

18-冠-6/KOH络合体系催化制备高通量聚酰胺反渗透膜

黄海¹, 李明², 张林¹, 侯立安^{1,2}

1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310027

2. 第二炮兵工程大学3系, 西安 710025

摘要 反渗透膜技术是一种重要的纯水供应技术, 制备高通量反渗透膜成为研究热点。采用冠醚(18-crown-6)与KOH的络合性缚酸剂催化界面聚合反应制备聚酰胺反渗透膜, 利用18-crown-6能与缚酸剂无机碱(KOH)形成络合物, 加速KOH从水相到有机相的扩散, 可以促进聚合反应的进行。通过此方法制备得到了厚度更薄、表面适度水解的分离膜, 明显提高了膜的水通量。通过扫描电子显微镜和X射线光电子能谱技术显示, 冠醚的添加可以有效抑制KOH导致的聚合单体的水解, 保证膜具有合理的离子选择性, 解决了使用纯KOH做缚酸剂时会明显降低膜分离性能的问题, 对NaCl的截留率保持在90%以上, 使用Cs⁺作为截留离子发现, 该膜对Cs⁺同样具有良好的截留能力, 说明缚酸剂对反渗透膜分离性能的改变基本不受电解质类型的影响。

关键词 反渗透; 聚酰胺; 复合膜; 界面聚合; 缚酸剂; 冠醚

中图分类号 TQ051.8*93

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.006

Preparation of polyamide reverse osmosis membrane by using 18-crown-6/KOH complex catalyst

HUANG Hai¹, LI Ming², ZHANG Lin¹, HOU Li'an^{1,2}

1. College of Chemical & Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2. Xi'an High-Tech Institute, Xi'an 710025, China

Abstract The reverse osmosis membrane technology plays an important role in the supply of pure water. The high water production is always desirable. In this study, a new acid acceptor consisting of the crown ether (18-crown-6)/KOH is used to catalyze the interfacial polymerization reaction for the polyamide reverse osmosis membrane fabrication to increase the membrane flux. The 18-crown-6 and the KOH will form a complex compound, to help the diffusion of the KOH from the aqueous phase to the organic phase, so that the KOH can work more efficiently to catalyze the polymerization. Meanwhile, the 18-crown-6 can effectively inhibit the excess hydrolysis of the TMC from the KOH, preventing a significant deterioration in the ion rejection of the membrane. To verify the above reasoning, the SEM and XPS characterizations are used to show that the membrane has a thin and properly hydrolyzed surface morphology. The membrane performance test shows that the application of the (18-crown-6)/KOH as the acid acceptor can promote the membrane flux better (up to 72% increase) as compared with using only the KOH (38% increase). Moreover, the use of the (18-crown-6)/KOH can help the membrane to maintain a reasonable NaCl rejection of above 90%. That solves the problem of rejection deterioration when only the KOH is used as the acid acceptor with a rejection of below 60%. Although Cs⁺ has a smaller hydraulic radius than that of Na⁺, this kind of membrane also enjoys a similarly excellent separation behavior with respect to CsNO₃. That means that the (18-crown-6)/KOH catalyst composition is effective and applicable in future.

Keywords reverse osmosis; polyamide; composite membrane; interfacial polymerization; acid acceptor; crown ether

收稿日期: 2015-05-13; 修回日期: 2015-06-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51238006); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20130101110064)

作者简介: 黄海, 博士研究生, 研究方向为高性能耐氯反渗透膜设计与制备, 电子信箱: 11228007@zju.edu.cn; 张林(通信作者), 教授, 研究方向为膜科学与技术, 电子信箱: linzhang@zju.edu.cn

引用格式: 黄海, 李明, 张林, 等. 18-冠-6/KOH络合体系催化制备高通量聚酰胺反渗透膜[J]. 科技导报, 2015, 33(14): 36-40.

