

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.001

NMP/GTA 配比对 CDA 反渗透膜结构与性能影响

谢高艺^{1,2}, 苏相樵¹, 杨敬葵¹, 邵会菊¹, 张敏敏¹, 张凯舟¹, 罗大军¹, 秦舒浩¹

(1. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014; 2. 贵州理工学院化学工程学院, 贵阳 550003)

摘要:以二乙酸纤维素(CDA)为成膜基质,一定比例的N-甲基吡咯烷酮(NMP)/三乙酸甘油酯(GTA)为稀释剂,聚乙二醇400(PEG400)为致孔剂,采用复合相分离法来制备CDA平板膜,考察了NMP/GTA配比对CDA平板膜结构与性能的影响。实验结果表明,随着稀释剂中GTA含量的增加,膜横断面大的指状孔数目先减少后增加,小蜂窝孔的孔径增加;水通量总体呈下降趋势,与此同时脱盐率(NaCl)上升后趋于平缓;膜表面的水接触角增大,意味着膜的亲水性随GTA含量的增加而下降;随着NMP/GTA配比的减小,CDA平板膜的拉伸强度先增大后降低。该CDA平板膜可作为后续热处理和交联的基膜。

关键词:二乙酸纤维素;稀释剂配比;复合相分离

中图分类号: O636.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0001-04

Effect of NMP/GTA Ratio on the Structure and Properties of CDA Reverse Osmosis Membranes

Xie Gaoyi^{1,2}, Su Xiangqiao¹, Yang Jingkui¹, Shao Huiju¹, Zhang Minmin¹, Zhang Kaizhou¹, Luo Dajun¹, Qin Shuhao¹

(1. Guizhou Material Industry Technology Research Institute, Guiyang 550014, China;

2. College of Chemical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: Cellulose diacetate (CDA) flat sheet membranes were prepared by complex phase separation technique, using N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) / glycerol triacetate (GTA) and PEG400 as diluent and pore-foaming agent, respectively. The influence of NMP / GTA ratio on microstructure and properties of CDA membranes were studied. The results show that with the increasing of GTA content, the number of finger hole first decreases and then increases, the diameter of small honeycomb pores increases. The water flux decreases, while the salt rejection (NaCl) firstly increases and then approaches to a flat. With the decreasing of NMP/GTA ratio, the water contact angle of CDA membrane surfaces increases, implying that the hydrophilicity of the membranes weakened. Meanwhile, the mechanical strength of CDA membranes first increases and then decreases. These CDA flat sheet membranes can be used as substrates that would be thermally cross-linked.

Keywords: cellulose diacetate; diluent ratio; complex phase separation

乙酸纤维素(CA)具备良好的亲水性和耐氯性,是反渗透(RO)膜的常用材料,20世纪60年代由Leob和Sourirajan研制的第一张反渗透膜以及当前由日本东洋纺株式会社生产的Hollosep系列RO组件用膜均是以CA作为原材料。首张CA反渗透膜在制备时主要使用丙酮对二乙酸纤维素(CDA)进行溶解,但丙酮极易挥发,在大规模的生产过程中易产生安全隐患,后来也有研究报道使用二氧六环作为CA的溶剂^[1-2],同样也存在类似的问题;Hollosep系列RO组件用膜直接使用三乙酸纤维素(CTA)通过熔融法制备,过程中不使用有机溶剂,

安全性好,膜的脱盐率高,且可干态保存,然而,由于CTA的热分解温度与其熔融温度非常接近,该法对制膜设备的控温稳定性以及准确性要求极高。因此,很有必要寻找其它不易挥发的可增塑或溶解CA的溶剂,从而在有效降低CA加工温度(减轻对设备性能的要求)的同时,消除生产过程中由于溶剂大量挥发而产生的安全隐患。

