

荷电高聚物纳滤膜

尹秀丽* 于俊林 丁桂荣

(天津纺织工学院材料科学系, 天津, 300160)

提 要 本文对荷电聚合物纳滤膜的制备、性能及应用进行了全面的介绍和评述, 反映了近年来荷电聚合物纳滤膜研究的最新进展和动向。

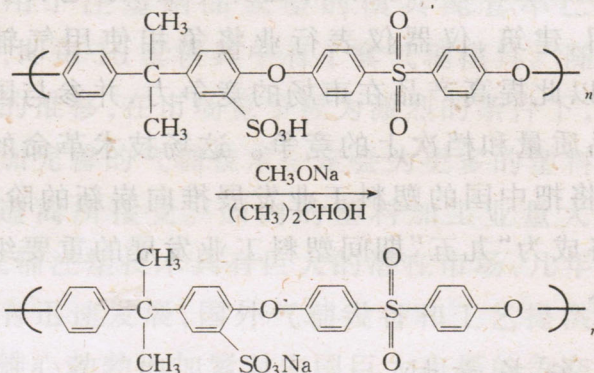
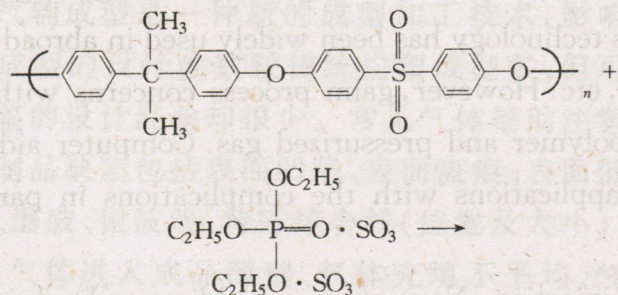
关键词 荷电聚合物, 纳滤膜, 分离

用荷电高聚物制成的分离膜在透水、抗污染及选择透过性等方面具有中性膜所不具备的优势, 现在已成为分离膜中备受关注的的一大类^[1~3]。荷电纳滤膜(Nanofiltration Membrane)是近几年发展起来的又一新型滤膜^[4,5], 分离特性介于荷电反渗透和荷电超滤之间, 能截留有机小分子而使大部分无机盐通过, 能分离分子量差异很小的同类氨基酸和同类蛋白质, 操作压力低, 在食品工业、生物化工及水处理等许多方面都具有很广阔的应用前景。本文对这一领域的研究进行较全面的评述。

1 荷电纳滤膜的制备

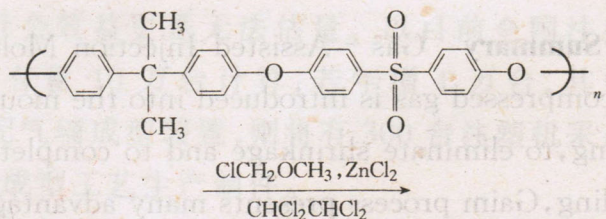
1.1 荷电聚砜纳滤膜

1.1.1 负电荷膜 在聚砜中引入负电荷基团, 可制得负电荷聚砜纳滤膜。这样制得的膜基本上能保持聚砜膜原有的物化特性。Jitsuhara^[6]等用无水硫酸和磷酸三乙酯(2:1)的络合物作为磺化剂制得酸型磺化聚砜, 再用醇钠将其转变为钠型负电荷磺化聚砜, 其反应如下:



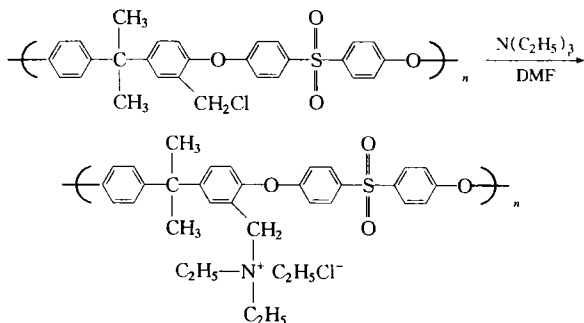
将上述负电荷聚砜溶于 NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中, 用硝酸锂为溶胀剂, 刮成膜后, 放入 4℃ 的水中凝胶化。这种膜可分离分子量在 1000 以下的同系氨基酸(如异白氨酸和天门冬氨酸)及分子量为 1 万左右同系蛋白质(如细胞色素 C 和肌红蛋白)。