当今世界淡水资源危机与水环境污染问题日益凸显,反渗透和纳滤膜水处理技术凭借其能耗低,处理效率高,出水水质好等优点,已成为重要的水处理手段^[1]。其中聚酰胺型复合分离膜因其极薄(100~200 nm)的有效分离层,明显低于以往醋酸纤维素分离膜(微米级厚度)的操作压力,成为目前主要的反渗透与纳滤膜材料。

为充分挖掘聚酰胺膜的产水潜能,人们曾使用化学药剂浸渍后处理的方法^[2-3]来提高膜的渗透性,但效果有限,目前最有效的途径仍是从膜的界面聚合反应(富含水相的微孔底膜表面与含多元酰氯单体的烷烃类油相接触,水相中多元胺扩散到油相后与酰氯发生酰胺化反应,在两相界面迅速形成致密的分离膜)过程入手,在聚合反应相中引入添加剂以提高聚合反应速率,形成厚度更薄,阻力更小的分离膜层;或形成更疏松(自由体积更大),粗糙度(比表面积)更大的膜表面形貌,从而增大膜的水通量。

目前使用的添加剂根据作用机理主要可分为3类:一类为荷电型两亲性小分子,作为相转移催化剂促进水相多胺单体向油相的扩散,进而提高界面聚合反应速率。如 Xiang 等^[4]在制备哌嗪聚酰胺纳滤膜时,在水相中添加含长链烷基结构的季铵盐,利用正电性季铵离子与电负性哌嗪发生相互作用^[7],亲油性季铵促进了哌嗪单体进入油相反应,明显提高纳滤膜水通量。张林等^[8]使用4-二甲氨基吡啶(DMAP)催化水相中超支化聚乙烯亚胺(PEI)与油相酰氯发生酰化反应,其水通量则由 $38 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 提高至 $60.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, DMAP 作为叔胺型相转移催化剂与 PEI 形成离子对,提高 PEI 在油相中的扩散能力及后续初生态膜中的传递速度。

一类为极性非质子化溶剂,作为共溶剂使用使得油水两相接触反应形成混溶区,多胺和酰氯可同时在该区扩散,加快反应速率,形成更疏松^[9]、高粗糙度(比表面积)的微观膜形貌,进而提高膜通量。如 Kong 等^[9]与 Duan 等^[10]分别在油相中添加丙酮与六甲基磷酰三胺,使膜的水通量分别提高了 300% 与 80%。Kim 等^[11]在水相中添加二甲基亚砜,膜通量可提高近 200%。

应用最广的一类为质子受体,质子受体作为缚酸剂可以吸收聚合反应生成的盐酸副产物,推动反应平衡,加速反应进行,使分离膜厚度更薄,水力学阻力更小,进而提升膜的水通量。Ghosh 等^[12]在水相添加弱碱性三乙胺作为缚酸剂制备芳香聚酰胺反渗透膜,可提高水通量约 40%;而制备聚哌嗪酰胺类纳滤膜时,由于其本身聚合反应速度更快,可使用强碱性的金属碱参与反应。如 Cadotte^[13]使用 NaOH 作为缚酸剂,可使膜的水通量提升 1 倍以上。虽然金属碱比三乙胺具有更强的质子吸收活性,理论上能使聚合反应更快进行,但实际应用中金属碱作为反渗透膜制备的缚酸剂使用时,水通量的提高并不明显,反而会迅速降低膜的截留率^[14],这可能是由于无机的金属碱难以扩散到油相当中,且 OH⁻ 吸收质子后生成的 H₂O 会导致油相中酰氯单体的水解,降低聚合物交联度,使截盐率恶化。因此,要突破金属碱无法在反渗透膜制

备中作为缚酸剂使用的限制,应当从如何提高金属碱在油相中的扩散速率和抑制反应过程中酰氯的水解这两个问题出发,寻找解决策略。

本研究中,首次在界面聚合法制备聚酰胺反渗透膜的过程中使用了一类由冠醚(18-crown-6)和金属碱(KOH)组成的络合型缚酸剂。如图 1 所示,利用 18-crown-6 能与钾离子特异性络合的特点^[15],发挥其相转移催化剂的作用,加速 KOH 从水相到有机相的扩散,使得 OH⁻ 可以迅速与聚合反应产生的质子结合,加速反应进行。

