

# 原位离子交联聚电解质络合物纳滤膜的制备与表征

赵凤阳<sup>1</sup>, 计艳丽<sup>1</sup>, 安全福<sup>1</sup>, 高从塔<sup>2</sup>

1. 浙江大学高分子科学与工程系; 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027
2. 杭州水处理技术研究中心, 杭州 310012

**摘要** 为获得高渗透选择性的聚电解质络合物纳滤膜(PECNFMs), 以聚乙烯亚胺(PEI), 海藻酸钠(SA)和羧甲基纤维素钠(CMC)为原料, 通过原位离子交联的方式制备了一系列新型PECNFMs。分别采用傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR), 场发射扫描电镜(SEM)和接触角实验(CA)对PECNFMs的化学组成、结构和亲水性进行表征。考查聚电解质的配比、聚阴离子的种类、无机盐的种类及操作温度等因素对PECNFMs性能的影响。结果表明, 当PEI质量比相同时, PEI/SA原位离子交联PECNFMs较PEI/CMC膜具有更高的水通量; 且随着PEI质量比的增加, PECNFMs的荷电性由荷负电转变为荷正电; 当PEI质量比为0.9时(PEI/SA 0.9)具有最佳的纳滤分离性能, 其对MgCl<sub>2</sub>的截留率为94.0%, 水通量为13.4 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>(在25℃和0.6 MPa下, 对1 g·L<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub>水溶液进行测试), 表现出较高的Na<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分离性能(分离因子为10.4)。采用原位离子交联法, 成功制备了高渗透选择性的新型PECNFMs, 该方法具有一定的普适性, 为高性能纳滤膜的制备开辟了新途径。

**关键词** 聚电解质络合物; 纳滤膜; 原位离子交联; 水软化

中图分类号 TQ028.8

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.016

## Fabrication and performance of *in-situ* ionic cross-linking polyelectrolyte complex nanofiltration membranes

ZHAO Fengyang<sup>1</sup>, JI Yanli<sup>1</sup>, AN Quanfu<sup>1</sup>, GAO Congjie<sup>2</sup>

1. MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization; Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China.
2. The Development Center of Water Treatment Technology, Hangzhou 310012, China

**Abstract** In order to obtain high water flux and salt rejection polyelectrolyte complex nanofiltration membranes (PECNFMs), a novel type of PECNFMs is prepared with the polyethyleneimine (PEI), the sodium alginate (SA) and the carboxymethyl cellulose (CMC) via the *in-situ* ionic cross-linking method. The chemical compositions, structures, and hydrophilicity of the PECNFMs are characterized by the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the field emission scanning electron microscope (FESEM), and the water contact angle (CA), respectively. The effects of the PEI mass ratios, the polyanionic types, the feed inorganic salts, and the operating temperature on the nanofiltration performance of the PECNFMs are investigated. It is shown that the *in-situ* ionic cross-linking PEI/SA PECNFMs enjoy a higher water flux as compared to the PEI/CMCs with the some PEI mass ratio, and the surface charge of the PECNFMs could be turned from negative to positive by increasing the PEI mass ratio. With the optimized PEI/SA value of 0.9, a water flux of 13.4 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> is obtained with the MgCl<sub>2</sub> rejection being maintained at around 94.0% (with 1 g·L<sup>-1</sup> aqueous MgCl<sub>2</sub> solution at 25℃ and 0.6 MPa). Moreover, with the PEI/SA value of 0.9, the best Na<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> selectivity ( $\alpha_{Mg^{2+}}^{Na^+} = 10.4$ ) is secured. This

收稿日期: 2015-05-01; 修回日期: 2015-05-29

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21306163); 中国博士后科学基金特别资助项目(2014T70575)

作者简介: 赵凤阳, 博士研究生, 研究方向为纳滤膜, 电子信箱: zhaofengyang@zju.edu.cn; 安全福(通信作者), 教授, 研究方向为高分子分离膜, 电子信箱: anqf@zju.edu.cn

引用格式: 赵凤阳, 计艳丽, 安全福, 等. 原位离子交联聚电解质络合物纳滤膜的制备与表征[J]. 科技导报, 2015, 33(14): 87-92.

study provides an approach for fabricating PECNFMs with high water flux and salt rejection via an *in-situ* ionic cross-linking method and opens new avenues for fabricating high performance nanofiltration membranes.

