

紫外光接枝改性制备荷正电聚醚砜纳滤膜的研究

陈可佳 史宝利*

(东北林业大学化学化工与资源利用学院高分子膜实验室, 哈尔滨 150040)

摘 要 以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)作为接枝单体,采用紫外光接枝的方法对聚醚砜(PES)纳滤膜表面进行改性来制备荷正电纳滤膜。研究了辐照时间、单体浓度对膜分离性能的影响,得出最佳接枝反应条件是:辐照时间为 7min,单体浓度为 50%(wt,质量分数)。在压力为 0.1MPa 条件下,改性纳滤膜对 5 种染料的截留率大小顺序为:酸性铬蓝 K(98.3%)>结晶紫(95.5%)>碱性红 2(94.0%)>碱性品绿(91.5%)>酸性橙 7(89.0%),这是位阻效应与道南排斥效应共同作用的结果。

关键词 紫外光接枝,荷正电,染料,聚醚砜纳滤膜

Study on preparation of positively charged PES nanofiltration membrane by UVgrafting modification

Chen Kejia Shi Baoli

(Polymer Membrane Laboratory, College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract The surface of polyethersulfone (PES) nanofiltration membrane was modified with methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DMC) as grafting monomer by UV light. The effects of irradiation time and monomer concentration on the separation performance of membrane were studied. The optimum grafting conditions were as follows: irradiation time was 7min and the monomer concentration was 50wt%. At 0.1MPa, the rejection order of the membrane for the five dyes was acid chrome blue K(98.3%)>crystal violet(95.5%)>safranin O(94.0%)>bismarckgreen4(91.5%)>acid orange 7(89.0%), which were the results of the steric hindrance effect and Donnan exclusion effect.

Key words UV grafting, positively charging, dye, polyethersulfone nanofiltration membrane

近年来,膜分离技术因其能耗低、效率高、操作简单、对环境污染小等优点,在染料废水处理中得到广泛关注。纳滤膜分离是一种很有前途的染料废水处理技术,它的分离机理是位阻效应和道南排斥效应,而大部分的纳滤膜都带负电荷,这就限制了它们用于阳离子染料的分离^[1]。

近年来,关于荷负电纳滤膜的研究已有不少,但有关荷正电纳滤膜的研究却很少,且大多是通过传统的界面聚合方法制备^[2],该方法对工艺条件的要求比较苛刻。紫外光接枝制备荷正电纳滤膜的方法具有操作简单,反应可控等特点^[3]。Liu 等^[4]采用紫外光接枝法在聚砜超滤膜表面接枝二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)得到荷正电纳滤膜,该膜具有较好的亲水性,对二价及高价阳离子具有较高的截

留率。Deng 等^[5]以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为接枝单体,在聚砜超滤膜表面进行紫外接枝制备了高通量的荷正电纳滤膜。

聚醚砜(PES)是一种综合性能优良的聚合物膜材料,被广泛用于制备纳滤膜、超滤膜、微滤膜和反渗透膜^[6]。同时,聚醚砜具有光敏性,在无光引发剂或光敏剂的条件下,经紫外光照射会在聚合物膜表面产生自由基。在乙烯基单体存在条件下,自由基接枝反应就能在聚合物膜表面和膜表面微孔内进行,从而形成聚合物链^[7]。甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为有机阳离子单体,且单体中含有双键可与紫外光照后的聚醚砜膜进行聚合反应。本研究以聚醚砜纳滤膜为基膜,以 DMC 为接枝单体,采用紫外光接枝的方法制备荷正电纳滤膜。选择阴