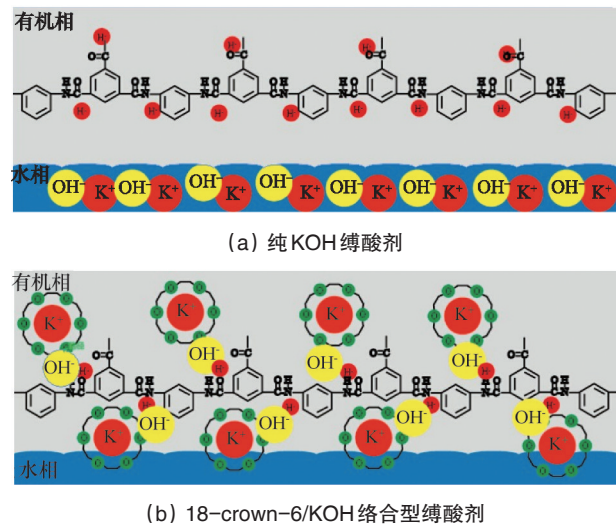


图 1 络合型缚酸剂高效催化界面聚合反应机理

Fig. 1 Schematic diagram of efficiently catalysis for interfacial polymerization by using complex acid acceptor

1 材料与方法

1.1 实验试剂

聚砜超滤膜,截留相对分子质量约为 30000,杭州水处理中心提供;均苯三甲酰氯(TMC,纯度>99%)、间苯二胺(MPD,纯度>99%)、十八冠六醚(18-crown-6,纯度>98%)购自上海市阿拉丁化学试剂有限公司;正己烷、氢氧化钾、亚硫酸氢钠、氯化钠分析纯购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 聚酰胺反渗透膜的制备

为抑制微生物污染,聚砜底膜通常保存于质量分数为 0.3%的 NaHSO₃水溶液中,使用时取合适大小的聚砜膜,用去离子水充分洗涤后置于水中浸泡 24 h 待用。将质量分数为 2%的 MPD 和不同含量的 18-crown-6/KOH (18-crown-6 与 KOH 摩尔质量比为 0.1:1) 溶解于去离子水作为反应水相;将质量分数为 0.1% TMC 超声辅助溶解于正己烷作为反应油相。聚砜底膜浸没在反应水相中 5 min 使膜表面吸附 MPD,取出后除去表面多余水相,再浸入油相 40 s,取出后使用正己烷冲洗膜表面除去多余 TMC。将膜进行热处理后(70°C, 5 min)即得到反渗透复合膜并置于去离子水中待测。此外,还制备了不使用缚酸剂(水相中只含有 MPD)的反渗透膜 PA 作为空白对照。

1.3 膜反渗透分离性能测试

将反渗透膜试样装入膜性能评价装置中,分别配置质量分数为2000 mg/kg的NaCl和500 mg/kg的CsNO₃溶液作为原料液,在25℃,1.6 MPa下测定膜的分离性能。根据式(1)计算膜的水通量:

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

式中, J 为膜的水通量, $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; Δt 为膜测试时间,h; S 为有效膜面积, m^2 ; V 为透过液的体积,L。

针对NaCl的截留率,由式(2)计算:

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

式中, R 为截留率, C_i 为进料盐溶液电导率, C_p 为透过液电导率。

针对CsNO₃的截留率,由于进料液质量分数较低,电导率法测定截留率误差较大,故使用离子色谱仪检测进料液与渗透液,根据峰积分面积法计算截留率。由(3)计算:

$$R = \frac{A_i - A_p}{A_i} \times 100\% \quad (3)$$

式中, R 为截留率, A_i 为进料液Cs⁺响应峰积分面积, A_p 为透过液Cs⁺响应峰积分面积。

1.4 膜的物化表征测试

采用扫描电子显微镜(SEM,Utral55,德国卡尔蔡司)表征复合膜表面和断面形貌结构;X射线光电子能谱(XPS,Empyran,荷兰帕纳科)表征膜表面元素组成;接触角测试仪(CA,OCA20,德国DATAPHYSI)表征膜表面亲疏水性;扫描