1.1.2 正电荷膜 阿部重光^[7]等用氯甲醚和二氯化锌为催化剂、三乙胺为季铵化试剂, 制备了含有正电荷的季铵化聚砜:



尹秀丽 女, 42 岁, 副教授。1981 年研究生毕业于大连理工大学化工系, 获工学硕士学位。1981 年到天津纺织工学院从事教学、科研工作。曾完成纤维改性项目 3 项, 1986~1987 年在英国曼彻斯特物理理工学院从事聚酯纤维结构和性能方面的研究。1992 年至今从事中空纤维分离膜的研究, 共发表论文 20 余篇。

* 通讯联系人



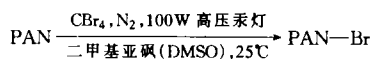
用 DMF(二甲基甲酰胺)为溶剂、硝酸锂为溶胀剂制得铸膜液,刮成膜后,在冰水中凝胶化。

1.2 荷电聚丙烯腈膜

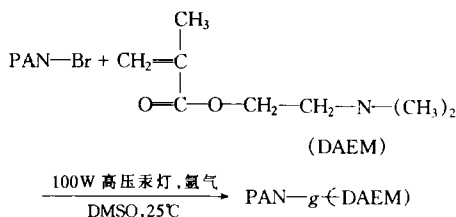
聚丙烯腈(PAN)可用相转换法制备不对称膜,由于表面活性层的多孔性,因而适宜于制造较大孔的超滤膜,但利用光化学接枝法制得的荷电型聚丙烯腈可用于制备较小孔的超滤膜即纳滤膜^[8-10]。

1.2.1 正荷电膜 接枝聚丙烯腈正荷电膜的制备要比荷电聚砜膜复杂。首先制备接枝非荷电聚丙烯腈,将其制成膜后进行季铵化。制备过程及反应如下:

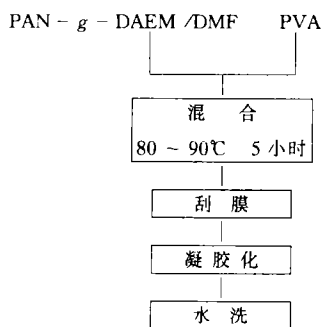
(1) 聚丙烯腈(PAN)溴化



(2) 接枝



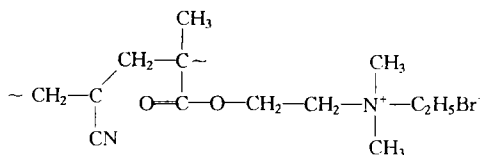
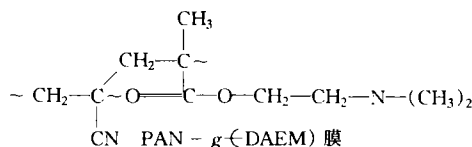
(3) 制膜



PVA 为聚乙烯醇,聚合度 300,皂化度 58mol%

水洗过程主要是为了去除 PVA。

(4) 季铵化



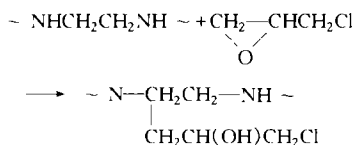
1.2.2 负荷电膜 负荷电聚丙烯腈膜的制备要比正荷电膜简单。用正荷电膜制备方法中同样的方法制取溴化聚丙烯腈,然后使这种干聚合物用与上述相同的方法接枝上苯乙烯磺酸钠盐。再用通常的相转换法制成负荷电膜。

1.3 聚偏氟乙烯(PVDF)荷电纳滤膜

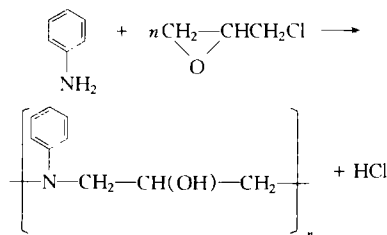
鲁学仁^[11]等用 PVDF 作基膜制备了荷正电性的复合滤膜。先合成正离子型水溶性聚电解质,用含浸法在基膜上涂覆,并热转化成极薄的膜。这种膜截留分子量小于 1000,抗污染能力很强。制备过程如下:

