

正电型PVC/PEI复合纳滤膜的制备及其分离性能



崔月（21229015），许云秋，朱宝库*，朱利平

¹ 浙江大学高分子科学与工程学系，高分子合成与功能构造教育部重点实验室

² 膜与水处理技术教育部工程研究中心，杭州 310027

通讯联系人：朱宝库，E-mail: zhubk@zju.edu.cn，电话/传真：0571—87953723

前言

纳滤（nanofiltration, NF）介于超滤和反渗透，截留分子量在200–2000之间，主要用于纳米尺度组分的分离。与反渗透相比，纳滤可在低压下运行，对设备要求低，在食品工业、废水处理、石油开采、制药等领域有广阔的应用前景。聚氯乙烯是产量仅次于聚乙烯的第二大合成树脂，价格低廉，具有优异的机械强度，化学稳定性好，耐腐蚀。虽有PVC超滤改性微滤、超滤的研究报道，但除本课题组外，迄今还未见有关PVC基纳滤膜研究的报道。

聚合过程的链转移等反应，使得PVC链中存在部分高活性的C-Cl键，其活泼的氯原子可与胺类化合物进行烷基化反应，是本研究提出在PVC超滤膜表面构筑聚乙烯亚胺(PEI)层的理论根据。在PVC膜表面PEI经热处理实现与之共价结合，继而戊二醛令氨基交联、EPTAC与氨基反应形成季铵盐，期望由此开发一种新型的荷正电的PVC/PEI复合纳滤膜的制备方法。