**Keywords** polyelectrolyte complex; nanofiltration; *in-situ* ionic cross-linking; water softening

水软化一般是指去除工业和生活用水中的钙( $\text{Ca}^{2+}$ )和镁( $\text{Mg}^{2+}$ )等离子的水处理过程<sup>[1]</sup>。人们通常使用石灰/火山灰,沸石和离子交换树脂等对水进行软化。随着膜科学技术的发展,纳滤凭借其节能、环保、高效等优势,为水软化提供了一种新的途径。纳滤通常是指介于超滤与反渗透之间,对有机物的截留分子量为200~1000的一种压力驱动膜分离技术。纳滤膜的制备方法主要有相转化法、光引发聚合法、化学交联法、界面聚合法和静电层层自组装法(LBL)等<sup>[2]</sup>。根据纳滤膜表面电荷特征,可以将其分为电中性、荷负电和荷正电纳滤膜。目前,大多数的纳滤膜是荷负电的,对二价阴离子具有较高的截留率,而对 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 等二价阳离子的截留率均较低,不适用于水的软化。因此,制备对 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 等二价阳离子具有高截留性能的荷正电纳滤膜在水软化方面具有重要的意义。

聚电解质络合物(PECs)通常是指由聚阳离子与聚阴离子电解质在溶液或固体界面形成的具有独特离子交联结构的多组分体系。PECs具有良好的亲水性及结构稳定性,将其用于纳滤膜的制备,有望获得高通量及高分离性能的荷正电聚电解质络合物纳滤膜(PECNFMs)<sup>[3]</sup>。最近,已有报道采用静电层层自组装(LBL)法制备荷正电 PECNFMs。例如, Magnene 等<sup>[4]</sup>采用 LBL 法将聚丙烯胺盐酸盐(PAH)和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)交替沉积于功能化的聚醚砜膜(PES)表面,制备了对 $\text{Cu}^{2+}$ 具有88%截留率的荷正电 PECNFMs。Rajabzadeh 等<sup>[5]</sup>将 PAH 与 PSS 交替沉积于 PES 中空纤维超滤膜表面,制备了荷正电 PECNFMs,其对 $\text{Mg}^{2+}$ 的截留率为94%。然而,采用 LBL 法制备荷正电的 PECNFMs,通常需要对基底表面进行特殊功能化,且组装过程较复杂、不利于规模化生产<sup>[6]</sup>。因此,开发一种简便、高效地制备荷正电 PECNFMs 纳滤膜的方法十分重要。

本研究以聚乙烯亚胺(PEI),海藻酸钠(SA)和羧甲基纤维素钠(CMC)为原料,采用原位离子交联的方法,制备一系列具有高渗透选择性的 PECNFMs 纳滤膜。分别采用傅里叶变换的红外光谱(ATR-FTIR)、场发射电镜(SEM)和接触角实验(CA)对 PECNFMs 的化学组成,结构和表面亲水性进行表征。进一步考查聚电解质的配比、聚阴离子的种类、无机

盐的种类和操作温度等因素对膜纳滤性能的影响,获得对 $\text{Mg}^{2+}$ 具有高截留率和高水通量的荷正电纳滤膜 PECNFMs,有望将其应用于水软化。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与设备

海藻酸钠(SA,化学纯,10 g·L<sup>-1</sup>,20℃黏度≥0.02 Pa·s,上海国药化学试剂厂),羧甲基纤维素钠(CMC,化学纯,20 g·L<sup>-1</sup>,20℃黏度为300.0~800.0 mPa·s,上海国药化学试剂厂),聚乙烯亚胺(PEI, $M_n=70000$ ,Aldrich公司,质量分数为50%的水溶液),氨水(分析纯, $\text{NH}_3$ 质量分数为25%~28%,上海国药化学试剂厂),盐酸(分析纯,HCl质量分数为36.0%~38.0%,杭州临安精新化工厂),无水乙醇(分析纯,上海国药化学试剂厂),去离子水(电阻率:18 MΩ·cm),聚砜超滤底膜(PSF-UF,杭州水处理中心),氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )、硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )、氯化钠(NaCl)及硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (均为分析纯,上海国药化学试剂厂)。PMI型膜性能评价仪(杭州赛飞膜技术公司),DDS-11A电导仪(杭州东星仪器设备厂),Nicolet NEXUS 670傅里叶红外变换光谱仪(美国 Nicolet 公司),FEI-SIRION100场发射扫描电镜(美国 FEI 公司),OCA 20接触角测试仪(德国 Data physics 公司)。

