

中空纤维纳滤膜基膜的选择及对 PDM 吸附过程研究

王文栋^{1,2}, 杜启云¹

(1. 天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室, 天津 300160; 2. 国家食品药品监督管理局 药品认证管理中心, 北京 100061)

摘要: 针对聚甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯(PDM)/聚砜(PSF)中空纤维复合纳滤膜的制备, 研究了基膜对纳滤膜截留性能的影响以及基膜对 PDM 溶液的吸附情况. 实验结果表明: 膜体中含有指状孔的中空纤维超滤膜适宜于作为复合纳滤膜的基膜. 基膜外表面对 PDM 溶液的吸附饱和时间很短, 在 60 s 内能完全达到饱和; 在 PDM 水溶液中加入乙醇, 溶液的粘度增加, 吸附量增加. 所制备的纳滤膜的截留率可达 98%, 水通量可达 17.4 L/(m²·h).

关键词: 聚甲基丙烯酸-N; N-二甲氨基乙酯(PDM); 中空纤维; 复合纳滤膜

中图分类号: TS102.528; TQ028.8 文献标识码: A 文章编号: 1671-024X(2007)05-0026-03

Research on selection of support membrane and adsorbing process of PDM for hollow fiber composite nanofiltration membrane

WANG Wen-dong^{1,2}, DU Qi-yun¹

(1. Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Material and Membrane Process of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China; 2. Center for Certification of Drug, State Food and Drug Administration, Beijing 100061, China)

Abstract: The effect of support membrane on the separation performances of poly [2-(N,N-dimethyl amino)ethyl methacrylate](PDM) / polysulfone(PSF) hollow fiber composite nanofiltration (NF) membrane and PDM adsorption on the support membrane is investigated. The results show that the support membrane, which has finger-pore, is fit to prepare composite nanofiltration membrane. The adsorbing time of PDM on the outside surface of PSF hollow fiber membrane is short, about 60 s. The viscosity of aqueous PDM solution and the adsorbed PDM quantities increased with ethanol is added in the solution. The rejection is 98%, and the flux of NF membrane is 17.4 L/(m²·h).

Key words: Poly[2-(N,N-dimethyl amino) ethyl methacrylate]; hollow fiber; composite nanofiltration membrane

分离膜的实用性不仅与分离功能有关, 同时与膜强度密切相关^[1]. 对中空纤维膜而言, 膜强度完全由分离膜材料自身所提供, 而许多改性的方法, 如接枝、酸碱腐蚀等离子体等往往造成材料强度下降. 这就大大限制了高分离功能膜材料的选择与改性研究. 采用复合的方法进行改性, 则可以在改进功能的同时有效地避免强度下降^[2]. 中空纤维复合膜通常是由两步法制备的^[3,4]. 第一步先由湿法或干湿法纺出中空纤维超滤膜, 此纤维是一种刚性的多孔支撑体 (本实验直接用天津

膜天膜工程技术有限公司生产的中空纤维超滤膜). 第二步在中空纤维的表面用浸渍涂层法或界面聚合法复合一层致密皮层. 目前, 商品纳滤膜均为平板膜, 具有不宜清洗的缺陷; 复合型中空纤维纳滤膜兼容复合膜和中空纤维的优点, 并便于清洗, 故成为膜领域发展的热点^[5,6,7]. 本文采用聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDM)制成涂层剂进行涂层的方法制备了中空纤维纳滤膜, 文中重点考察了基膜的选择和涂层工艺中吸附 PDM 的问题.

收稿日期: 2007-08-07 基金项目: 天津市科技发展计划项目(06YFGZSH01700)

作者简介: 王文栋(1970—), 男, 硕士研究生; 杜启云(1942—), 男, 研究员, 导师. E-mail: .wendong_01@yahoo.com.cn

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

使用截留分子量(MWCO)分别为6 000和20 000的2种聚砜中空纤维超滤膜(外压)作为基膜,准备选择其中的一种;2种基膜皆为天津膜天膜工程技术有限公司产品.所用的试剂有:PDM,自制;对二氯苯,化学纯,武汉有机实业股份有限公司产品(使用前用正庚烷重结晶2次);正庚烷,分析纯,天津市医药公司产品;硫酸镁,分析纯,天津港林精细化工厂产品.所用仪器有:MC226型电导仪,(瑞士)梅特勒-托利多仪器公司产品;纳滤膜评价装置,自制;扫描电镜(SEM),XL30ESME型,委托天津工业大学测试中心进行测试.