探针显微镜(SPM,MultiMode,美国VEECO)表征膜表面粗糙程度。

2 结果与讨论

2.1 膜的物理形貌结果与分析

2.1.1 SEM形貌分析

图2显示了两种缚酸剂条件下膜的表面和断面形貌特征。表面形貌上看,与原膜PA相比,缚酸剂的加入使膜呈现更明显的峰谷化特征,且纯KOH缚酸剂制备的膜表面具有更凸出的“峰”结构,这说明在界面聚合形成初生态膜时在局部区域有更多的线性分子链生成,后续的多胺分子可顺利穿过该区域至油相,沿分子链继续反应^[16],形成更大的“峰”。线性分子链结构的增多是由于OH⁻在吸收聚合反应产生的质子生成水后促进了油相中TMC的水解,水解后的TMC只能与MPD发生线性的聚合链拓展,无法形成交联网状结构抑制后续的MPD穿过油相继续反应。18-crown-6/KOH络合型缚酸剂制备的膜的“峰”结构相对较小,说明线性分子链形成较少,这可能是因为络合体系中电正性的钾原子可与水分子中氧原子相互作用^[17],这种作用抑制了水分子对酰氯单体TMC的水解。断面结构上看,络合型缚酸剂条件下的膜厚度最薄(112 nm),而纯KOH条件下形成的膜相对较厚(188 nm),这是由于18-crown-6与K⁺络合作用促进了OH⁻在油相中的传递,裸露的OH⁻能快速地捕捉界面聚合反应产生的H⁺^[18],加速聚合反应进行,形成更薄的分离层,原膜PA由于没有使用缚酸剂,聚合反应速度最慢,生成的膜最厚(264 nm)。

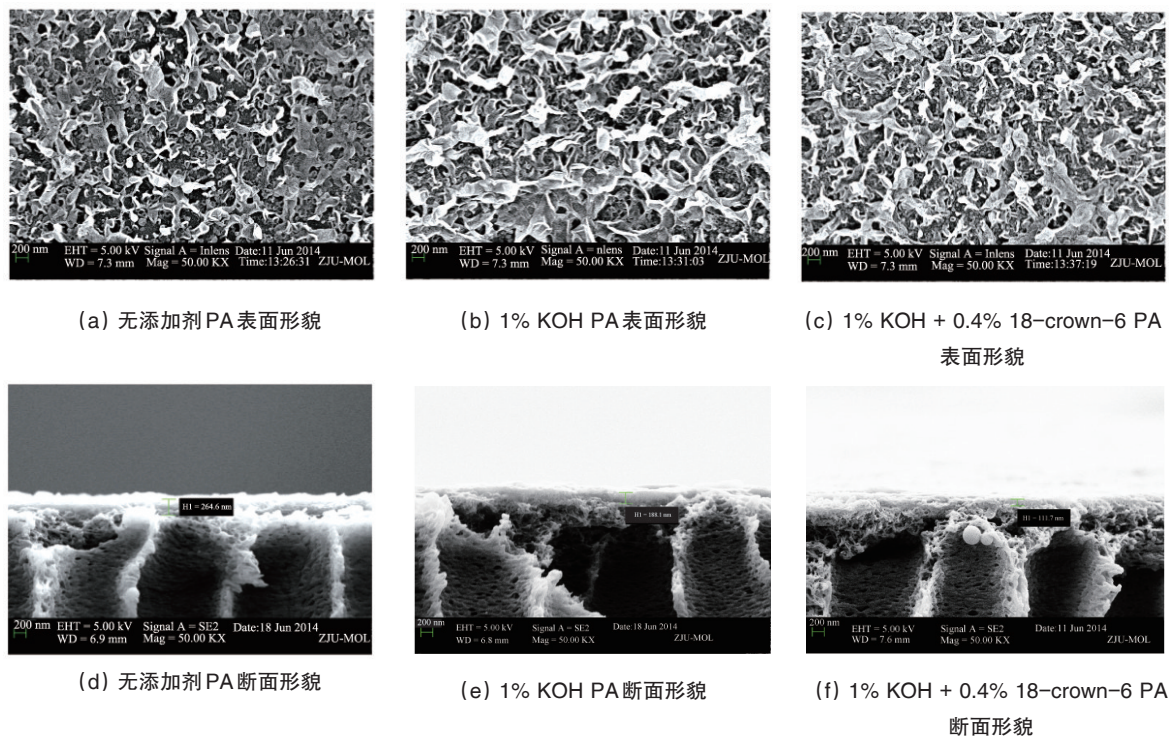


图2 不同缚酸剂类型下膜表面与断面形貌
Fig. 2 SEM images of membranes by two catalysts

2.1.2 SPM粗糙度结果与分析

粗糙度是描述膜表面物理形貌和影响膜表面积大小的重要参数,图3使用SPM对膜表面粗糙程度进行测试,当图3中区域颜色越浅时,表明该区域离基准面越远。由图3可知,使用纯KOH制备的膜表面具有很多大面积的“凸出”区域,而