### 1.2 膜的制备

图1为 PECNFMs 制备流程示意图。具体制备过程如下:分别配置一定浓度的 SA(CMC)与 PEI 的碱性水溶液(pH=10.8),将 SA(CMC)与 PEI 溶液按一定比例混合配制成铸膜液,经磁力搅拌均匀并静置脱泡6 h后;将其涂覆于聚砜超滤底膜上,浸泡3 min后,移去膜表面多余的溶液,置于60℃烘箱干燥2 h,得到初生态复合膜;然后,将上述复合膜置于体积比为50:50的乙醇/水溶液(含体积分数为0.5%的盐酸)中进行原位离子交联,室温下退火处理30 min,最后,用大量去离子水清洗,去除膜内多余的盐酸及吸附较弱的聚电解质,于室温晾干后得到聚电解质络合物纳滤膜 PECNFMs。根据 PEI 与 SA(CMC)质量比的不同(0.1:1,0.5:1,0.9:1),PECNFMs 被定义为:PEI/SA 0.1,PEI/SA 0.5,PEI/SA 0.9 及 PEI/CMC 0.1,PEI/CMC 0.5,PEI/CMC 0.9。

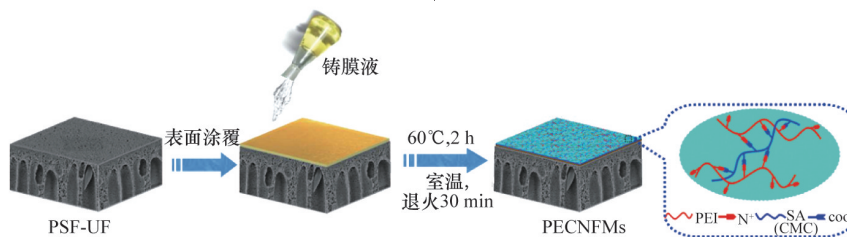


图1 PECNFMs制备流程示意

Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of PECNFMs

### 1.3 纳滤实验

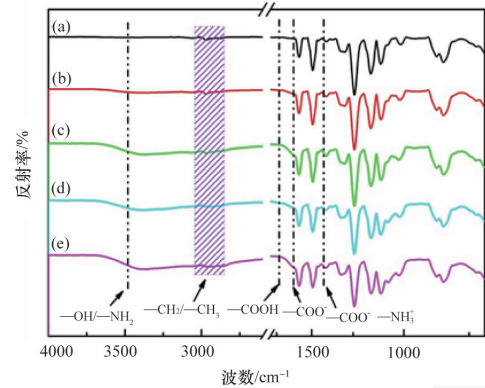
采用错流式膜性能评价仪,测试膜的纳滤性能(流量 $33\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 和流速 $0.12\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )。测试前膜在 $0.7\text{ MPa}$ 的操作压力下预压 $1\text{ h}$ ,当性能稳定后,在 $25^\circ\text{C}$ 和 $0.6\text{ MPa}$ 下进行测试,测试料液为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 无机盐水溶液( $\text{pH}=6.5$ )。水通量由公式 $J=V/(A\cdot t)$ 计算得到,其中 $V$ 为料液透过体积, $L$ ;  $A$ 为膜的有效面积, $\text{m}^2$ ;  $t$ 为运行时间, $\text{h}$ 。截留率由公式 $R=1-C_p/C_f$ 得到,其中 $C_p$ 为渗透液质量分数, $\%$ ,  $C_f$ 为进料液质量分数, $\%$ 。通过测量电导率值,得到无机盐溶液浓度;膜阻力 $R_m$ 根据公式 $R_m=\Delta P/(\eta\cdot J)$ 计算得到,其中 $\Delta P$ 为跨膜压差( $0.6\text{ MPa}$ ),  $\eta$ 为纯水在 $25^\circ\text{C}$ 的黏度( $8.92\times 10^{-4}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ),  $J$ 为纯水通量<sup>[7]</sup>;  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的分离因子由公式 $\alpha_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{Na}^+}=(C_{\text{Na}^+}, p\cdot C_{\text{Mg}^{2+}}, f)/(C_{\text{Na}^+}, f\cdot C_{\text{Mg}^{2+}}, p)=(100-R_{\text{NaCl}})/(100-R_{\text{MgCl}_2})$ 计算得到。实验重复3次取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PECNFMs的红外表征