作者简介:陈可佳(1994-),女,硕士,主要研究方向为纳滤膜的制备和应用。

联系人:史宝利(1975-),男,博士,教授,主要从事高分子分离膜的研究。

离子和阳离子 2 种染料水溶液来测试膜的分离性能。阴阳离子型染料的界定是根据染料物质中助色基团电离后所带的电荷来决定的,通常助色基团电离后所带基团的部分带正电荷的染色剂为阳离子型染色剂,反之为阴离子型染料^[8]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚醚砜(PES)、聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP),德国巴斯夫公司;N,N'-二甲基乙酰胺(DMAC)、氯化钾(KCl),均为分析纯,天津科密欧化学试剂公司;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC,75%),阿拉丁试剂公司;酸性铬蓝 k、结晶紫、碱性红 2、碱性品绿、酸性橙 7,天津光复化学试剂公司。

刮膜机,实验室自制;紫外灯(ZW10S15W-Z331 型,500W),沈阳普力德商贸有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;Zeta 电位测定仪,实验室自制;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,721G 型),上海仪电分析仪器有限公司;水接触角测试仪(DSA100 型),德国 KRUSS 公司;全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR,Spectrum 400 型),美国 Perkin Elmer 公司;蠕动泵(BT100-02 型),保定齐力恒流泵有限公司。

1.2 聚醚砜纳滤膜的制备

接枝用的底膜为实验室自制,把聚醚砜溶于 DMAC 配制成一定浓度的铸膜液,加入 5%(wt,质量分数,下同)的 PVP(K30)作为添加剂(致孔剂),采用刮膜机(实验室自制)制备聚醚砜膜,制备的膜对 PEG-1000 的截留率为 78%,是纳滤膜^[9],制备的膜放在去离子水中保存待用。

1.3 紫外光接枝

接枝液的配制:以 DMC 为接枝单体,水为溶剂配制不同浓度的单体溶液。

紫外接枝:将 0.15mm 厚的聚醚砜底膜裁成 10cm×10cm 的正方形,固定于玻璃板上,然后将其安装在紫外灯(ZW10S15W-Z331 型,500W,沈阳普力德商贸有限公司)的底部,该紫外灯能在膜表面产生约 5.0mW/cm² 的辐射强度。灯与纳滤膜之间的距离约 20cm。将 10mL 接枝溶液均匀倒在底膜上。反应结束后,将接枝膜用去离子水进行反复清洗,尽可能除去未反应的单体及残留的均聚物。

实验过程中改变接枝单体浓度和接枝时间。首先固定单体浓度为 50%(wt,质量分数,下同),改变接枝时间在 1min 至 15min 之间间隔变化,接枝时

间分别为:1min、3min、5min、7min、9min、10min、15min。然后在最佳接枝时间条件下改变接枝单体浓度,单体的质量浓度分别为:10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、75%。

1.4 样品的测试

1.4.1 膜分离性能测试

以 5 种染料作为测试物质进行通量和截留率的测试。采用自制过滤设备,以错流过滤方式进行操作。测试膜片的面积为 7.065cm²,模拟染料溶液的浓度为 10mg/L。首先,在压力为 0.3MPa 条件下对纳滤膜进行预压处理,预压时间 20min。之后调整测试压力为 0.1MPa 进行测试。每种样品平行测定 3 次取平均值。根据公式(1)和公式(2)分别计算出通量(J)和截留率值(R)。

$$J = \frac{V}{S\Delta T} \quad (1)$$

式中, J 为渗透通量,L/(m²·h); V 为渗透液的体积,L; S 为膜的有效面积,m²; ΔT 为渗透时间,h。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 为截留率,%; C_p 为渗透液的浓度,mg/L; C_f 为原液的浓度,mg/L。

1.4.2 ATR-FTIR 测试

采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)将膜烘干,采用全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR,Spectrum 400 型,美国 Perkin Elmer 公司)对膜进行测试,测量范围 4000~500cm⁻¹,分辨率 4cm⁻¹。

1.4.3 接触角测试

将干燥后的膜片剪成 5cm×1cm×0.15mm 的长条,水平固定于样品台上,用注射器吸取 5L 的蒸馏水,滴在待测试的膜片上,每种膜片在不同位置重复测定 5 次,取平均值。