研究方法

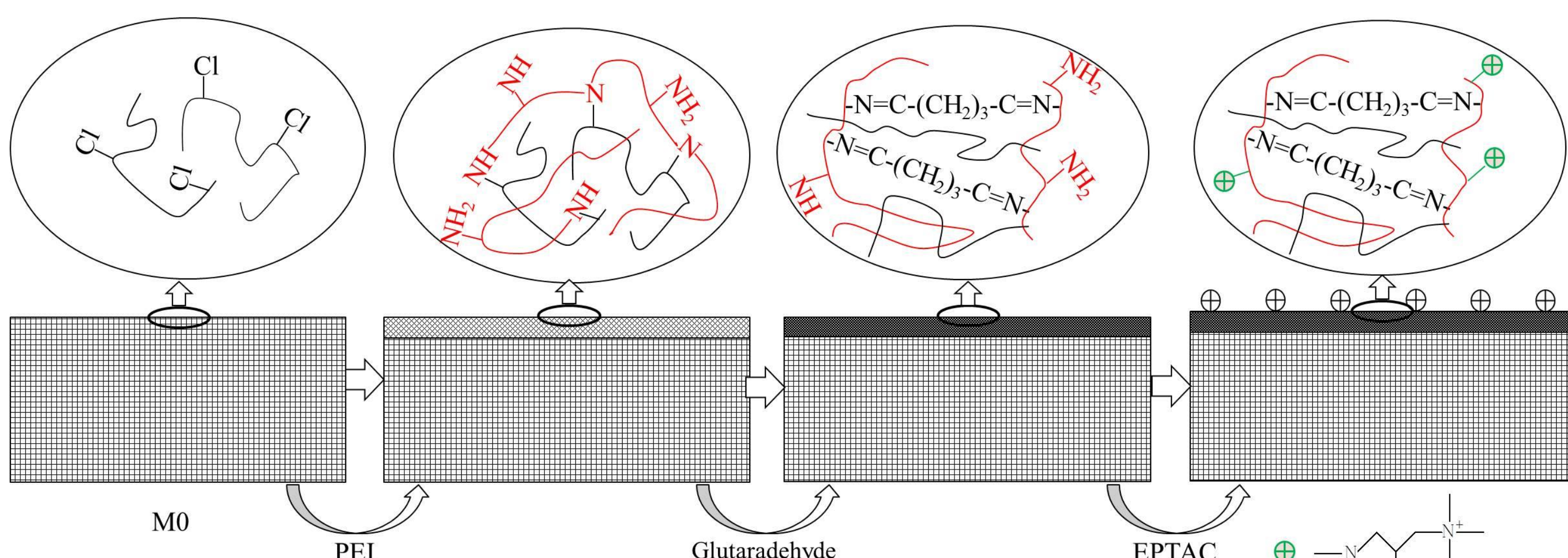


图1 荷正电PVC/PEI复合纳滤膜制备过程PEI皮层结构示意图

1. 采用浸没沉淀相转化法制备PVC超滤底膜（M0）；
2. 将PEI水溶液倾于超滤底膜上；抽滤使PEI在底膜表面自然沉积，经70℃热处理，PVC-PEI间形成共价结合
3. 将膜浸于戊二醛水溶液中，再热处理，醛基与氨基反应实现PEI层的交联（M1-M5）；
4. 将膜在不同浓度、60℃的EPTAC溶液中浸泡，取出，用去离子水清洗，得到荷正电的PVC纳滤膜。