用无纺布作为增强材料,PVDF 为膜材料,采用相转换法刮成 PVDF 基膜;

用胺与环氧化物合成正电性高聚物:



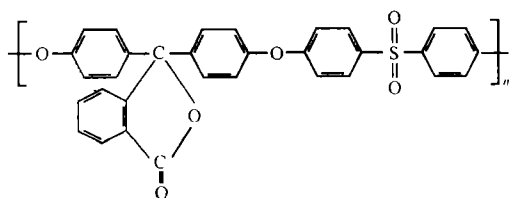
或



将基膜浸泡到荷电剂的水溶液中共 5min 后,将含浸后的水溶性聚电解质在约 100℃ 的温度下转化成热固性复合层。

1.4 荷电聚芳醚砜纳滤膜

聚芳醚砜(PES)是一种新型、耐热性能优良的膜材料。带有酚酞侧链的聚醚砜(PES-C)是由酚酞和二氯甲苯砜经缩聚反应制得的,具有如下化学结构:

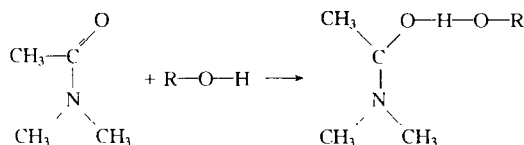


这种聚合物有良好的热稳定性,且由于在大分子链中引入丁酞侧基,改善了聚合物的亲水性,因而更适合用来制备纳滤膜。PES-C制备荷电膜的方法与用聚砜制备荷电膜的方法基本相同,而且 PES-C 更易反应^[12]。可在氮气保护下用浓硫酸直接磺化制备磺化聚合物,然后用相转换法制膜。正荷电膜的制备同正荷电聚砜膜,这里不再赘述。

1.5 制膜工艺对荷电膜成孔规律的影响

一般来说,制备分离膜的铸膜液由聚合物、溶剂和添加剂组成。当选定膜材料和溶剂后,添加剂是影响膜形态结构的最重要因素,因此,膜的成孔规律如孔径大小、孔径分布等都由添加剂的种类及添加量来控制。对于荷电膜来说,成孔规律要比非荷电分离膜更为复杂。因为对于一定的膜材料,由于聚合物所含荷电基团的多少、种类的不同,也必将大大地影响膜的成孔特性。杨少华^[13]等研究了磺化度对 PES-C 膜的成孔规律的影响,发现在一定范围内,磺化度对于膜的孔径有较大的影响。如欲制备截留分子量较大的膜,可选择磺化度为 0.1~0.15;制备截留分子量较小的膜,磺化度以大于 0.15 为宜。当磺化度一定时,膜的孔径及孔径分布的控制和非荷电膜基本相同。随铸膜液中聚合物含量的增加,纯水通量较大幅度下降,截留率增加,这说明孔隙率减小,孔径减小,且孔径分布变窄。其他如凝胶浴的组成、温度等都对膜结构有一定的影响,规律同一般聚砜膜。

添加剂对聚砜系列荷电膜孔径及孔径分布的影响可用铸膜液中聚合物聚集程度的机理来解释^[14]。这一机理指出,由于氢键的作用,铸膜液中添加剂和溶剂形成了配位分子。当以二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂,用带有羟基的有机物为添加剂时,形成如下结构的络合物:



由于 DMAC 与添加剂的相互作用强于聚合物和 DMAC 及聚合物与添加剂间的作用,添加剂将夺走聚合物周围的溶剂分子,因此铸膜液中聚合物的超分子结构必然增加,即形成大的聚集体。这种大聚集体的形成,有利于增加膜的平均孔尺寸及水通量,但膜表面的孔密度变化不大,由此可见,随添加剂分子中羟基数目的增加,膜的孔径将增加。而一切可减小铸膜液中聚合物超分子结构的因素,将导致膜孔径减小。根据这一机理,可通过选择适当的添加剂来较方便地调节孔径。