1.4.4 Zeta 电位测定

Zeta 电位的测定是以 KCl 溶液作为测量电解质,采用流动电位法在 Zeta 电位测定仪(实验室自制)上测定膜表面的 Zeta 电位。分别改变 KCl 溶液的浓度为 1mmol/L、2mmol/L、3mmol/L、4mmol/L 和 5mmol/L,采用蠕动泵(BT100-02 型,保定齐力恒流泵有限公司)为动力装置将 KCl 溶液输送到膜片测试池内,运行 30min 后记录膜片两端的电位差(ΔU)。根据 Helmholtz-Smoluchowski 公式计算膜片表面的 Zeta 电位(ζ),见式(3)。

$$\zeta = \frac{\Delta U}{\Delta P} \frac{\kappa \times \eta}{\epsilon} \quad (3)$$

式中, κ 为溶液的电导率, S/s; η 为溶液的黏度, Pa/s; ΔP 为溶液在膜的进口与出口的压力差, Pa; ε 为溶液的介电常数。

计算得到膜片在不同浓度 KCl 溶液条件下的 Zeta 值, 并对 KCl 浓度作图。

2 结果与讨论

2.1 ATR-FTIR 分析

样品膜的 ATR-FTIR 谱图见图 1。从图可以看出, 改性后的纳滤膜在 $3200 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ 、 948cm^{-1} 和 1730cm^{-1} 处具有吸收峰, 其中在 $3200 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ 之间较宽的吸收峰为单体中 NH_4^+ 基团的特征吸收峰, 948cm^{-1} 是单体中 C—N 基团的特征吸收峰, 1730cm^{-1} 是单体中羰基的特征吸收峰。以上结果表明接枝单体已成功接枝到聚醚砜纳滤膜的表面。

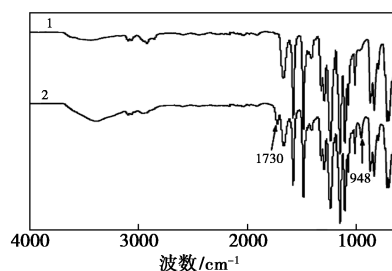


图 1 样品膜的 ATR-FTIR 谱图

[(1)未改性膜;(2)改性膜]

2.2 接枝反应机理分析

聚醚砜与 DMC 紫外接枝反应机理图见图 2。从图可以看出, 聚醚砜为光敏性化合物, 通过紫外光照射后, 聚醚砜中的砜基与苯环之间的化学键断裂, 形成的自由基与单体中的双键进行反应, 其中的季铵盐基团通过聚合反应接枝到纳滤膜表面, 形成了荷正电的纳滤膜。

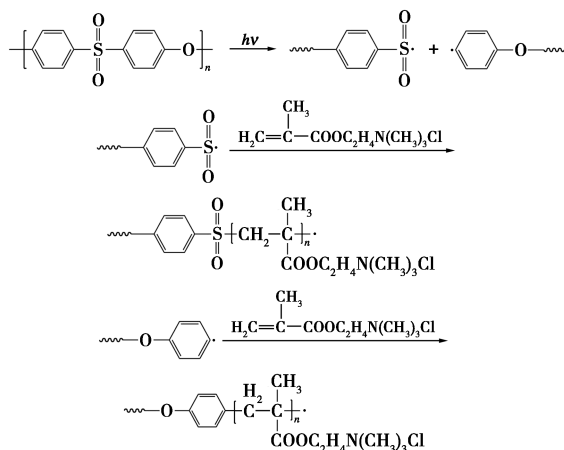


图 2 聚醚砜与 DMC 紫外接枝反应机理图

2.3 接触角分析

样品膜的接触角图见图 3。从图 3(b) 可以看出, 改性后的纳滤膜的接触角要小于未改性的膜[见图 3(a)], 未改性的聚醚砜纳滤膜接触角为 68.5° , 改性膜的接触角为 61.6° , 表明改性后的纳滤膜亲水性更好。