PSF-UF、PEI/SA 0.1、PEI/SA 0.9 及 PEI/CMC 0.1、PEI/CMC 0.9的表面红外谱图如图2所示。图2(a)为PSF-UF的表面红外谱图,可以看出在 $1585\text{ cm}^{-1}$ 和 $1485\text{ cm}^{-1}$ 处为聚砜内苯环的特征吸收峰,在 $1325\text{ cm}^{-1}$ 和 $1298\text{ cm}^{-1}$ 处为聚砜内亚砜基的非对称伸缩振动特征吸收峰, $1250\text{ cm}^{-1}$ 和 $1010\text{ cm}^{-1}$ 处为芳香醚键的非对称伸缩振动特征吸收峰<sup>[8]</sup>。PEI/SA 0.1与PEI/CMC 0.1的表面红外谱图如图2(b),(d)所示,在 $1740\text{ cm}^{-1}$ 和 $1622\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{COO}^-$ 的吸收峰,表明通过原位离子交联后PEI内部的质子化的 $-\text{NH}_3^+$ 与SA(CMC)内的 $-\text{COO}^-$ 成功发生离子交联<sup>[9]</sup>,此时膜内羧酸基团过量;图2(c),(e)分别为PEI/SA 0.9和PEI/CMC 0.9的表面红外谱图,如图所示在 $1740\text{ cm}^{-1}$ 处并没有 $-\text{COOH}$ 的吸收峰,仅在 $1622\text{ cm}^{-1}$ 处有 $-\text{COO}^-$ 的吸收峰,表明此时SA(CMC)内的 $-\text{COO}^-$ 全部与PEI内质子化的 $-\text{NH}_3^+$ 发生离子交联。同时由图

2(b)~(d)可知,在 $3400\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{OH}/-\text{NH}_2$ 的特征吸收峰,在 $2940\text{ cm}^{-1}$ 和 $2815\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$ 的吸收峰,在 $1405\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $-\text{NH}_3^+$ 与 $-\text{COO}^-$ 络合后的特征吸收峰<sup>[10]</sup>,上述结果表明,PEI/SAs与PEI/CMCs通过原位离子交联被成功涂覆于PSF-UF底膜。

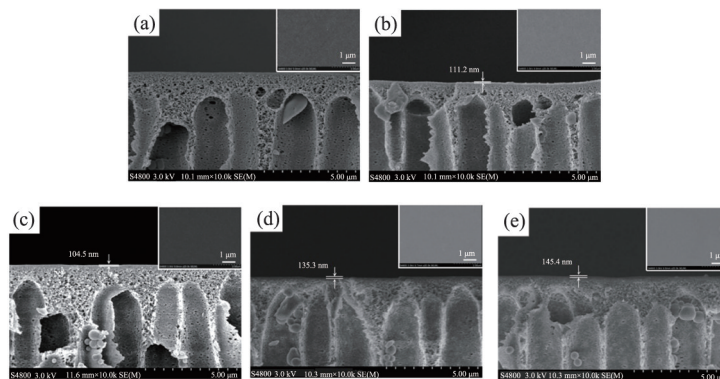


(a) PSF-UF; (b) PEI/SA 0.1; (c) PEI/SA 0.9;  
(d) PEI/CMC 0.1; (e) PEI/CMC 0.9

图2 表面红外图谱  
Fig. 2 FTIR spectra

### 2.2 PECNFMs的形貌表征

图3给出了PSF-UF、PEI/SA 0.1、PEI/SA 0.9 及 PEI/CMC 0.1、PEI/CMC 0.9的SEM表面和断面形貌。如图3(a)~(e)所示,与PSF-UF底膜多孔的形貌不同,PEI/SAs和PEI/CMCs的表面呈现出均一、致密、无孔的形貌。PEI/SAs与PEI/CMCs的表层与PSF-UF底膜并没有明显的界限,表明表层与PSF-UF底膜接触良好,这有利于PECNFMs的长期操作稳定性;PEI/SAs的表层厚度大约在 $100\sim 110\text{ nm}$ ,而PEI/CMCs的表层厚度大约在 $130\sim 150\text{ nm}$ 左右。以上这些均表明,通过原位离子交联的方式成功制备了PECNFMs。



(a)~(e)分别为PSF-UF、PEI/SA 0.1、PEI/SA 0.9及PEI/CMC 0.1、PEI/CMC 0.9

图3 SEM表面(20000 $\times$ )和断面(10000 $\times$ )形貌

Fig. 3 SEM surface (20000 $\times$ ) and cross-section (10000 $\times$ ) images

### 2.3 PECNFMs的亲水性表征

膜表面的亲水性是衡量纳滤膜性能的一个重要参数。

图4给出了不同PEI质量比与不同聚阴离子(SA/CMC)对PECNFMs动态接触角的影响。如图4,当PEI质量比由0.1增

加至0.9(测试时间为60 s), PEI/SAs的水接触角从33.4°下降至25.0°, 而PEI/CMCs的水接触角从39.2°下降至26.8°。由此可知, 随着PEI质量比的增加, PEI/SAs与PEI/CMCs的动态接触角均不断降低, 这是由于PEI为强亲水性聚电解质, 随着PEI质量比的增加, PECNFMs的亲水性不断地增加引起的<sup>[11]</sup>。