N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),沸点高(203℃),是一种极性很强的亲水性溶剂,对CDA具有一定的溶解性,但只使用NMP作为溶剂制备CDA膜时,较低浓度下容易产生指状孔,从而导致膜的力学强

基金项目: 贵州省科学技术基金项目,黔科合J字[2015]2078号

通讯作者: 秦舒浩,博士,研究员,主要从事聚合物结构与性能研究 E-mail: qinshgz@163.com

收稿日期: 2017-11-15

引用格式: 谢高艺,苏相樵,杨敬葵,等. NMP/GTA 配比对 CDA 反渗透膜结构与性能影响[J]. 工程塑料应用,2017,46(1):1-4,8.

Xie Gaoyi, Su Xiangqiao, Yang Jingkui, et al. Effect of NMP/GTA ratio on the structure and properties of CDA reverse osmosis membranes [J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1): 1-4, 8.

度差^[3]。三乙酸甘油酯 (GTA) 沸点 258℃,作为一种无毒无刺激性的溶剂,其分子中含有的乙酰基可以有效抑制 CDA 分子之间的相互作用,从而增加 CDA 分子链的活动性,其它含有乙酰基的酯类 [如邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、柠檬酸三乙酯 (TEC) 等] 亦可达到同样的效果^[4-7],因此 GTA 可作为 CDA 加工的增塑剂,但当前的报道中直接利用 GTA 作为 CDA 增塑剂制 RO 膜极为罕见。

考虑到使用混合稀释剂并调节其比例可去除膜断面中的指状孔,笔者以 CDA 为成膜基质,一定比例的 NMP/GTA 为稀释剂,聚乙二醇 (PEG400) 为致孔剂,通过复合相分离法来制备 CDA 平板膜,重点分析了 GTA 与 NMP 的对比对 CDA 平板膜结构和性能的影响,并最终获得制备 CDA 反渗透基膜的最优配方。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CDA: 工业级,使用前在 70℃ 烘箱中干燥 12 h,无锡市化工研究设计院有限公司;

GTA, NMP, PEG400,氯化钠 (NaCl): 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙醇: 工业级,国药集团化学试剂有限公司;

去离子水: 自制。

1.2 仪器及设备

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-280 型,北京中科科仪技术发展有限责任公司;

电子万能试验机: CMT6104 型,美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

接触角测量仪: DKSH 型,德国 KRUSS 公司;

水通量测试装置: 自制;

电导率仪: 雷磁 DDS-307A 型,上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.3 CDA 反渗透基膜的制备

将已干燥的 CDA,特定比例 (质量分数) 的混合稀释剂 GTA/NMP,以及致孔剂 PEG400 加入三颈烧瓶中,边搅拌边逐渐升高温度。待上述混合物完全溶解形成均匀透明的铸膜液,真空脱泡,静置 1 h,待铸膜液脱泡完全后将一定量的铸膜液流延到已预热的玻璃板上,然后用玻璃棒刮膜,形成初生态膜,将初生态膜迅速放入 10℃ 的去离子水中,使其发生相分离,并在去离子水中浸泡 12 h,每隔 1 h 换一次水;后放入工业酒精中萃取稀释剂 12 h;最后将得到的平板膜置于甘油去离子水 1:1 混合液中保存。所制得的 CDA 平板膜分别被命名为 M1,

M2, M3, M4, M5, M6,具体的铸膜液配方见表 1。

表 1 不同稀释剂配比的 CDA 平板膜的铸膜液组成 %

试样编号	CDA	PEG400	NMP	GTA
M1	25	5	70	0
M2	25	5	56	14
M3	25	5	42	28
M4	25	5	28	42
M5	25	5	14	56
M6	25	5	0	70

1.4 膜性能测试与表征

(1) 膜显微结构表征。

将 CDA 平板膜剪成细长条状,再将其表面水分吸干,然后在液氮中冷冻淬断,在 70℃ 的烘箱中烘干,然后对淬断面进行喷金处理,采用 SEM 观察 CDA 平板膜的横断面、表面的形貌。

