶剂体系	溶解情况	$R/\%$	$F/(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
NMP	溶解	75	347
NMP + 15% PEG-400	溶解	80	458
DMAc	溶解	40	1089
DMAc + 15% PEG-400	分相	—	—
DMF	不溶	—	—

注: 进料液含质量分数 4×10^{-4} 的 PEG-1000。

2.2 聚合物浓度对膜性能的影响

在铸膜液中聚合物浓度是影响膜性能的主要因素。笔者以聚合物质量分数为 9%、13%、15% 铸膜液制膜, 并考察其膜性能, 结果如图 2 所示。从图中可以看出, 如所期望的一样, 膜的纯水透过速度随着聚合物浓度的增加而下降, 而截留率则随着浓度增加而明显增加。

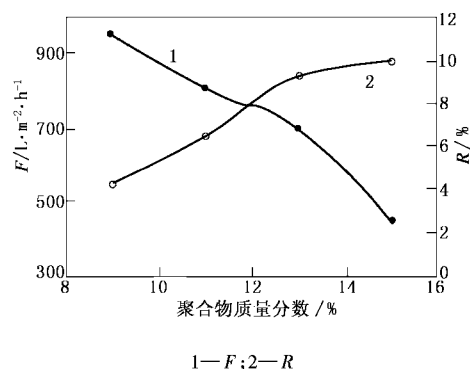


图 2 铸膜液浓度对膜性能的影响

2.3 添加剂种类对膜性能的影响

添加剂也称溶胀剂和致孔剂, 对膜性能的影响十分重要, 它对于高分子是非溶性的, 它要求不与高分子和溶剂等组分发生任何化学变化, 但可以溶解在溶剂和凝胶介质中。它作为铸膜液的重要组成部

分,影响着铸膜液的结构状态和溶剂蒸发速度,而它们是影响膜性能的2个相关的重要因素。

从表2中可看出,不同添加剂种类对膜的透水速度有较大影响,PEG-400、乙二醇甲醚作添加剂时水通量较大,而四氢呋喃,二氧六环作添加剂时水通量较小。同时也可以看出,当进料液含质量分数为 1×10^{-4} PEG-2000时,这些添加剂对膜的截留性能影响不大。

表2 添加剂种类对膜性能的影响

添加剂种类	R/%	F/L·m ⁻² ·h ⁻¹
乙二醇甲醚	98.4	520
PEG-400	99.9	546
磷酸三乙酯	99.8	475
二氧六环	99.2	354
四氢呋喃	99.5	218
丁酮	99.6	420

注:制膜环境为18℃,湿度为49%~50%,凝胶浴温度为8℃。

2.4 添加剂浓度对膜性能的影响

在铸膜液中添加剂用量的多少直接影响聚合物的分散状态,从而使膜的结构和性能发生变化。不同添加剂对膜的影响也不尽相同。图3给出了不同用量的乙二醇甲醚对膜性能的影响。

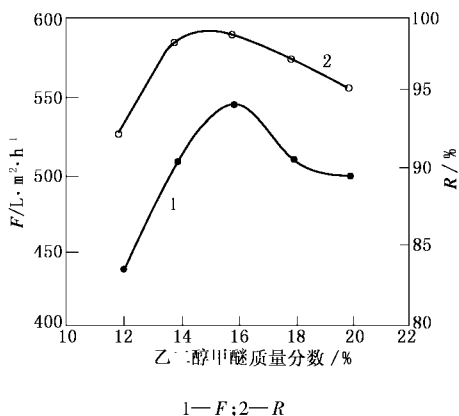


图3 添加剂乙二醇甲醚浓度对膜性能的影响

由图可以看出随着添加剂用量的增加,膜的水通量和截留率均呈现先增加后减小的趋势,当添加剂质量分数为15%~16%时取得了较好的结果。

2.5 空气热凝胶处理对膜性能的影响

空气热凝胶也叫停留蒸发,这种处理过程主要用于纳滤膜和反渗透膜的制备过程中,但是把这种方法应用于PPENK超滤膜的制备中也取得了较好的结果。表3是一组经过热处理和未经热处理过程制得的超滤膜性能比较(处理条件80℃,5 min)。