使用络合型缚酸剂的膜的“凸出”区域面积明显较小,这与SEM表征中“峰”结构的结果一致。定量分析也表明前者的粗糙度($R=62\text{ nm}$)大于后者($R=53\text{ nm}$),而不使用缚酸剂的原膜PA由于酰氯的发生水解的几率最小,粗糙度也最小($R=40\text{ nm}$)。

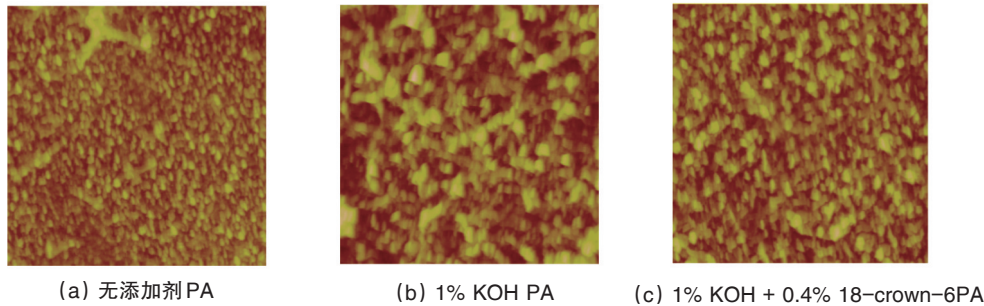


图3 不同缚酸剂类型下膜表面粗糙程度

Fig. 3 SPM images of membranes by two catalysts

2.2 膜表面化学元素结果与分析

表面元素分析是了解膜表面交联度与官能团变化的有效手段。XPS元素分析结果表明,无添加剂的PA膜的O/N比为1.26,而无论使用纯KOH还是18-crown-6/KOH络合型缚酸剂,膜表面O/N元素比都随着KOH添加量的增加而增大,这意味着膜表面水解产生的羧基增多,间接证明 OH^- 与质子形成水分子后会促进TMC的水解。而当KOH与18-crown-6络合使用后,在KOH添加量为1%和6%的时,O/N比分别由1.47和1.76下降至1.33和1.50,这说明18-crown-6与KOH的络合作用一定程度地抑制了膜表面的水解反应(与SEM表面形貌结果分析一致),避免酰氯单体过度水解后导致的膜交联度过度下降,影响最终分离膜的离子选择性能。

2.3 膜的表面亲水性结果与分析

表面亲水性是预测膜分离性能的重要指标,其变化主要由膜表面的物理形貌和化学官能基团决定。图4对比了两种缚酸剂添加方式下膜表面接触角变化。由图4可知,无缚酸剂的PA膜接触角约 65° ,使用缚酸剂后接触角逐渐变小,说明使用缚酸剂的膜亲水性提高。

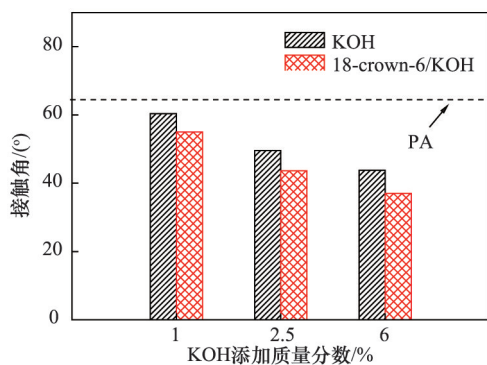


图4 不同缚酸剂类型下膜的表面接触角

Fig. 4 Surfacecontact angle of membranes by two catalysts

由XPS化学基团结果分析发现,这是由于两种缚酸剂均使得膜表面含有更多的亲水性羧基导致;图4还表明,18-crown-6/KOH络合型缚酸剂比纯KOH对亲水的改善效果更明显,从SPM膜表面形貌分析可知,这是由于18-crown-6/KOH缚酸剂能形成比纯KOH更光滑的膜,使水分子能更充分地在膜表面铺展。缚酸剂对膜表面亲水性的改善不仅对通量的提高具有正效应,还可能赋予膜更好的抗污染能^[9]。