1.6 荷电膜的电性能与孔径的关系

较之其他因素,如前已述及的制膜工艺对孔径的影响而论,荷电膜的电性能与孔径及其他膜形态结构的关系研究较少。夏冰等初步探讨了 SPES-C 荷电膜的电性能和膜孔径间的关系,发现随磺化度增高,SPES-C 膜的膜电位增加,电压渗系数的负值亦愈大,即孔径越小的膜,膜电位的绝对值越大,反之亦然。杨少华等的研究也得出了相似的结果。总之,有关荷电膜电性能与膜形态结构及孔径的关系还有待于进一步的深入研究。

2 纳滤膜的性能及应用

2.1 分离氨基酸

一般认为纳滤与超滤一样属于筛孔分离过程,只不过纳滤膜的孔径较之超滤膜的孔径要小,因此有许多文献报道也称纳滤为小孔超滤。筛孔分离主要靠静压差为推动力,被分离物中

比膜孔小的物质透过膜,比膜孔大的物质被截留。膜的分离作用主要来自膜具有一定大小和形状的孔,而膜的化学性质对分离性能影响不大。用这种筛分机理进行分离,被分离物需要有较大的分子量差异(至少有一个数量级的差别),对于分子量处于同数量级或分子大小相近的体系则很难进行分离。但对于荷电膜来说,情况就完全不同了,由于同电荷相斥的原理,如果被分离物带有与膜电荷同性的电荷,即使分子比膜孔小,也不能通过,如果被分离物处于非电荷状态,则可以通过膜,由此可将大小相近的电荷分子与非电荷分子分开。

Kimura^[15]等用钠型负电荷聚砷膜进行了分离氨基酸的研究。图1所示为分离谷氨酸钠盐的实验结果。纵轴为截留率,横轴为分离体系的pH值。由图2可见,随pH值变化,分离效果差别非常大。当pH值在2~4范围时,膜对非电荷状态的谷氨酸钠盐截留率很低(膜孔径大于谷氨酸分子,图中的实心点为截留率的

酸钠和异白氨酸混合物的结果。纵轴为截留率,横轴为通量的倒数。由图2可见,带有负电荷的天门冬氨酸被截留,非电荷状态的异白氨酸则能透过,从而使两者得以分离。

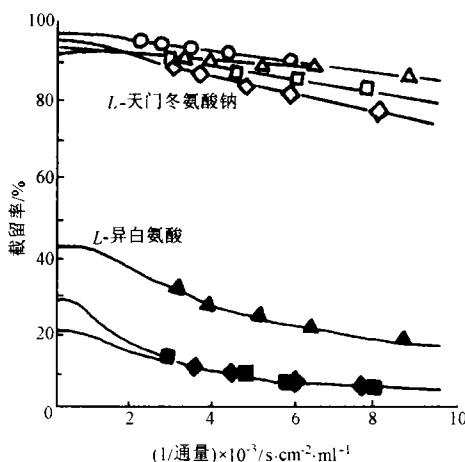


图2 负电荷膜分离氨基酸混合物结果
浓度(mmol): 天门冬氨酸○ 1.89; △ 2.34; □ 1.90; ◇ 1.89
异白氨酸▲ 2.46; ■ 8.14; ◆ 22.06

伊达正纯^[16]等对正电荷聚砷膜的性能进行了评价。得出的结果是,用这种膜分离氨基酸时,膜具有不按氨基酸分子大小进行分离的特性。而且pH值对正电荷膜截留赖氨酸的影响,得出与图1同样的赖氨酸解离曲线。当pH值在7以下时,赖氨酸以正电荷状态存在,由于膜正电荷的排斥作用,得到较高的截留率。

2.2 分离蛋白质

如同分离氨基酸一样,也可用荷电膜分离蛋白质。但为使非荷电状态的蛋白质能透过,膜孔径要比分离氨基酸的膜孔径大许多。这样的膜制做比较困难。

中尾^[17]等人用正、负电荷聚砷膜进行了分离蛋白质的实验。用负电荷膜的实验结果如图3所示。上图的纵轴为截留率,下图的纵轴为通量。细胞色素C(分子量12400,等电点pH值为9.0)在等电点处于非荷电状态,因此不能被截留,而肌红蛋白(分子量17500,等电点pH值为7.0),当pH值为9.0时,处于负电荷状