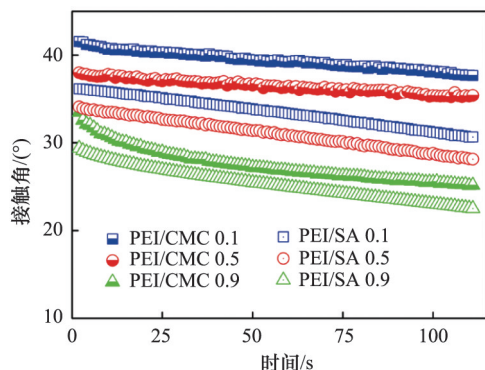


图4 PECNFMs的动态接触角

Fig. 4 Dynamic water contact angles of PECNFMs

## 2.4 PECNFMs的纳滤性能

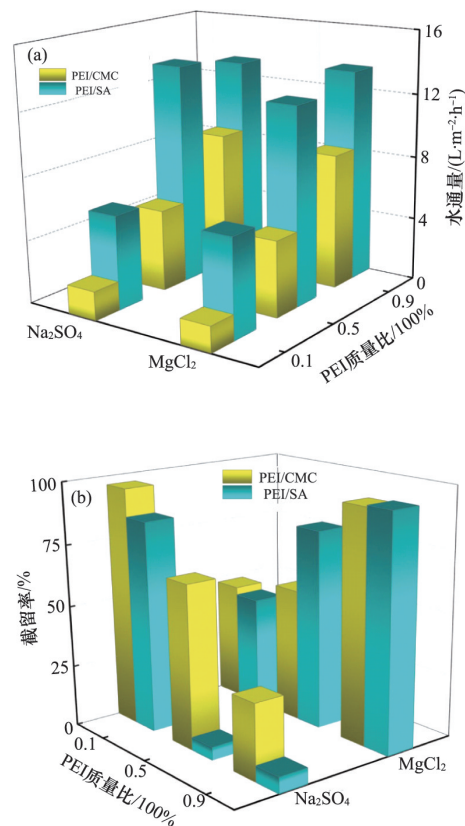
表1给出了不同PEI质量比的PEI/CMCs与PEI/SAs原位离子交联PECNFMs在0.6 MPa的纯水通量和膜的阻力。如表1所示, 当PEI质量比由0.1增加至0.9, PEI/CMCs的纯水通量由 $2.2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加至 $9.4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 膜的阻力由 $11.01 \times 10^{14} \cdot \text{m}^{-1}$ 减小至 $2.58 \times 10^{14} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 而PEI/SAs的纯水通量由 $7.4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加至 $15.4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 膜的阻力由 $3.27 \times 10^{14} \cdot \text{m}^{-1}$ 减小至 $1.57 \times 10^{14} \cdot \text{m}^{-1}$ 。结果表明, 随着PEI质量比的增加, PEI/CMC与PEI/SA原位离子交联PECNFMs的纯水通量均明显增加, 膜的阻力不断减小; 且在相同的PEI质量比下, PEI/SAs纳滤膜的膜阻力较小, 使得PEI/SAs的纯水通量较高。

表1 PECNFMs的纯水通量与膜的阻力

Table 1 Pure water flux and membrane hydraulic resistance of BPCNFMs.

PECNFMs	纯水通量/ ( $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	膜阻力/ ( $10^{14} \cdot \text{m}^{-1}$ )
PEI/CMC 0.1	2.2	11.01
PEI/CMC 0.5	5.6	4.32
PEI/CMC 0.9	9.4	2.58
PEI/SA 0.1	7.4	3.27
PEI/SA 0.5	15.0	1.61
PEI/SA 0.9	15.4	1.57

图5给出了PEI质量比与聚阴离子(SA/CMC)种类对PECNFMs纳滤性能的影响(25°C, 0.6 MPa和 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 无机盐水溶液)。



测试条件: 25°C, 0.6 MPa 和  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  无机盐水溶液

图5 PEI质量比与聚阴离子(SA/CMC)种类对PECNFMs的纳滤性能的影响

Fig. 5 Effect of PEI mass ratios and different polyanionons (SA/CMC) on the separation performance of PECNFMs