(2) 静态接触角的测试。

用静态接触角测试仪表征 CDA 平板膜的亲水性能。室温下,将一定量的去离子水 (3 μL) 滴于膜表面,测试并记录液滴与膜表面之间的夹角,即静态接触角,每个试样取 5 个点进行测试并算平均值。

(3) 水通量的测定。

将准备好的待测 CDA 平板膜在室温下放入自制的不锈钢水通量测试装置中,在 2 MPa 下预压 60 min,收集测试开始后 30 min 内的纯水透过量,将其值带入式 (1) 进行计算。

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

式中: J ——水通量, $L/(m^2 \cdot h)$;

V ——纯水渗透量, L ;

S ——膜的有效面积, m^2 ;

t ——收集透过液量所用的时间, h 。

(4) 脱盐率的测定。

2 g/L 的 NaCl 水溶液用于测试膜的脱盐率。用电导率仪分别测定透过液和进料液的电导率,根据电导率计算 NaCl 的浓度,代入式 (2) 计算得到膜的脱盐率。

$$R=(C_f-C_p)/C_f \times 100\% \quad (2)$$

式中: R ——脱盐率, %;

C_f ——进料液的浓度, g/L ;

C_p ——透过液的浓度, g/L 。

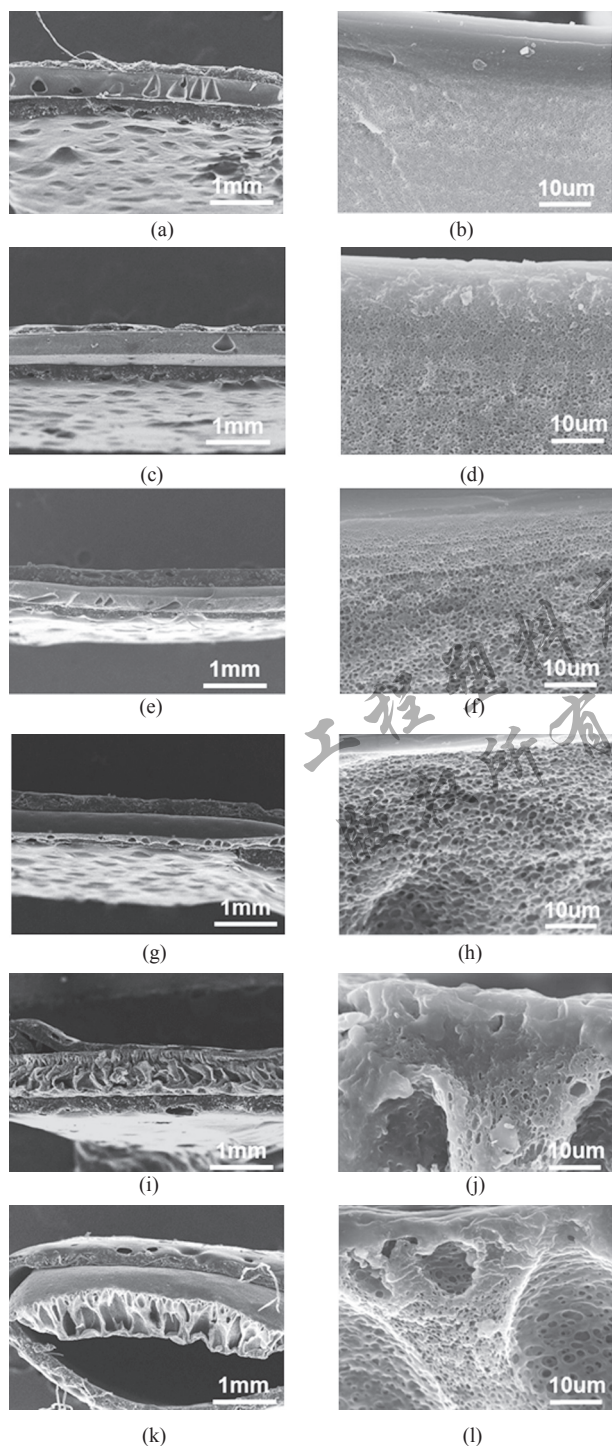
(5) 力学性能测试。

将 CDA 平板膜裁剪成哑铃型标准试样,并利用数显游标卡尺测量平板膜厚度 (选 5 个位置进行测试并取平均值)。将膜试样夹持在电子万能试验机上,设置拉伸速率为 5 mm/min,标距长度为 50 mm。记录膜断裂时的拉伸强度,每个试样测试 5 次,然后取其平均值^[8]。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂配比对 CDA 平板膜显微结构的影响

图 1 为不同稀释剂配比下 CDA 平板膜的横断面以及分离层局部的 SEM 照片。



a—M1 (放大 50 倍); b—M1 (放大 2000 倍); c—M2 (放大 50 倍); d—M2 (放大 2000 倍); e—M3 (放大 50 倍); f—M3 (放大 2000 倍); g—M4 (放大 50 倍); h—M4 (放大 2000 倍); i—M5 (放大 50 倍); j—M5 (放大 2000 倍); k—M6 (放大 50 倍); l—M6 (放大 2000 倍)