2.4 反渗透性能结果

2.4.1 NaCl溶液分离性能

为分析18-crown-6/KOH络合型缚酸剂的效果,分别考查了单独使用KOH和使用18-crown-6/KOH络合型缚酸剂时膜对NaCl溶液的分离性能。如图5所示,KOH添加质量分数为3%左右时,使用两种添加剂的膜水通量分别增长了约38%(KOH)和72%(18-crown-6/KOH),说明络合型缚酸剂能更有效地提高膜通量。此外,单独添加KOH使膜的截留率迅速恶化,而使用络合型缚酸剂却能够使膜的分离性能保持90%以上,正如SEM结果中分析的,18-crown-6/KOH络合分子中电正性的钾原子与水分子中氧原子的相互作用抑制了酰氯单体TMC的水解,保证了膜足够的交联度,使分离

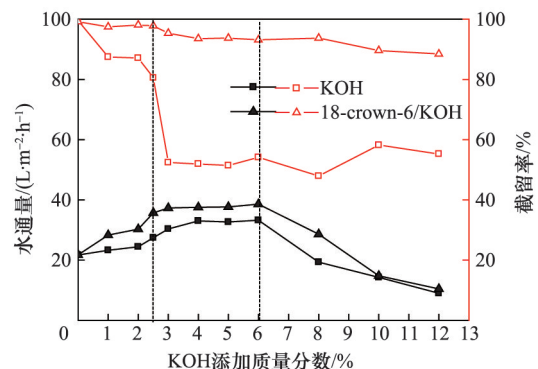


图5 不同缚酸剂类型下膜的NaCl分离性能

Fig. 5 NaCl separation test of membranes by two catalysts

膜截留率维持在合理水平。但缚酸剂不宜添加过度(在图5中超过6%时),否则很可能堵塞膜孔,使膜通量降低。

2.4.2 CsNO₃溶液分离性能

由于Cs⁺水合离子半径略小于Na⁺[20],使用纳滤无法实现对Cs⁺的高效截留,此时离子截留能力更高的反渗透膜具有更大潜力。在CsNO₃溶液分离实验中(图6),两种类型缚酸剂对膜水通量的影响与NaCl截留实验中呈现出相同的变化规律,单纯添加KOH后膜对Cs⁺的截留率迅速降低,而使用冠醚/KOH络合型缚酸剂时,由于冠醚的存在抑制了OH⁻接受质子生成的水分子对酰氯单体的水解,使得膜保持了较好的交联度,因此截留性能保持在95%左右,实现了对Cs⁺的高效截留。这与Na⁺的截留实验结果也近似,说明缚酸剂对反渗透膜分离性能的改变基本不受电解质类型的影响。

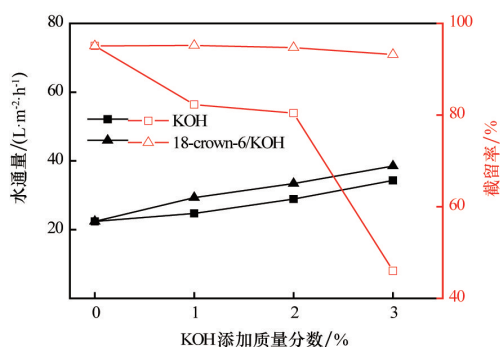


图6 不同缚酸剂类型下膜的CsNO₃分离性能

Fig. 6 CsNO₃ separation test of membrane by two catalysts

3 结论

从调控界面聚合制膜过程出发,利用金属碱与冠醚络合后能更有效地提高聚合反应速度,制备得到水通量更大,截盐率较高的聚酰胺反渗透复合膜。由于冠醚可以作为相转移催化剂辅助金属碱更快地进入油相吸收质子副产物,且能抑制水分子对酰氯单体的水解,因此能得到厚度更薄,表面水解适度的分离膜结构。本文首次提出在界面聚合制膜过程中使用络合型缚酸剂的概念,打破了以往反渗透膜制备过程中无法使用高效、安全的无机碱作为缚酸剂的障碍。

参考文献 (References)

[1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, 452 (7185): 301-310.