表3 热凝胶处理对膜性能的影响

膜号	处理情况	R/%	F/L·m ⁻² ·h ⁻¹
1	未处理	98.0	429
	处理	99.8	399
2	未处理	92.8	604
	处理	99.9	597
3	未处理	93.6	622
	处理	99.9	556
4	未处理	91.8	747
	处理	99.8	661

由表3可以看出,经过热处理过程制得的超滤膜,与未经热处理过程得到的膜相比,对PEG-2000的截留率增加而纯水通量有所减小。实验中发现,经过热凝胶处理,获得了没有任何针孔的超滤膜。这在工业生产超滤膜过程中非常重要,可以预见通过热凝胶处理,可以大大提高超滤膜的质量和生产效率。之所以会出现这种情况,可能是因为热处理过程可以看成是第一凝胶过程,在此过程中(合适的热凝胶温度和凝胶时间),铸膜液得到进一步熟化,从而消除了残留气泡、空气扰动等使膜产生针孔结构因素的影响。

2.6 凝胶浴温度对膜性能的影响

铸膜液质量分数为13%,添加剂为PEG-400,质量分数15%,考察了凝胶浴温度分别为8、18、29、38℃时对膜性能的影响。由图4可以看出,当凝胶浴温度为8℃时超滤膜水通量为412 L/(m²·h),而当凝胶浴温度升至38℃时,纯水通量升至750 L/(m²·h)。由图还可以看出,超滤膜对PEG-2000的截留率随着凝胶浴温度的提高缓慢下降,所制得的超滤膜的截留率均大于90%。

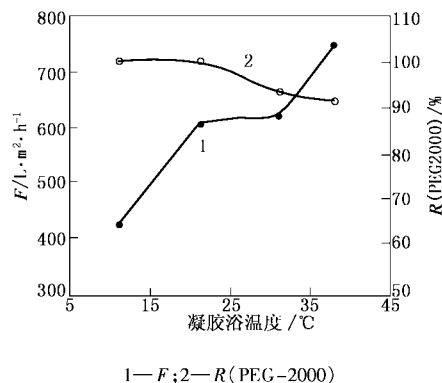


图4 凝胶浴温度对膜性能的影响

2.7 超滤膜截留分子质量

图5为超滤膜对一系列的PEG截留实验结果。由图5可以看出,以截留率超过90%作为超滤膜的截留分子质量,PPENK超滤膜对聚乙二醇的截留分

子质量为 PEG-2000。

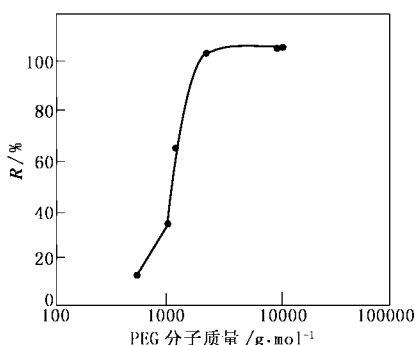


图 5 超滤膜截留分子质量实验

2.8 超滤膜在染料分离方面的应用

表 4 超滤膜对染料的截留性能

膜号	R /%	$F/L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
1	90.6	269
2	97.5	267
3	93.5	268
4	90.6	300

注:操作压力为 0.1 MPa,染料质量分数 1×10^{-4} , 1、2 号膜为对达旦黄的截留性能, 3、4 号膜为对黄 X-6G 的截留性能。

将制得的超滤膜应用于染料分离,结果发现对达旦黄(分子质量 667 g/mol)、黄 X-6G(697 g/mol)等染料的分离率均达到 90% 以上。表 4 为 PPENK 超滤膜对达旦黄及黄 X-6G 的截留性能。由表可以看出,由于制得的 PPENK 超滤膜具有较低的截留分子质量。该超滤膜在低分子质量的染料、氨基酸、蛋

(上接第 36 页)