不同PEI质量比的PEI/SAs与PEI/CMCs原位离子交联PECNFMs对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{MgCl}_2$ 的水通量如图5(a)所示。当PEI质量比由0.1增加至0.9时, PEI/SAs对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{MgCl}_2$ 的水通量由 $6.0 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右提高至 $13.0 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右, 而PEI/CMCs对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{MgCl}_2$ 的水通量由 $1.6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右提高至 $8.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右。当PEI的质量比由0.1增加至0.9时, PEI/SAs与PEI/CMCs的水通量均明显提升; 而且当PEI质量比相同时, PEI/SAs比PEI/CMCs具有更高的水通量, 这是由于PEI/SAs比PEI/CMCs的亲水性好(图4), 而且PEI/SAs的膜阻力较小(表1)。图5(b)给出不同PEI质量比的PEI/SAs与PEI/CMCs原位离子交联PECNFMs对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{MgCl}_2$ 的截留率。由图5(b)可知, 当PEI质量比为0.1时, PEI/SA 0.1对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{MgCl}_2$ 的截留率分别为85.5%和44.8%, PEI/CMC 0.1对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 与 $\text{MgCl}_2$ 的截留率分别为96.6%和47.8%; 当PEI质量比由0.1增加到0.9时, PEI/SA 0.9对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的截留率由85.5%下降至6.6%, 对 $\text{MgCl}_2$ 的截留率由44.8%提高至94.0%; PEI/CMC 0.9对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的截留率由96.6%下降至30.5%, 对 $\text{MgCl}_2$ 的截留率由47.8%提高至94.0%。随PEI质量比的增加, PEI/

SAs与PEI/CMCs对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的截留率不断下降,而对 $\text{MgCl}_2$ 的截留率不断提升,PECNFM的荷电性由荷负电转变为荷正电。综合考虑PEI/SAs与PEI/CMCs原位离子交联PECNFM的水通量与盐截留率,PEI/SA 0.9具有最佳的纳滤分离性能,因此选取PEI/SA 0.9进行深入研究。

PEI/SA 0.9原位离子交联PECNFM对不同无机盐的纳滤性能如图6所示。PEI/SA 0.9对不同无机盐的水通量均为 $13.0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 左右,其对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 和 $\text{MgCl}_2$ 的盐截留率分别为6.6%、24.9%、37.9%和94.7%,由此可知,PEI/SA 0.9对不同价态无机盐的截留率从低到高依次为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{MgSO}_4 < \text{NaCl} < \text{MgCl}_2$ ,呈典型荷正电纳滤膜特征<sup>[12]</sup>;根据Donnan排斥理论:荷正电膜与二价阳离子的排斥力要大于一价阳离子的排斥力,因此 $\text{MgCl}_2$ 的截留率要高于 $\text{NaCl}$ 的截留率<sup>[13]</sup>;研究还发现PEI/SA 0.9原位离子交联PECNFM能够有效的对 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 进行分离,其分离因子为10.4。

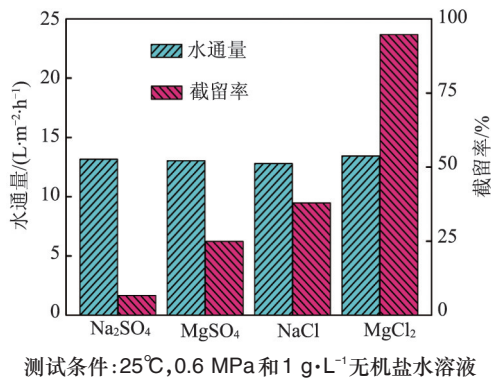
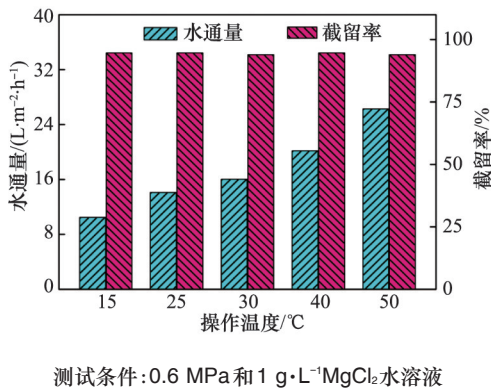


图6 PEI/SA 0.9对不同无机盐纳滤性能

Fig. 6 Performance of PEI/SA 0.9 for separating different inorganic salts

图7给出了操作温度对PEI/SA 0.9原位离子交联PECNFM纳滤性能的影响( $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 水溶液,0.6 MPa)。如图7所示,随着操作温度的增加,PEI/SA 0.9的水通量不断增加。当温度由 $15^\circ\text{C}$ 升高至 $50^\circ\text{C}$ ,PEI/SA 0.9对 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$



测试条件:0.6 MPa和 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 水溶液

图7 操作温度对PEI/SA 0.9纳滤性能的影响

Fig. 7 Effect of operating temperature on the separation performance of PEI/SA 0.9