结果与讨论

1. 改性膜的表面化学组成

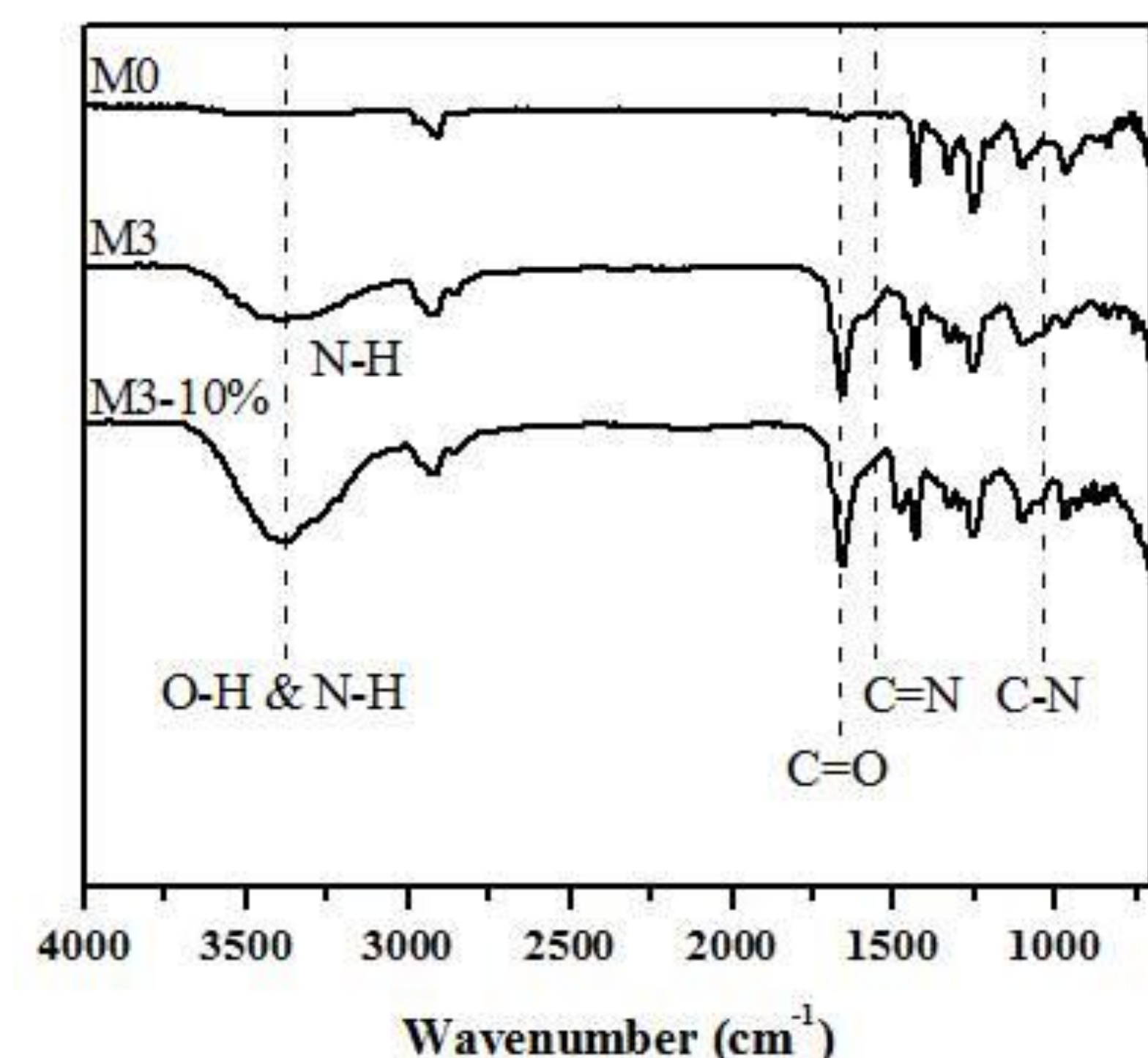


图2 PVC/PEI复合膜表面红外谱图

沉积PEI并经戊二醛交联后的M3，在3377cm⁻¹和1035cm⁻¹两处出现-NH₂和-C-N-单键伸缩振动，表明PEI层的稳定存在

在1546cm⁻¹处的戊二醛与PEI的伯胺基反应所生成的希夫碱的C=N伸缩振动峰，1662cm⁻¹处的戊二醛残留C=O的伸缩振动。

2. PVC/PEI复合膜的表面形貌

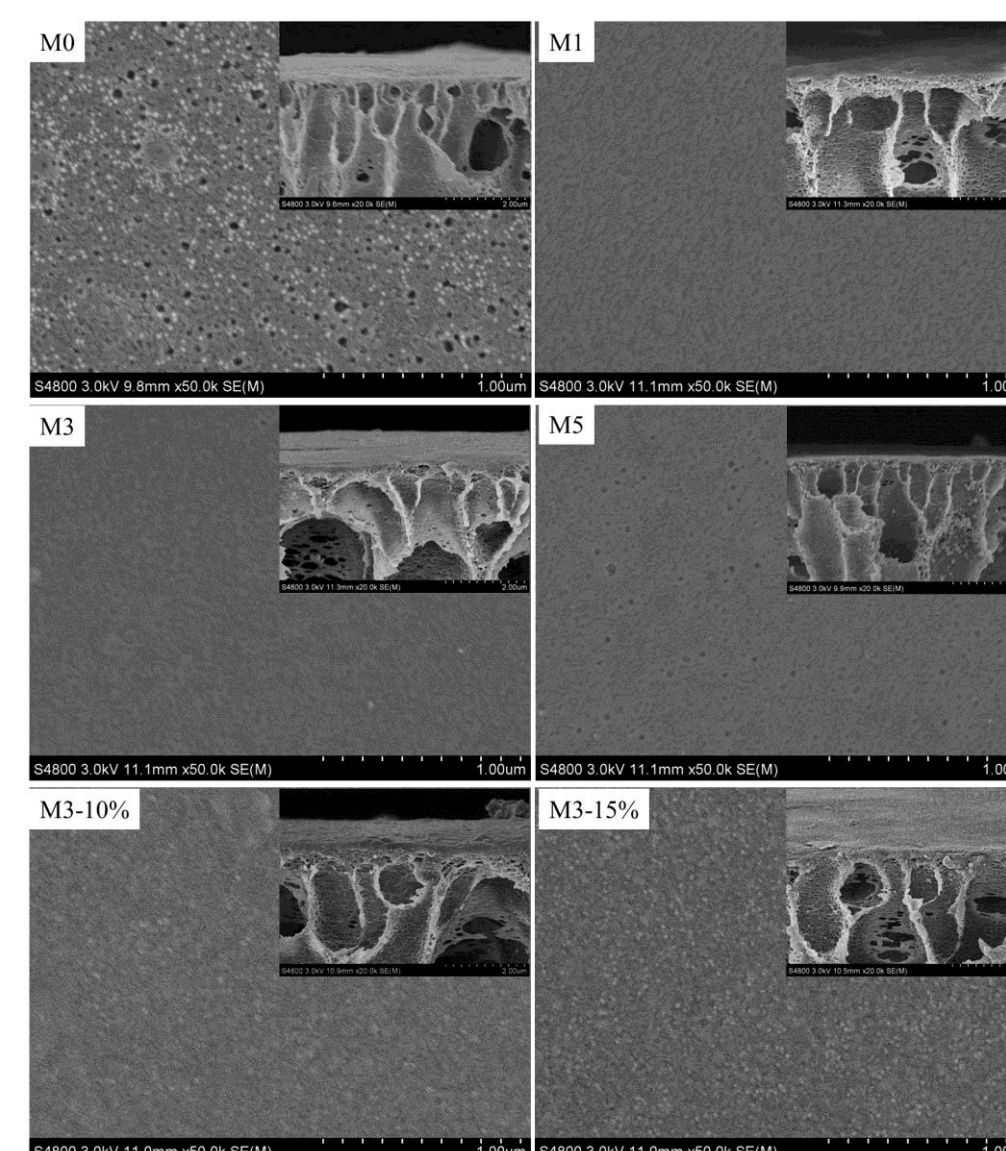