图 1 不同稀释剂配比的 CDA 平板膜横断面 SEM 照片

由 CDA 平板膜整体的横断面照片可以看出, 稀释剂全部是 NMP 时 (图 1a), CDA 平板膜横断面出现若干锥形大孔结构, 这是由于 NMP 与作为凝固浴的水互溶, CDA/NMP 体系在凝固浴中发生了典型的非溶剂致相分离 (NIPS) 的结果。此外, M1 膜存在明显的皮层结构 (图 1b), 这是由于铸膜液温度较高 ($130 \sim 150^{\circ}\text{C}$), 铸膜液进入凝固浴前, 铸膜液液膜表层的部分 NMP 挥发, 致使该部位 CDA 浓度提高, 进而导致凝胶化, 最终形成皮层结构。皮层结构的形成也阻碍了液膜内部的 NMP 向外扩散的速率, 从而在横断面中形成了多孔结构 (孔径约为 $0.2 \mu\text{m}$)。当稀释剂中加入质量分数 20% 的 GTA, 所得膜的横断面的锥形大孔数目明显减少 (图 1c), 原因在于 GTA 的加入, 可以降低 CDA 和 NMP 之间的相互作用, 使双结线向高温方向移动, 液-液分相区增大。液-液分相区的增大, 一方面可以使体系更加容易发生液-液相分离, 抑制了锥形大孔的形成; 另一方面, 可以使体系分相的速率减缓, 有助于形成孔径较大 ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) 的海绵孔结构。此外, 由于液-液相分离生成的孔在生长后期发生孔的凝聚, 膜孔之间相互挤压, 最终形成了互穿连通的孔。当 GTA 的含量继续增加 (NMP : GTA=3 : 2, 2 : 3), 液-液分相区进一步增大, 随着铸膜液与膜表面距离增大, 分相到固化之间时间延长, 即粗化时间延长, 海绵孔的孔径逐渐增大, 得到不均匀海绵孔结构 (图 1f, 图 1h)。当 GTA 的浓度较大 (NMP : GTA=1 : 4), 或者稀释剂全部是 GTA 时, 所得到的膜的横断面形成大量指状大孔 (图 1i, 图 1k), 同时膜表面形成明显的致密皮层 (图 1j, 图 1l)。原因是铸膜液中稀释剂向外扩散的速度小于非溶剂——水向内的扩散速度, 此时, 界面处 CDA 浓度高, 迅速凝胶化形成致密皮层, 而皮层下方的铸膜液则发生瞬时液-液分相, 形成大的指状孔。