的水通量由 $10.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加至 $26.3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ;同时,PEI/SA 0.9对 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 截留率始终维持在94.0%左右。这是因为随着温度的增加,水分子运动加剧,促进了膜的水通量的增加,为典型的纳滤膜特征<sup>[14]</sup>。通常,随着温度的升高会使纳滤膜过渡溶胀,导致盐截留率的降低<sup>[15]</sup>,然而,由原位离子交联法制备的PEI/SA 0.9纳滤膜打破了这种水通量与截留率之间的“trade-off”现象,这主要是因为膜内存在大量 $-\text{NH}_3^+$ 与 $-\text{COO}^-$ 离子交联结构,使得PECNFM不会在高温下产生过度溶胀。因此SA/PEI 0.9原位离子交联PECNFM在较宽的温度范围内保持了良好的分离性能。

将本研究与文献中报道的部分纳滤膜进行性能比较,如表2所示。通过原位离子交联制备的SA/PEI 0.9纳滤膜对 $\text{MgCl}_2$ 的截留率为94.0%,水通量为 $13.4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ;与其他文献报道的荷正电纳滤膜相比,在测试条件相近的情况下,SA/PEI 0.9表现出良好水通量与盐截留率。因此可以采用原位离子交联的方法,制备具有良好纳滤分离性能的PECNFM。

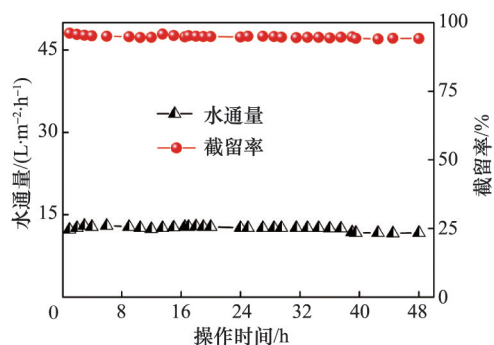
表2 纳滤膜性能比较

Table 2 Comparative test results for NF membranes

膜类型	截留率 ( $R_{\text{MgCl}_2}$ )/%	水通量 ( $J_{\text{MgCl}_2}$ )/ ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	测试条件	文献来源
SA/PEI 0.9	94.0	13.4	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ ; $30^\circ\text{C}$ ; 0.6 MPa	本文工作
PDMAEMA	98.0	8.3	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ ; $30^\circ\text{C}$ ; 0.8 MPa	[16]
HACC	94.8	7.4	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ ; $25^\circ\text{C}$ ; 0.5 MPa	[17]
Quaternized CS	97.0	10.0	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ ; $25^\circ\text{C}$ ; 1.0 MPa	[18]
QAPEEK-60	97.8	12.7	$0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ ; $25^\circ\text{C}$ ; 0.4 MPa	[19]
[PVA/PVS] <sub>60</sub>	98.5	3.6	$0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ ; $20^\circ\text{C}$ ; 4 MPa	[20]
NF 270	52.4	19.6	$1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ ; 0.48MPa	[21]

注:PDMAEMA:Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate),聚甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯;HACC: $\alpha$ -羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖;Quaternized CS:季铵化壳聚糖;QAPEEK-60:Poly(ether ether ketone)with pendant quaternary ammonium groups,季铵化聚醚醚酮;PVA:Poly(vinyl amine),聚乙烯胺;PVS:Poly(vinylsulfate potassium salt),聚乙烯醇硫酸钾。

在实际应用过程中,纳滤膜的稳定性十分重要,图8给出了操作时间对SA/PEI 0.9原位离子交联PECNFM纳滤性能的影响( $25^\circ\text{C}$ ,0.6 MPa和 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 水溶液)。由图8可知,当经过48 h纳滤性能测试后,SA/PEI 0.9的对 $\text{MgCl}_2$ 的截留率和水通量分别保持在94.0%和 $12 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 左右。这是由于膜内存在大量 $-\text{NH}_3^+$ 与 $-\text{COO}^-$ 的离子交联结构,使得通过原位离子交联法制备的PECNFM具有良好的稳定性。



测试条件: 25°C, 0.6 MPa 和 1 g·L<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub> 水溶液

图8 SA/PEI 0.9的操作稳定性

Fig. 8 Stability performance of SA/PEI 0.9

### 3 结论

采用原位离子交联的方式制备了一系列PECNFMs, 研究表明:

1) 随着PEI质量比的增加, PECNFMs的荷电性由荷负电转变为荷正电。

2) 当PEI质量比相同时, PEI/SAs原位离子交联PECNFMs比PEI/CMCs具有更高的水通量。

3) 当PEI质量比为0.9时, PEI/SA 0.9具有最佳的纳滤分离性能, 其对MgCl<sub>2</sub>的截留率为94.0%, 水通量为13.4 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> (1 g·L<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub>, 0.6 MPa, 25°C), 对Na<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>的分离因子为10.4。

4) PEI/SA 0.9膜内存在大量-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>与-COO<sup>-</sup>离子交联结构, 在较宽的温度范围内均表现出了良好的分离性能, 打破了通量与截留率之间的“trade-off”现象。

采用原位离子交联法制备了具有高渗透选择性的新型PECNFMs, 有望将其应用于水软化。

#### 参考文献 (References)

[1] Ghizellaoui S, Taha S, Dorange G, et al. Softening of hamma drinking water by nanofiltration and by lime in the presence of heavy metals[J]. Desalination, 2004, 171(2): 133-138.