图3 PVC/PEI复合纳滤膜的SEM电镜照片

M0表面有大量微孔。沉积和交联后，孔数减少、孔径减小，膜M3用PEI-2W和PEI-7W（1:1）混合沉积缩孔效果最好。

膜断面结构表明，皮层厚度没有明显变化，复合膜中荷电PEI纳滤皮层很薄且致密，赋予它高通量、高截留的功能。

3. PVC/PEI复合膜的表面荷电性与亲水性

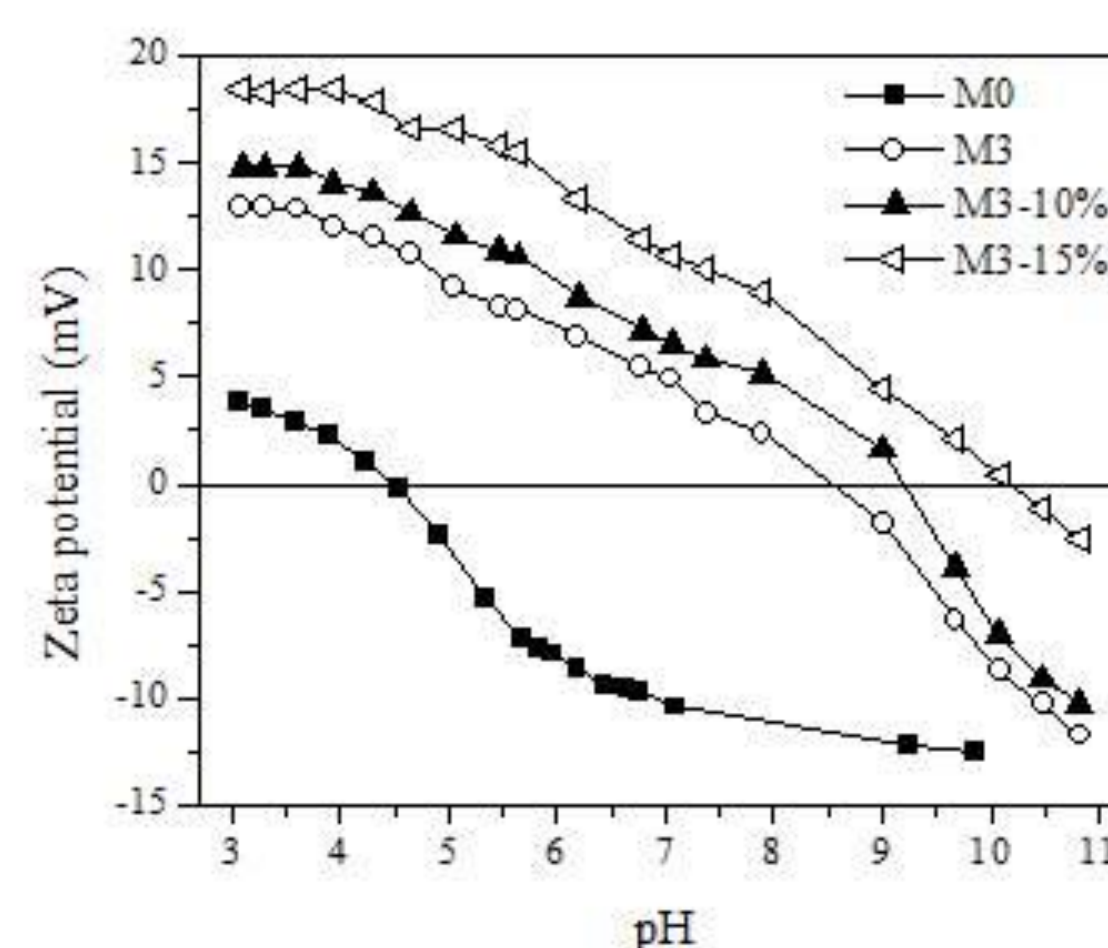


图4 PVC/PEI复合膜表面Zeta电位变化曲线

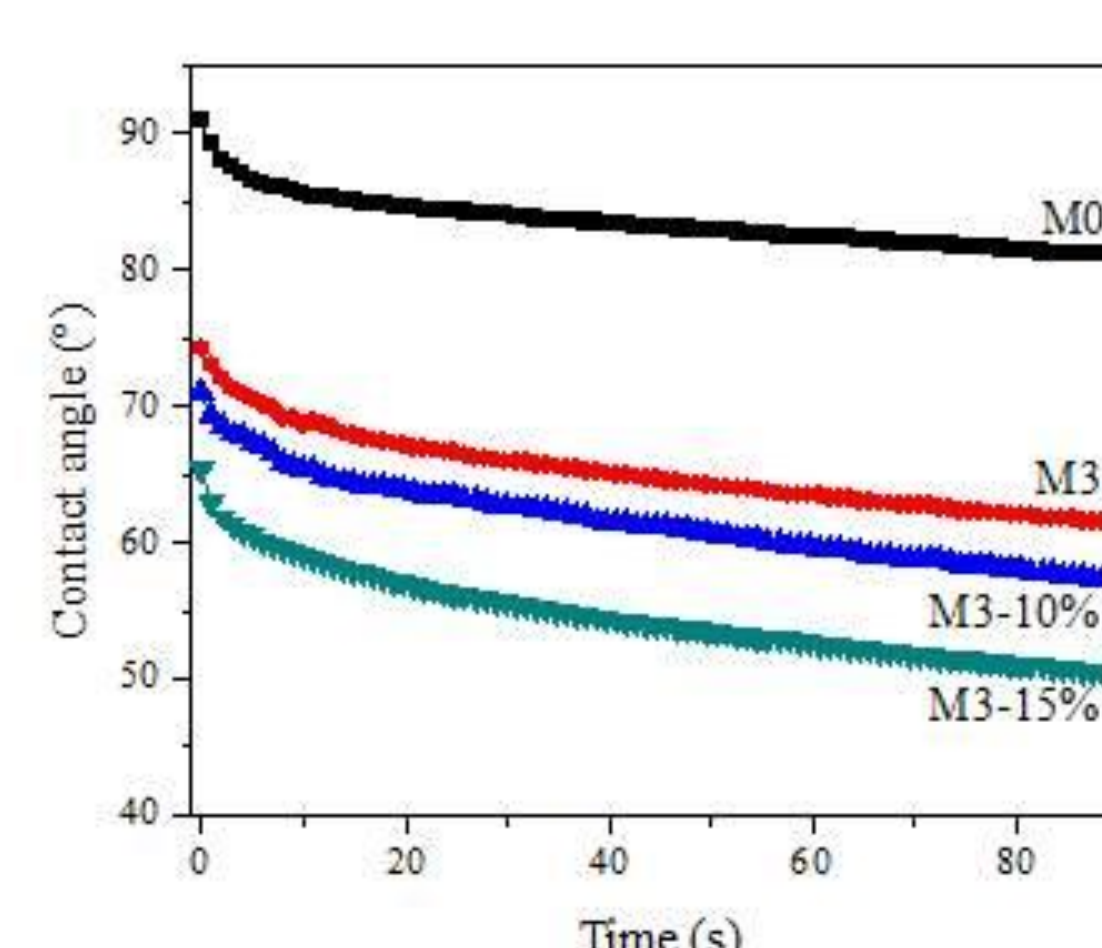