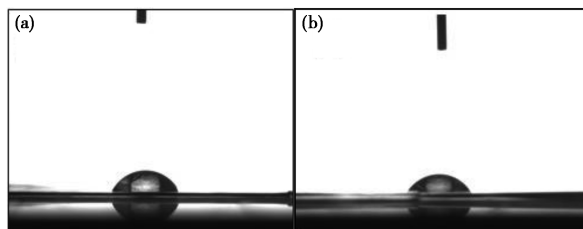


图 3 样品膜的接触角图

[(a)未改性膜;(b)改性膜]

2.4 Zeta 电位分析

样品膜表面的 Zeta 电位值图见图 4。从图可以看出, 未改性的聚醚砜纳滤膜表面 Zeta 电位值为 -70.76mV , 膜带负电荷; 改性后膜表面的 Zeta 电位值为 61.12mV , 膜带正电, 表明改性后制备出了荷正电纳滤膜。

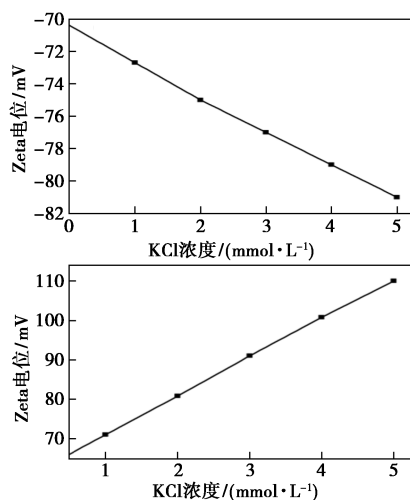


图 4 样品膜表面的 Zeta 电位值图

[(a)未改性膜;(b)改性膜]

2.5 分离性能分析

以酸性铬兰 K 和结晶紫作为测试染料, 研究紫外辐照时间对膜分离性能的影响, 见图 5。从图可以看出, 随着紫外辐照时间不断增加, 纳滤膜对 2 种染料的通量逐渐减小, 而截留率逐渐增加, 在接枝时间小于 7 min 条件下, 通量下降很快, 纳滤膜对酸性铬兰 K 的通量从 $68.3\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 减少至 $25.2\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 而截留率从 30.0% 增加至 98.3%; 纳滤膜对结晶紫的通量从 $70.0\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 减少至 $35.0\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 截

留率从 23.0% 增加至 95.5%；在反应 7 min 之后，纳滤膜的通量和截留率趋于稳定。

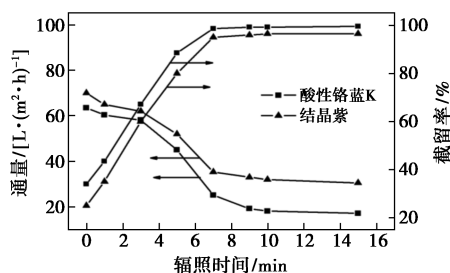


图 5 辐照时间对纳滤膜性能的影响

以酸性铬蓝 K 和结晶紫作为测试染料，研究单体浓度对膜分离性能的影响，见图 6。从图可以看出，随着接枝单体浓度的不断增加，纳滤膜对 2 种染料的通量逐渐减小，而截留率逐渐增加，在单体浓度小于 50% 条件下，纳滤膜对酸性铬蓝 K 的通量从 63.5 L/(m²·h) 减少至 25.2 L/(m²·h)，截留率从 30.0% 增加至 98.3%，对结晶紫的通量从 70.0 L/(m²·h) 减少至 35.0 L/(m²·h)，截留率从 25.0% 增加至 95.0%，单体浓度大于 50% 以后，纳滤膜的通量和截留率趋于稳定。