[2] 计艳丽, 安全福, 钱锦文, 等. 聚电解质层层自组装纳滤膜[J]. 化学进展, 2010, 22(1): 119-124.

Ji Yanli, An Quanfu, Qian Jinwen, et al. Nanofiltration membranes prepared by layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(1): 119-124.

[3] Zhao Q, Ji Y L, Wu J K, et al. Polyelectrolyte complex nanofiltration membranes: Performance modulation via casting solution pH[J]. RSC Advances, 2014, 95(4): 52808-52814.

[4] Magnenet C, Lakard S, Buron C C, et al. Functionalization of organic membranes by polyelectrolyte multilayer assemblies: Application to the removal of copper ions from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 376(1): 202-208.

[5] Rajabzadeh S, Liu C, Shi L, et al. Preparation of low-pressure water softening hollow fiber membranes by polyelectrolyte deposition with two bilayers[J]. Desalination, 2014, 344(1): 64-70.

[6] Zhao Q, An Q F, Ji Y L, et al. Polyelectrolyte complex membranes for

pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 379(1/2): 19-45.

[7] Ji Y L, An Q F, Zhao F Y, et al. Fabrication of chitosan/PDMCHEMA blend positively charged membranes with improved mechanical properties and high nanofiltration performances[J]. Desalination, 2015, 357(2): 8-15.

[8] 杜瑞奎, 高保娇, 李延斌, 等. 聚砜阴离子交换膜的制备及结构与性能研究[J]. 高分子学报, 2010(7): 924-931.

Du Ruikui, Gao Baojiao, Li Yanbin, et al. Preparation and structure/property relationship of polysulfone anion-exchange membranes[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(7): 924-931.

[9] Zhao Q, Qian J W, An Q F, et al. Synthesis and characterization of soluble chitosan/sodium carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes and the pervaporation dehydration of their homogeneous membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 333(1/2): 68-78.

[10] Simsek-Ege F A, Bond G M, Stringer J. Polyelectrolyte complex formation between alginate and chitosan as a function of pH[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(2): 346-351.

[11] Li M M, Xu J, Chang C Y, et al. Bioinspired fabrication of composite nanofiltration membrane based on the formation of DA/PEI layer followed by cross-linking[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 459(1): 62-71.

[12] Ji Y L, An Q F, Zhao Q, et al. Preparation of novel positively charged copolymer membranes for nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 376(1/2): 254-265.

[13] Cheng C, Yaroshchuk A, Bruening M L. Fundamentals of selective ion transport through multilayer polyelectrolyte membranes[J]. Langmuir, 2013, 29(6): 1885-1892.

[14] Goosen M F A, Sablani S S, Al-Maskari S S, et al. Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems[J]. Desalination, 2002, 144(1-3): 367-372.

[15] Manttari M, Pihlajamaki A, Kaipainen E, et al. Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2002, 145(1-3): 81-86.

[16] Du R H, Zhao J S. Properties of poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone positively charged composite nano filtration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 239(2): 183-188.

[17] Huang R H, Chen G H, Sun M K, et al. Preparation and characterization of quaternized chitosan/poly(acrylonitrile) composite nano filtration membrane from anhydride mixture cross-linking[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58(3): 393-399.

[18] Huang R H, Chen G H, Sun M K, et al. Studies on nanofiltration membrane formed by diisocyanate cross-linking of quaternized chitosan on poly(acrylonitrile) (PAN) support[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 286(1/2): 237-244.

[19] Dong X, Li S H, Zhang Q F, et al. Preparation and characterization of novel positively charged copolymer composite membranes for nanofiltration[J]. RSC Advances, 2014, 43(4): 22625-22631.

[20] Jin W Q, Toutianoush A, Tiek B. Use of polyelectrolyte layer-by-layer assemblies as nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. Langmuir, 2003, 19(7): 2550-2553.

[21] Ouyang L, Malaisamy R, Bruening M L. Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 310(1/2): 76-84.

(责任编辑 吴晓丽)