2.2 稀释剂配比对 CDA 平板膜水通量和脱盐率的影响

图 2 为不同稀释剂配比对 CDA 平板膜水通量和脱盐率的影响。由图 2 可见, 当稀释剂中 GTA 质量分数由 0 增加到 40% 时, 水通量迅速下降, 而当 GTA 的质量分数 $\geq 40\%$ 时, 不同膜的水通量数值趋于平缓; CDA 平板膜的脱盐率随着 GTA 含量增加一开始呈现上升趋势, 当 GTA 质量分数 $\geq 60\%$ 时变化趋于平缓, NMP : GTA=2 : 3 时获得最大脱盐率 82.45%。膜的水通量和脱盐率的主要影响因素在于皮层的结构, 支撑层主要起到机械支撑的作用, 尽管 M1 ~ M6 膜都有皮层 (见图 1), 但结构不

一样,可能会影响到膜的渗透及分离性能。铸膜液进入凝固浴时,膜表面首先发生液-液相分离,聚合物贫相将被聚合物富相包裹。当稀释剂全为 NMP 时,由于 NMP 与凝固浴水的相容性很好,贫相核将溶解在凝固浴中,界面处只有聚合物富相,之前贫相位置便形成聚合物富相之间的膜孔,此膜孔不阻碍水和盐离子的通过,因此 M1 的脱盐率很低,水通量很大;GTA 的加入加速了表层的凝胶化,形成致密皮层,并且 GTA 含量越高,膜的致密程度越大,因此,随着稀释剂中 GTA 含量的增加,膜水通量迅速下降,而脱盐率则快速增加;而当膜皮层的致密度增加到一定程度时,不再对膜的水通量及脱盐率产生太大的影响。

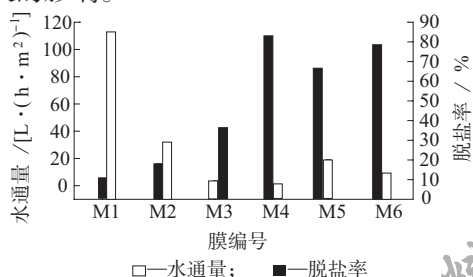


图2 不同稀释剂配比的 CDA 平板膜水通量和脱盐率

2.3 稀释剂对比对 CDA 平板膜表面润湿性影响

对于膜表面的润湿性和表面自由能,固液界面接触角的大小可作为其中一个重要的表征依据,通过对接角的研究可获得固液相互作用的许多信息,是目前获得聚合物表面结构及其变化最有效、最敏感的方法之一。接触角越低,表明膜表面与水的相互作用越强,膜表面润湿性越好,水也就越容易透过膜表面。不同 CDA 平板膜与水的接触角的测试数据如图3所示。

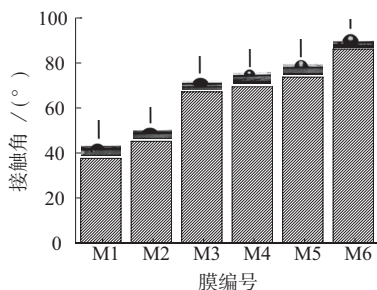


图3 不同稀释剂对比对 CDA 平板膜的水接触角的影响

由图3可见,M1至M6膜的水接触角逐渐增大,说明随着 GTA 含量的增加,所获得的膜的表面与水的相互作用逐渐减弱。考虑到膜材质没有发生改变,因此水接触角的变化也在一定程度上反映了不同膜表面粗糙度的变化^[9],即 M1 至 M6 膜的表面粗糙度逐渐减小。这与前面水通量与脱盐率测试的结果