[2] Kuehne M A, Song R Q, Li N N, et al. Flux enhancement in TFC RO membranes[J]. *Environmental Progress*, 2001, 20(1): 23-26.

[3] Navarro R, Gonzaleza M P, Saucedo I, et al. Effect of an acidic treatment on the chemical and charge properties of a nanofiltration membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 307(1): 136-148.

[4] Raval H D, Trivedi J J, Joshi S V, et al. Flux enhancement of thin film composite RO membrane by controlled chlorine treatment[J]. *Desalination*, 2010, 250(3): 945-949.

[5] Gorgojo P, Jimenez-Solomon M F, Livingston A G. Polyamide thin film

composite membranes on cross-linked polyimide supports: Improvement of RO performance via activating solvent[J]. *Desalination*, 2014, 344: 181-188.

[6] Xiang J, Xie Z, Hoang M, et al. Effect of ammonium salts on the properties of poly(piperazineamide) thin film composite nanofiltration membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 465: 34-40.

[7] Karmakar R, Samanta A. Phase-transfer catalyst-induced changes in the absorption and fluorescence behavior of some electron donor-acceptor molecules[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(16): 3809-3817.

[8] 张林, 林赛赛, 魏平, 等. 4-二甲氨基吡啶催化的界面聚合制备超支化聚乙烯亚胺复合膜[J]. *催化学报*, 2012, 33(10): 1730-1735.

Zhang Lin, Lin Saisai, Wei Ping, et al. Preparation of hyperbranched polyethyleneimine composite membrane using interfacial polymerization catalyzed by 4-dimethylamino pyridine[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(10): 1730-1735.

[9] Kong C, Kanezashi M, Yamamoto T, et al. Controlled synthesis of high performance polyamide membrane with thin dense layer for water desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 362(1/2): 76-80.

[10] Duan M, Wang Z, Xu J, et al. Influence of hexamethyl phosphoramide on polyamide composite reverse osmosis membrane performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 75(2): 145-155.

[11] Kim S H, Kwak S Y, Suzuki T. Positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology-controlled thin-film-composite (TFC) membrane[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(6): 1764-1770.

[12] Ghosh A K, Jeong B H, Huang X, et al. Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 311(1/2): 34-45.

[13] Cadotte J E. Reverse osmosis membrane: US Patent 4039440[P]. 1977-08-02.

[14] Petersen R J. Composite reverse-osmosis and nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 83(1): 81-150.

[15] Grinfeld A A, Artamkina G A, Beletskaya I P. Oxidation of nitrobenzenes by oxygen in a KOH-organic solvent-18-crown-6 ether system[J]. *Bulletin of the Academy of Sciences of the Ussr Division of Chemical Science*, 1982, 31(11): 2332-2332.

[16] Freger V. Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization[J]. *Langmuir*, 2003, 19(11): 4791-4797.

[17] Gurzhiy V V, Tyumentseva O S, Krivovichev S V, et al. Novel type of molecular connectivity in one-dimensional uranyl compounds: K@(18-crown-6)(H₂O)(UO₂)(SeO₄)(NO₃), a new potassium uranyl selenate with 18-crown-6 ether[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2014, 45: 93-96.

[18] Guida W C, Mathre D J. Phase-transfer alkylation of heterocycles in the presence of 18-crown-6 and potassium tert-butoxide[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1980, 45(16): 3172-3176.

[19] Zhu L, Zhu L, Jiang J, et al. Hydrophilic and anti-fouling polyethersulfone ultrafiltration membranes with poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted silica nanoparticles as additive[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 451: 157-168.

[20] Tansel B, Sager J, Rector T, et al. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51(1): 40-47.

(编辑 田恬)