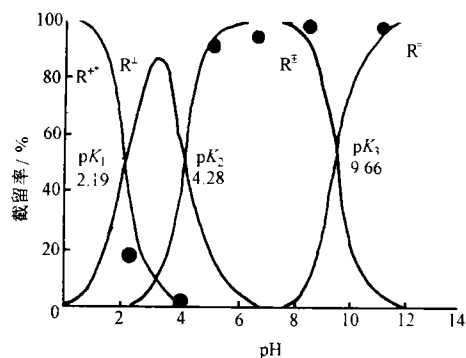


图1 pH值对负电荷膜截留谷氨酸钠的影响
 R^+ 、 R^- 、 R^0 ——分别为谷氨酸钠在不同pH条件下存在的离子状态;
 pK_1 、 pK_2 、 pK_3 ——谷氨酸钠3种不同离子解离常数的负对数值

实验值)。随着溶液pH值增加,溶液成为负电荷状态,由于同电荷相斥,截留率增大。当pH值为7以上时,由于谷氨酸钠盐100%解离,使截留率接近100%。

图2所示为用负电荷聚砷膜分离天门冬氨酸

态,由于膜负电荷的排斥作用而被截留,从而达到分离之目的。

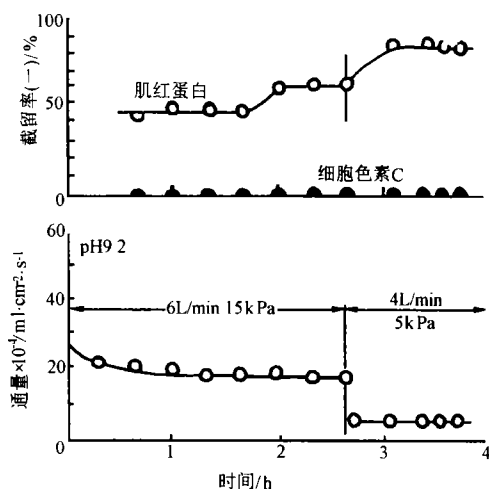


图 3 磺化聚醚负电荷膜分离蛋白质实验结果
上图中:纵座标的(—)表示对负离子的截留率

另外,三山等用正、负电荷聚丙烯腈膜对蛋白质进行了分离。结果表明,这种膜可将白蛋白和球蛋白分离开,但存在着严重的吸附作用。

总之,用荷电膜分离蛋白质较之分离氨基酸要困难得多,这主要是由于膜对蛋白质的吸附作用,结果使膜孔不断变小,甚至堵塞。因此急需解决的问题是选用对蛋白质吸附轻的膜材料。

2.3 对染料及无机盐的分离

夏冰等考察了带有酚酞侧链的磺化聚醚磺(SPES - C)负电荷膜对不同分子量及不同电荷数的水溶性染料的分离性能。结果列于表 1。

表 1 SPES - C 纳滤膜对系列染料的截留率

截留染料	分子量	电荷数目	截留率/%
酚酞(稀碱溶液)	318	1 个负电荷	85.8
甲酚红(稀碱溶液)	385	1 个负电荷	98.9
苯偶氮变色酸	570	3 个负电荷	99.3
苯偶氮变色酚	570	3 个负电荷	85.0
溴酚蓝	670	1 个负电荷	91.0
达旦黄	695	2 个负电荷	98.0
甲酚红	385	1 个负电荷	88.4
甲基紫	380	不荷电	全吸附
铬黑厂	460	1 个负电荷	92.5
苯偶变色酸	570	3 个负电荷	97.0

由于荷负电的膜与荷负电的染料分子之间有静电排斥作用,所以染料分子带负电荷的愈多,静电斥力愈强,在分子量相近的情况下其截留率愈高,膜亦有较好的抗污染性能。不带电荷的染料分子与膜之间没有这种静电排斥作用,所以膜易于被吸附污染,截留效果差。

SPES - C 纳滤膜对无机盐的脱除顺序为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl}$ 。造成这一顺序的原因一方面是膜对与固定解离基同电荷的高价阳离子有高的分离率;另一方面是多价阳离子因与固定解离基的结合力强使膜表面电荷减少,从而使脱除率下降。