相符,也从侧面证实了对水通量变化的分析,即 M1 膜表面存在由于聚合贫相溶解而形成的电子显微镜上无法观测到的微小孔,因而粗糙度较高。

2.4 稀释剂对比对 CDA 平板膜力学性能的影响

对于以压力为驱动力的微滤膜、超滤膜以及反渗透膜等分离膜,力学性能是限制其应用的重要性指标。图4示出不同的稀释剂对比对于 CDA 平板膜拉伸强度的影响。由图4可见,随着复合稀释剂中 GTA 含量的增加, CDA 平板膜的拉伸强度呈先增加后下降的趋势, M2 膜的拉伸强度达到最大值 4.0 MPa。CDA 平板膜的拉伸强度主要受到其断面中大孔的数目与大小的影响,因为存在大孔的位置会形成应力集中点,即膜被拉伸的过程中断裂的位置。从 SEM 照片中可知, M2 膜的大孔数目相对最少,其断面主要由连通的蜂窝孔组成,因此其力学性能最佳。而当 GTA 含量很高时 (M5, M6 膜),膜断面出现大量的指状孔,因此膜的力学性能也很差 (M5, M6 膜的拉伸强度分别为 0.73, 0.83 MPa),达不到实际应用的要求。

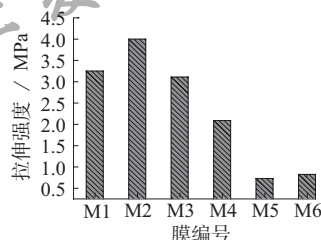


图4 不同稀释剂对比对 CDA 平板膜拉伸强度的影响

3 结论

(1) 随着稀释剂中 GTA 含量的增加,膜横断面大的指状孔数目先减少后增加,小蜂窝孔的孔径则持续增大。当 NMP : GTA=1 : 4 时膜的横断面几乎没有指状大孔,而当稀释剂中 GTA 质量分数 $\geq 80\%$ 时,膜横断面遍布指状孔。

(2) 随着稀释剂中 GTA 含量的增加,水通量先迅速减小后趋于恒定,与此同时,脱盐率先增大后趋于恒定,脱盐率最大值为 82.45% (M4 膜);膜表面的水接触角增大,意味着膜的亲水性随 GTA 含量的增加而下降;随着 GTA 含量的增加, CDA 平板膜的拉伸强度先增大后降低,主要受到膜横断面指状孔的大小以及数目的影响。

(3) CDA 质量分数为 25%, NMP/GTA 配比为 1/4 时,膜横断面的指状孔数目最少,膜横断面呈现不对称的梯度孔结构,膜的综合性能最佳,其纯水通量为 $31.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,脱盐率为 17.2%,拉伸强度为 4.0 MPa,可作为后续热处理和交联的基膜。

(下转第8页)

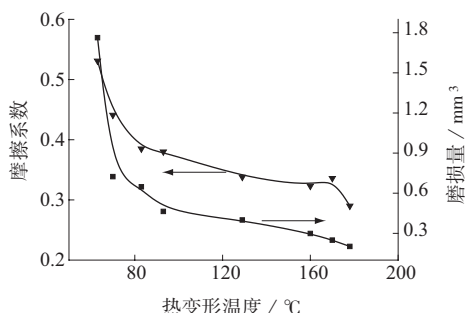


图6 PA1010 / 硅灰石复合材料摩擦系数、磨损量与热变形温度关系

3 结论

(1) 硅灰石的加入,显著降低了PA1010与钢材间的摩擦系数和磨损量,到达摩擦稳定的时间缩短。

(2) 纯PA1010主要为粘着磨损和疲劳磨损,并伴随着少量的磨粒磨损,随硅灰石的加入磨损减轻,当硅灰石的质量分数为70%时只有轻微的犁沟现象。

(3) 硅灰石含量越多,复合材料的拉伸弹性模量越大,热变形温度越高,摩擦系数和磨损量越低,复合材料的耐磨性越好。

参考文献

- [1] Brushan B, Wilcock D F. Wear behavior of polymeric compositions in dry reciprocating sliding[J]. Wear, 1982, 75(1):41-70.
- [2] Lai Shiquan, Li Tongsheng, Liu Xujun, et al. The tribological properties of PTFE filled with thermally treated nano-attapulgite[J]. Tribology International, 2006, 39(6):541-547.
- [3] 杨东亚,王月,董悦,等. 不同纳米填料增强 PPS-PTFE 共混物的摩擦磨损性能分析[J]. 功能材料, 2014, 45(6):6011-6015.
Yang Dongya, Wang Yue, Dong Yue, et al. Tribological