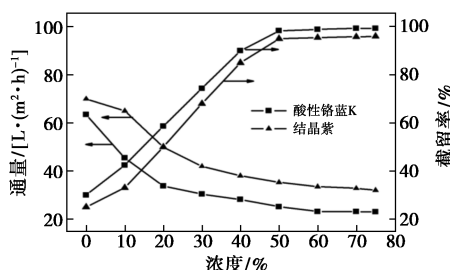


图 6 接枝单体浓度对纳滤膜性能的影响

综上所述，选择 7 min 为接枝改性纳滤膜的最佳时间，接枝单体浓度 50% 为最佳接枝单体浓度。

在辐照时间为 7 min，单体浓度为 50%，压力为 0.1 MPa 条件下，改性纳滤膜对 5 种染料的分性能图见图 7。从图可以看出，在辐照时间为 7 min，单体浓度为 50%，压力为 0.1 MPa 条件下，改性纳滤膜对 5 种染料的截留率大小顺序为：酸性铬蓝 K (98.3%) > 结晶紫 (95.5%) > 碱性红 2 (94.0%) > 碱性品绿 (91.5%) > 酸性橙 7 (89.0%)，这是位阻效应与道南排斥效应共同作用的结果，由于位阻效应的作用，相对分子质量大的染料截留率相对较高，在染料的相对分子质量相近时，由于道南排斥效应，荷正电纳滤膜对阳离子染料的截留率高于阴离子染料的截留率^[10]。这说明荷正电聚醚砜纳滤膜对阳离子染料的分离效果更好。

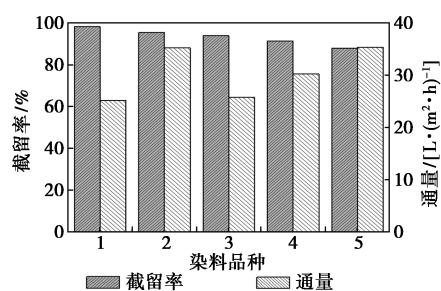


图 7 改性纳滤膜对 5 种染料的分性能图

[(1)酸性铬蓝 K；(2)结晶紫；(3)碱性红 2；(4)碱性品绿；(5)酸性橙 7]

将本研究改性后的聚醚砜纳滤膜与有关参考文献制得的膜对染料的分性能进行了比较，见表 1。从表 1 可知，本研究改性后的聚醚砜纳滤膜对碱性品绿、结晶紫、酸性铬蓝 K 的截留率分别为 91.5%、95.5%、98.3%，分离性能要优于其他 2 种参考文献报道的膜。

表 1 自制膜和其他文献报道的膜分离性能对比

膜名称	染料名称	分子量	截留率/%
PES 膜(自制)	碱性品绿	329	91.5
	结晶紫	408	95.5
	酸性铬蓝 K	586	98.3
Cu(TPA)@GO/PES 膜 ^[11]	刚果红	696	>80.0
	甲基橙	327	>50.0
sPPSU 膜 ^[12]	活性蓝 19	627	82.0
	活性黑 5	992	84.0
	活性黄 81	1632	86.0

3 结论

以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为接枝单体，采用紫外光接枝的方法对聚醚砜纳滤膜进行改性，制备出了荷正电纳滤膜。通过改变接枝反应条件得出结论，随着辐照时间和单体浓度的增加，改性纳滤膜对酸性铬蓝 K、结晶紫、碱性红 2、酸性橙 7、碱性品绿 5 种染料的通量逐渐减小，截留率逐渐增加，在辐照时间为 7 min，单体浓度为 50%，压力为 0.1 MPa 条件下，改性纳滤膜对 5 种染料的截留率从大至小顺序为：酸性铬蓝 K (98.3%) > 结晶紫 (95.5%) > 碱性红 2 (94%) > 碱性品绿 (91.5%) > 酸性橙 7 (89%)，改性后的纳滤膜表面带正电荷，阳离子染料分子带正电荷，由于道南排斥效应，改性后的纳滤膜对阳离子染料的分离效果更好，且都达到 90% 以上。

(下转第 101 页)