图5 PVC/PEI复合膜接触角变化曲线

4. PVC/PEI复合纳滤膜的截留性能

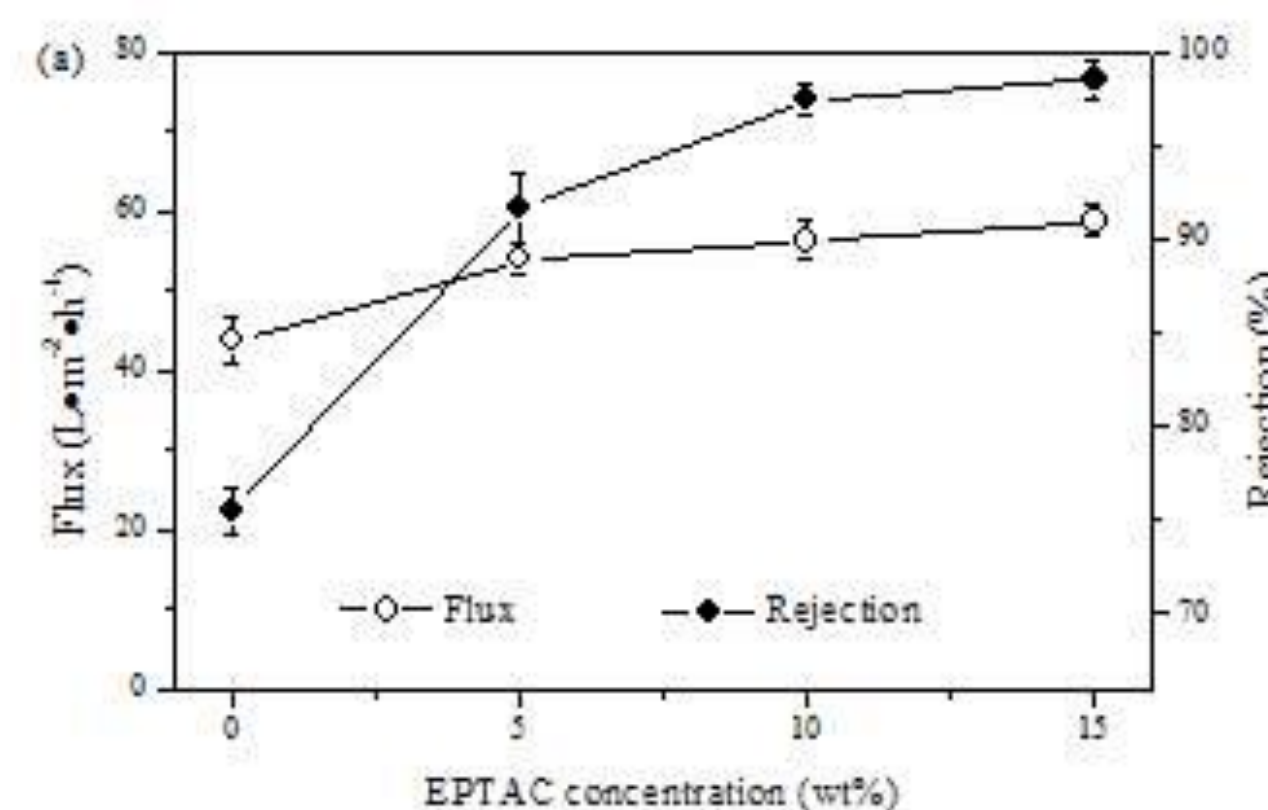


图6 PVC/PEI复合膜对刚果红截留

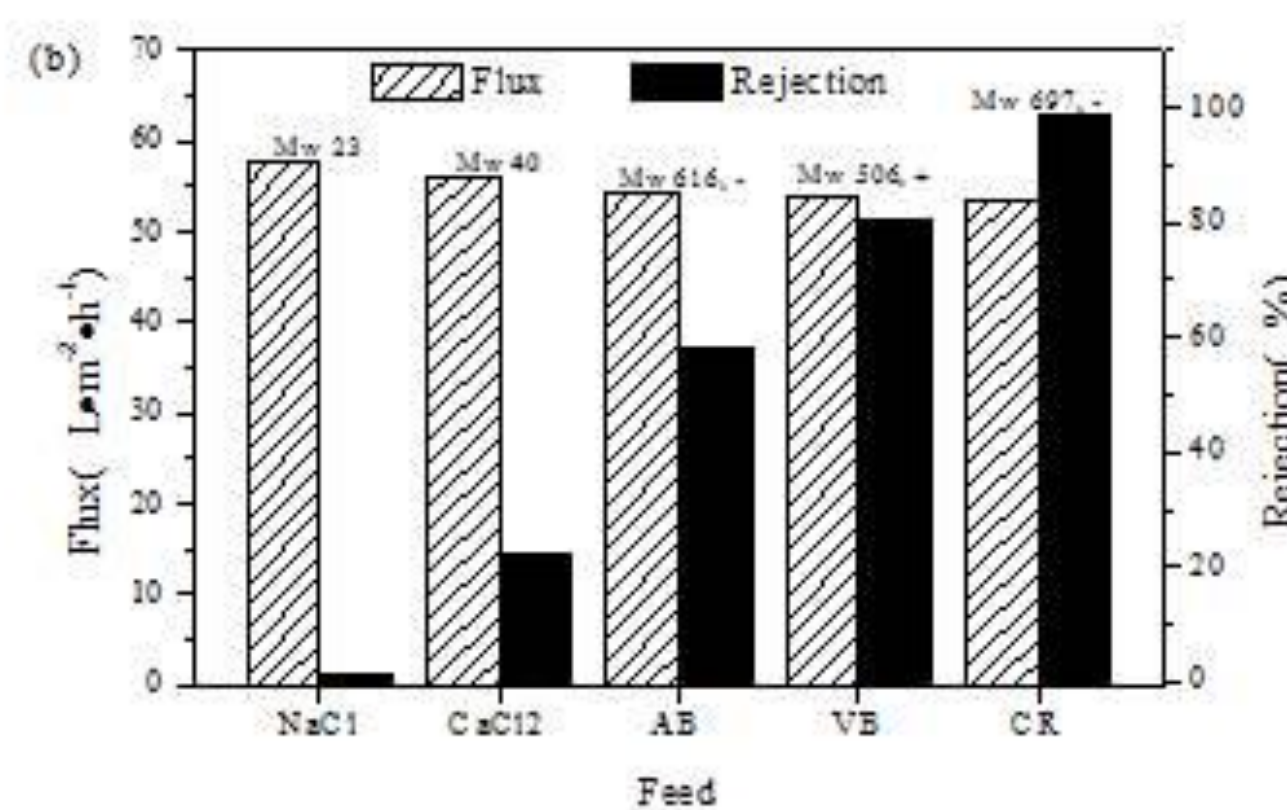


图7 PVC/PEI复合膜对不同盐及染料的截留

结论

1. 以PVC超滤膜为底膜，通过PEI沉积和戊二醛交联，进而用EPTAC处理使其荷正电，成功制备出表面荷正电的PVC/PEI复合纳滤膜。
2. PEI-7W和PEI-2W混用，有利于致密化PEI层的构建；高浓度的EPTAC，有利于膜正电荷和亲水性的提高。
3. 超薄、荷正电的致密PEI纳滤层，赋予膜低压高通量特性；对染料和无机盐不同截留性，可用于实现染料和无机盐的高通量有效分离。

致谢

感谢国家自然科学基金（No: 20974094）；863计划（2012AA03A602）对课题的资助。

参考文献

- [1] H. Deng et al. Journal of Membrane Science, 2011, 366: 363.
- [2] Y.F. Zhao et al. Functional Materials, 2011, 42(2): 193.
- [3] Fakhreddin Salehi et al., Food and Bioproducts Processing, 2014,92: 161.
- [4] Musale et al. Separation and Purification Technology, 2000, 21: 27.
- [5] W.D. Liu et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2012, 30: 568.