performances of different nanoparticles reinforced PPS-PTFE blends[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(6):6011-6015.

- [4] Ozsoy I, Ozsoy N, Unal H, et al. Evaluation of the influences of wax content on the tribological and mechanical performance of polytetrafluoroethylene-blended polyamide[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology, 2013, 227(12):1399-1405.
- [5] Pesetskii S S, Bogdanovich S P, Myshkin N K. Polymer nanocomposites with thermoplastic matrices-processing and tribology[J]. Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, 2013, 52(12):1784-1810.
- [6] Unal H, Esmer K, Mimaroglu A. Mechanical, electrical and tribological properties of graphite filled polyamide6 composite materials[J]. Journal of Polymer Engineering, 2013, 33(4):351-355.
- [7] 滕兵,王世博. 铸型尼龙端面扭动摩擦接触模型及实验验证[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(1):73-78.
Teng Bing, Wang Shibao. Friction contact model and experimental investigation of mc nylon composite under face-on-face torsion[J]. Tribology, 2014, 34(1):73-78.
- [8] 刘玉坤,牛景新,王龙,等. 硅灰石填充尼龙 1010 复合材料的制备与力学性能[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(9):47-50.
Liu Yukun, Niu Jingxin, Wang Long, et al. Preparation and characterization of nylon1010 / wollastonite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(9):47-50.
- [9] 刘玉坤,牛帅,牛景新,等. 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的热性能研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(11):93-96.
Liu Yukun, Niu Shuai, Niu Jingxin, et al. Study on thermal properties of nylon1010 / wollastonite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):93-96.

(上接第4页)

参考文献

- [1] Khulbe K C, Hamad F, Feng C, et al. Study of the surface of the water treated cellulose acetate membrane by atomic force microscopy[J]. Desalination, 2004, 161(3):259-262.
- [2] Kiran, Rana D S, Balokhra R L, et al. A thermodynamic study of 1,4-dioxane across cellulose acetate membrane under different conditions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 322:148-158.
- [3] Abedini R. A novel cellulose acetate (CA) membrane using TiO₂ nanoparticles:Preparation, characterization and permeation study[J]. Desalination, 2011, 277(1):40-45.
- [4] Edgar K J, Buchanan C M, Debenham J S, et al. Advances in cellulose ester performance and application[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(9):1605-1688.
- [5] Wibowo A C, Misra M, Park H M, et al. Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate:Mechanical, morphological, and thermal properties[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2006, 37(9):1428-1433.
- [6] Park H M, Mohanty A K, Drzal L T, et al. Effect of sequential mixing and compounding conditions on cellulose acetate / layered silicate nanocomposites[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2006, 14(1):27-35.
- [7] Ayuk J E, Mathew A P, Oksman K. The effect of plasticizer and cellulose nanowhisker content on the dispersion and properties of cellulose acetate butyrate nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(5):2723-2730.
- [8] Chou W L, Yu D G, Yang M C. Influence of coagulant temperature and on-line drawing on the mechanical properties and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers[J]. Journal of Polymer Research, 2005, 12(3):219-229.
- [9] 祝振鑫. 膜材料的亲水性、膜表面对水的湿润性和水接触角的关系[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(2):1-4.
Zhu Zhenxin. Hydrophilicity, wettability and contact angle[J]. Membrane Science and Technology, 2014, 34(2):1-4.