1.2 基膜的选择

采用常规的方法测试MWCO6 000和MWCO20 000两种聚砜中空纤维超滤膜的孔隙率 ε 和水通量 $F^{\text{①}}$,进行比较.

1.3 涂层方法

选择粗细均匀、无折痕、无拉伸形变的中空纤维基膜,浸除甘油后,在室温下阴干.取质量浓度4.2%的PDM浓溶液分别加入0.5%、7.5%、10%的乙醇,配成一系列1% PDM水溶液;将上述溶液采用蘸涂的方法涂在纤维外表面,分别测定涂层前各涂层液的黏度,分别测定单位纤维长度的PDM吸附量与吸附时间的关系.

1.4 纳滤膜组件的制备和测试

中空纤维基膜蘸涂一定浓度的PDM水溶液后,取出阴干,放入含交联剂对二氯苯的正庚烷溶液中反应4~5 h,将制备的纳滤膜取出,用正庚烷漂洗,甘油处理后晾干备用.将制备的中空纤维纳滤膜20根为一束,一端用环氧树脂浇铸,另一端用硅橡胶封堵,制成15 cm长的组件.测试前,用纯水洗除甘油,然后采用鼓气的方法检漏,将合格品采用纳滤膜评价装置测定0.7 MPa下纳滤膜对浓度为1 g/L的 MgSO_4 水溶液的截留率和水通量.

2 结果与讨论

2.1 基膜的选择

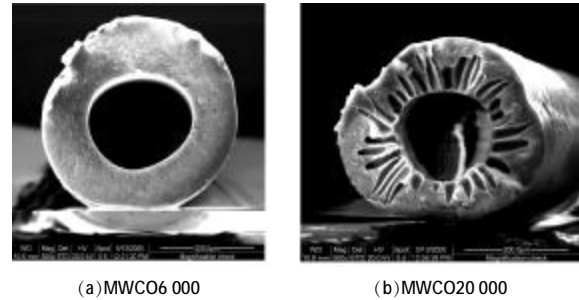
实验测定基膜的孔隙率 ε 、通量 F 见表1.从表1中可见MWCO6 000的孔隙率和水通量都较低,这与基膜的结构有很大关系,基膜的截面电镜照片如图1.

表1 基膜的孔隙率和通量

Tab.1 Pore ratio and flux and of support membranes

测试项目	MWCO 6 000	MWCO 20 000
孔隙率 $\varepsilon/\%$	49.62	86.1
水通量 $F/(\text{L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1})^*$	55.0	75.1

注:测试条件为0.2 MPa, 25 ℃.



(a)MWCO6 000

(b)MWCO20 000

图1 两种基膜的截面电镜照片

Fig.1 Cross-sectional SEM of two support membranes

由图1可以看到MWCO6 000截面为非常致密的海绵状结构,支撑层存在大量的封闭孔隙;而MWCO20 000的截面是不对称结构,表层的海绵体较薄,内侧富含均匀分布的指状孔,指状孔排布成轮轴状,孔隙之间是相互连通的. MWCO 6 000的膜壁结构均匀致密,对水的阻力较大,故水通量较低.形成这种海绵体结构的成膜配方和工艺,也造成表层更为光滑,不利于溶液中PDM分子的吸附,故倾向于选择MWCO 20 000为符合纳滤膜的基膜.

2.2 基膜对PDM的吸附状况

分别往水相中加入一定量的乙醇,同时控制PDM的浓度不变,用旋转粘度计测定溶液的粘度如下表2.

表2 乙醇浓度与PDM溶液粘度的关系

Tab.2 Relation of viscosity of aqueous PDM solution with ethanol concentration

乙醇体积分数/%	0	5	10	30	100
粘度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	2.5	2.6	2.7	4	14.1

从表2中可见,随着乙醇的加入,溶液粘度变大.这是因为乙醇的加入抑制了水的电离,PDM分子的荷电量下降,分子的非极性显现,使分子更为舒展,PDM溶液的表面张力也随之下降,有利于在聚砜表面的铺展和附着^②.