2.4 处理阴极电泳漆

鲁学仁等用管状 PVDF 基膜和 PVDF 荷电膜进行了处理阴极电泳漆的实验(图 4)。结

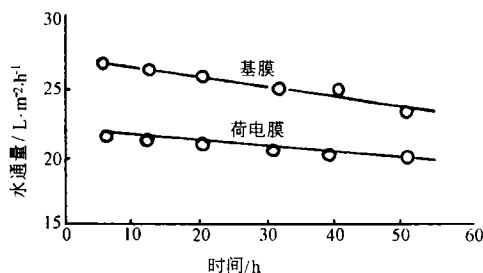


图 4 处理阴极电泳漆考察试验

果表明,PVDF 基膜与荷电膜对漆液固体成分截留率均大于 95%,但基膜运行 1 周水通量约下降 8%,而荷电膜仅下降约 4%。因此 PVDF 荷电膜对处理正电性物料具有较强的抗污染能力。

3 结束语

荷电纳滤膜是近年来国外发展起来的滤膜系列。我国在这方面的研究刚刚起步,但作为一种新兴的滤膜,有着很广阔的开发和应用前景,其独特的分离性能有着很大的研究和应用价值。由于这类滤膜的研究还很不全面,因此有关这种滤膜的研制、性能测试、开发利用等都需要长期进行。

4 参考文献

- 1 Friedrich C, Driancourt A, Noel C. J Membrane Sci, 1981, 36: 39
- 2 小山清, 西村正人. 膜, 1980, 5: 189
- 3 Jitsuhara I, Kimura S. J Chem Eng Japan, 1983, 16(5): 394
- 4 Simpson A E, et al. Desalination, 1987, 64: 305
- 5 Cadotte J, Forester R, Kin M. 悉尼国际膜会议论文集 B7. 1988
- 6 Jitsuhara I, Kimura S. J Chem Eng Japan, 1983, 16: 389
- 7 阿部重光, 伊达正纯, 川喜田哲哉. 日本公开特许公报. 1987
- 8 Miyama H, Fujii N, Kuwano A, Nagaoka S, Mori Y, Noishiki Y. J Biomed Mater Res, 1986, 20: 895
- 9 Miyama H, Tanaka K, Nosaka Y, Fujii N, Tanzawa H, Nagaoka S. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 925
- 10 Miyama H, Yoshida H, Nosaka Y, Tanzawa H. Makromol Chem, Rapid Commun, 1988, 9: 57
- 11 鲁学仁, 高从阶等. 膜科学与科技, 1994, 14(2): 22
- 12 夏冰, 董声华等. 水处理技术, 1992, 18(2): 75
- 13 杨少华, 董声华等. 水处理技术, 1993, 19(2): 138
- 14 Hou Taiping, Dong Shenghua, Zheng Lingying. Water Treatment, 1991, 6: 51
- 15 Kimura S, Tamano A. Membranes and Membrane Processes. New York: Plenum Press, 1986. 191
- 16 伊达正纯, 阿部重光, 川喜田哲哉. 第 8 回日本膜学会年会讲演要旨集. 1986, 24A01: 45
- 17 Nakao S, Hosada. Desalination, 1988, 70: 191

Charged Polymer Nanofiltration Membranes

Yin Xiuli, Yu Junlin, Ding Guirong

(Department of Materials Science, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin, 300160)

Summary The preparation properties and application of charged polymer nanofiltration membrane have been reviewed. The article laide mphasis on overviewing the new research achievements on this field anddeals with 20 references.

Key words Charged Polymer, Nanofiltration membranes, Separation

(上接第 219 页)

Recent Progress in Emulsion Polymerization

Wang Qun, Fu Shoukuan, Yu Tongyin

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

Summary Emulsion polymerization technical progress advanced in recent years, e. g. soapless polymerization, miniemulsion polymerization, microemulsion polymerization, dispersion polymerization etc. is reviewed. Both preparation method and theoretical background are introduced. Currently hot points, such as composit latexes mono - dispersed polymeric microspheres and surface functionalized lafex particles, both preparation method and application are summarized.

Key words Kinetics of emulsion polymerization, Soapless emulsion polymerization, Microemulsion polymerization, Miniemulsion polymerization, Latex microspheres