柱撑蒙脱石在 300℃ 附近有一个吸热谷,这一吸热谷对应着柱撑蒙脱石层间 Keggin 离子的分解形成氧化铝柱。另外 900℃ 附近的放热峰消失,这意味着在高温下,羟基铁铝柱撑蒙脱石不会出现新的相变。

2.6 用 AFM 观察柱撑蒙脱石的表面结构

原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, 简称 AFM) 能观察扫描隧道显微镜 (STM) 不能观察的非导体物质的高分辨表面形貌^[9]。从蒙脱石与柱撑蒙脱石的 AFM 图像中可看出,未处理的蒙脱石样品其表面比较完整,而柱撑蒙脱石的表面出现层状的台阶。说明由于 Keggin 离子的柱撑作用,使蒙脱石层与层之间的间距增大,因而使层与层之间的分界易于辨认。

3 结论

$AlCl_3$ 溶液在 $[OH^-]/[Al^{3+}] = 2.4$ 时水解生成

白质浓缩、回收以及污水处理方面将会有应用前景。

3 结论

实验证明 PPENK 是一种合适的膜材料。NMP 是该聚合物的良溶剂。铸膜液浓度对膜性能影响较大。添加剂对膜性能影响显著。添加剂分别为 PEG-400 和乙二醇甲醚时,制得的超滤膜取得了较高的水通量。当乙二醇甲醚质量分数为 15% ~ 16% 时,超滤膜取得了较高的水通量和截留率。经过热凝胶处理,制得了没有针孔结构的超滤膜。凝胶浴温度对 PPENK 超滤膜的性能有较大影响。所有制得的超滤膜都具有较低的截留分子质量,为 PEG-2000。

参考文献

- [1] 李琦,蹇锡高,王明晶.杂环联苯聚芳醚腈共聚物的合成[A].见:全国高分子学会学术论文报告会论文集[C].郑州,2001, a261.
- [2] 大连理工大学.含二氮杂萘结构的聚醚腈及制备[P].CN 1098113, 1995-02-01.
- [3] 大连理工大学.含二氮杂萘结构的聚醚腈及其制备[P].CN 1098097, 1995-02-01.
- [4] Jian X G, Dai Y, He G H, et al. [J]. J Membr Sci, 1999, 161: 185.
- [5] 戴英,朱秀玲,蹇锡高,等. [J]. 大连理工大学学报, 1999, 39: 509-513.
- [6] 蹇锡高,张守海,戴英,等. [J]. 膜科学与技术, 2001, 21(1): 11-14.
- [7] 高以烜,叶凌碧.膜分离技术基础[M].北京:科学技术出版社, 1989. 241-242. ■

的 Keggin 离子最多,且最稳定。蒙脱石经羟基铝柱撑后其层间距 $d_{(001)}$ 由自然状态下的 1.57 nm 增大到 2.53 nm,经 300℃ 灼烧后其层间距稳定在 1.83 nm,具有较好的热稳定性。从柱撑蒙脱石的原子力显微镜照片上可以清楚地观察到 Keggin 离子的柱撑作用。

参考文献

- [1] Fripiat J J. [J]. Clays & Clay Minerals, 1986, 34: 501-506.
- [2] Figueras F. [J]. Cat Rev Sci Eng, 1988, 30(3): 457-499.
- [3] Vaughan D E W. [J]. ACS Symposium Series, 1988, 368: 308-323.
- [4] 吴平霄,张惠芬,肖文丁,等. [J]. 矿物学报, 1997, 17(2): 200-207.
- [5] Akitt J W, et al. [J]. JCS Dalton, 1981: 1606-1624.
- [6] Stumm W. et al. [J]. J AWWA, 1968, 60: 514.
- [7] Akitt J W, et al. [J]. JCS Dalton, 1972: 604.
- [8] 栾兆坤,冯利,汤鸿霄,等. [J]. 环境科学学报, 1995, 15(1): 39-47.
- [9] Binnig G, Quate C F, Gerber C. [J]. Phys Rev Lett, 1986, 56: 930-933. ■