确定了乙醇浓度与PDM溶液粘度的关系后,可通过表3分析乙醇浓度和单位纤维表面PPM吸附量的关系,从表3可以看到,中空纤维基膜外表面对PDM

溶液的吸附饱和时间很短,在 60 s 内能完全达到饱和.这与中空纤维膜孔隙率和外表面的单位比表面积大有一定的关系. PDM 的单位吸附量随乙醇浓度的增加而增加,这是因为乙醇的加入使溶液的粘度增加、PDM 水溶液的表面张力降低而造成的.

表 3 不同乙醇浓度下单位长度纤维表面的 PDM 吸附量随吸附时间的变化

Tab.3 Change of unit weights of adsorbed PDM with adsorbing time on the surface of hollow fibers 10^{-2} g/m

时间/s	0%	5%	7.5%	10%
5	2.008 3	2.619 0	3.308 3	3.374 9
10	3.516 7	3.517 9	3.514 8	3.636 3
20	3.130 2	3.548 6	3.150 2	3.328 5
30	3.676 0	3.337 9	3.637 7	3.724 1
40	3.564 1	3.046 0	3.674 1	3.397 7
60	3.735 5	3.171 6	3.734 4	3.691 0

注:所给为乙醇体积分数.

2.3 纳滤膜的截留性能比较

分别用 MWCO 6 000 的和 MWCO 20 000 的 PSF 中空纤维超滤膜作为基膜,制成纳滤膜,再制成纳滤膜组件,测其通量和截留率如表 4 所示.

表 4 纳滤膜的截留率和通量

Tab.4 Rejection and flux of NF membranes

复合纳滤膜种类	孔隙率 R/%	通量 F/(L·m ² ·h ⁻¹)
MWCO 6 000	60.2	11.2
MWCO 20 000	98.0	17.4

从表 4 中可看到,基膜 MWCO 6 000 复合滤膜的截留率和水通量都不高;MWCO 20 000 复合纳滤膜的截留率较高,而水通量也比 MWCO 6 000 为高.

3 结 论

实验研究了 PDM/PSF 中空纤维复合纳滤膜的基膜的选择和 PDM 水溶液在基膜表面的吸附情况,最后

比较了纳滤膜的截留性能.实验结论如下:

(1) 从基膜的结构来看,富含指状孔的 MWCO 20 000 超滤膜比海绵体结构的 MWCO 6 000 更适于作为复合纳滤膜的基膜.

(2) PDM 溶液中加入少量乙醇能有效增加 PDM 溶液的粘度和 PDM 在纤维表面的吸附量,有利于复合纳滤膜的制备.

(3) 采用 MWCO 20 000 超滤膜制备的复合纳滤膜的截留性能优于 MWCO 6 000 复合纳滤膜,其截留率为 98%,水通量为 17.4 L/(m²·h).

参考文献:

- [1] TASSELLI F, DRIOLI E. Tuning of hollow fiber membrane properties using different bore fluids [J]. *J Membrane Science*, 2007, 301(1): 11-18.
- [2] 叶 宏,杜中杰,张 晨. 炭黑填充 PDMS 复合膜的渗透蒸发性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(5): 156-158.
- [3] 梁长亮,张 岩,张宇峰,等. 中空纤维复合膜与平板复合膜的分离性能比较[J]. *天津工业大学学报*, 2006, 25(2): 16-18.
- [4] 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.
- [5] WANG K, YU T S, QIN J J. Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis process[J]. *J Membrane Science*, 2007, 300(1-2): 6-12.
- [6] ZHANG Y F, LIANG C, DU Q Y, et al. Fabrication of a polyamide/polysulfone hollow fiber composite membrane [J]. *J Dong Hua University (English Edition)*, 2005, 22(2): 69-73.
- [7] VERISSIMO S, PEINEMANN K V, BORDADO J. New composite hollow fiber membrane for nanofiltration[J]. *Desalination*, 2005, 184(3): 1-11.
- [8] 王 磊,王旭东,段文松,等. 超滤膜结构参数的测定方法,及透水通量与膜结构关系的模型 [J]. *膜科学与技术*, 2006, 26(5): 55-59.
- [9] FARID A, DORKOOSH J, COOS V, et al. Peroral absorption of octreotide in pigs formulated in delivery systems on the basis of superporous hydrogel polymers [J]. *Pharmaceutical Research*, 2002, 19(10): 1 532-1 536.