

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720061152063

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

界面聚合法制备 PAMAM 复合纳滤膜
及其结构与性能研究

Studies of the Preparation, Structure and Properties of
PAMAM Composite Nanofiltration Membrane by
Interfacial Polymerization

许晓熊

指导教师姓名: 何旭敏 副教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 6 月

界面聚合法制备 P A M A M 复合纳滤膜及其结构与性能研究

许晓熊

指导教师

何旭敏
副教授

**Studies of the Preparation, Structure and Properties of
PAMAM Composite Nanofiltration Membrane by
Interfacial Polymerization**

A Thesis Submitted for the Degree of Master of Philosophy
at Xiamen University

by

Xu Xiaoxiong

Supervisors: Professor He Xu-Min

Xiamen University

June 2009

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非盈利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打：“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）
课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）
经费或实验室的资助，在（）实验室完成。

（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，
未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

200 年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

200 年 月 日

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	IV
第一章 前言.....	1
§1.1 膜技术简介.....	1
§1.2 纳滤.....	4
§1.2.1 纳滤技术.....	4
§1.2.2 纳滤的应用.....	5
§1.2.3 纳滤膜的制备方法.....	9
§1.2.4 界面聚合制备复合膜的反应类型.....	12
§1.3 树状大分子.....	16
§1.3.1 树状大分子简介.....	16
§1.3.2 树状大分子 PAMAM 在界面聚合法制备复合膜中的应用.....	18
§1.4 本论文的设想和目的.....	20
§1.5 参考文献.....	21
第二章 PAN/PAMAM 复合纳滤膜的制备与表征.....	31
§2.1 实验内容.....	31
§2.1.1 原料试剂.....	31
§2.1.2 仪器与设备.....	32
§2.1.3 PAMAM 的制备.....	33
§2.1.4 PAN 超滤膜的前处理.....	35
§2.1.5 PAN/PAMAM 复合纳滤膜的制备.....	36

§2.1.6 膜性能表征方法	37
§2.1.7 微观结构表征	39
§2.2 结果与讨论	40
§2.2.1 纳滤膜分离性能表征	40
§2.2.2 复合纳滤膜结构表征	42
§2.2.3 制备工艺条件与操作条件对纳滤膜截留性能的影响	50
§2.3 本章小结	59
§2.4 参考文献	59
第三章 PVDF/PAMAM 复合纳滤膜的制备与表征	62
§3.1 实验内容	62
§3.1.1 原料试剂	62
§3.1.2 仪器与设备	63
§3.1.3 PAMAM 的制备	63
§3.1.4 PVDF 超滤膜的亲水处理	63
§3.1.5 PVDF/PAMAM 复合纳滤膜的制备	63
§3.1.6 截留性能表征方法	63
§3.1.7 微观结构表征	64
§3.2 结果与讨论	64
§3.2.1 纳滤膜分离性能表征	64
§3.2.2 复合纳滤膜结构表征	65
§3.2.3 制备工艺条件与操作条件对纳滤膜截留性能的影响	73
§3.2.4 复合纳滤膜物化稳定性研究	80
§3.3 小结	88
§3.4 参考文献	88

第四章 结论.....	90
§4.1 工作总结	91
§4.2 本文工作与近年国内外相关研究对比	91
在攻读硕士期间发表的论文.....	92
致谢.....	93

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENT

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	IV

Chapter1 The Review of Membrane Technology

§1.1 The introduction of membrane technology	1
§1.2 Nanofiltration	4
§1.2.1 Nanofiltration technology.....	4
§1.2.2 The application of nanofiltration technology	5
§1.2.3 Preparation methods of nanofiltration membrane.....	9
§1.2.4 Reaction type of interfacial polymerization process for nanofiltration membrane preparation.....	15
§1.3 Dendrimers	16
§1.3.1 The introduction of dendrimers	16
§1.3.2 The application of dendrimers PAMAM in polymerization process for nanofiltration membrane preparation.....	18
§1.4 The scheme and objective of this dissertation	20
§1.5 References	21

Chapter 2 Preparation and Characterization of PAN/PAMAM**Composite Nanofiltration Membrane**

§2.1 Experiment content	31
§2.1.1 Materials and Reagents.....	31

§2.1.2 Instrument and equipment.....	32
§2.1.3 Preparation of PAMAM.....	33
§2.1.4 Pretreatment of PAN ultrafiltration membrane.....	35
§2.1.5 Preparation of PAN/PAMAM nanofiltration membrane.....	36
§2.1.6 Methods for characterization of membrane performance.....	37
§2.1.7 Methods for characterization of membrane microstructure.....	39
§2.2 Result and discussion.....	40
§2.2.1 Characterization of composite nanofiltration membrane performance...	40
§2.2.2 Characterization of composite nanofiltration membrane microstructure.	42
§2.2.3 Effects of preparation conditions and operating condition on membrane performance.....	50
§2.3 Conclusion.....	59
§2.4 Reference.....	59

Chapter 3 Preparation and Characterization of PVDF/PAMAM

Composite Nanofiltration Membrane

§3.1 Experiment content.....	62
§3.1.1 Materials and Reagents.....	62
§3.1.2 Instrument and equipment.....	63
§3.1.3 Preparation of PAMAM.....	63
§3.1.4 Pretreatment of PVDF ultrafiltration membrane.....	63
§3.1.5 Preparation of PVDF/PAMAM nanofiltration membrane.....	63
§3.1.6 Methods for characterization of membrane performance.....	63

§3.1.7 Methods for characterization of membrane microstructure.....	64
§3.2 Result and discussion.....	64
§3.2.1 Characterization of composite nanofiltration membrane performance....	64
§3.2.2 Characterization of composite nanofiltration membrane microstructure..	65
§3.2.3 Effects of preparation conditions and operating condition on membrane performance.....	73
§3.2.4 Study on physical and chemical stability of composite nanofiltration membrane.....	80
§3.3 Conclusion.....	88
§3.4 Reference.....	88
Chapter 4 Conclusion of the thesis	
§4.1 Conclusion.....	91
§4.2 Comparision of the work in this thesis and that in and out aborad.....	91
Publication during MS study.....	92
Acknowledgements.....	93

摘要

纳滤膜是一种具有特殊分离性能的低压驱动膜，对高价态离子以及 200~2000 分子量的有机分子具有很高的截留性能。相比于反渗透的除盐作用，纳滤主要起着水质软化的作用，其在环境保护、废水处理、食品工业等领域有着广泛的应用。纳滤膜的制备方法有相转化法、共混法、化学改性法、复合法，以及目前应用最为广泛的界面聚合法。界面聚合法制备复合膜是利用两种反应活性很高的单体在两个互不相溶的溶剂界面处发生聚合反应，从而在多孔支撑体上形成一很薄的致密层而获得复合纳滤膜。

近年来，随着膜分离技术受到越来越多的关注，界面聚合法制备复合纳滤膜技术得到迅速的发展，各种反应单体和支撑膜的复合体系被成功地应用到纳滤膜制备过程中。水相单体诸如二元胺或者三元胺因其价格低廉、容易获得的优点首先得到较深入的研究，而对于高性能以及特殊性质的追求使得一些多功能度的单体也应用到纳滤膜的制备中。带有高密度端胺基的树状大分子能够提供了较多的反应官能团，近年来逐渐得到关注。其中最为常见的树状大分子 PAMAM 被成功地作为引入膜制备领域，Kazama 等人采用原位改性方法引入 PAMAM，制备了高效的气体分离膜，Li 等人则以 PAMAM 作为水相单体，采用界面聚合的方法制备了液体分离膜。

本论文采用界面聚合法，以 PAN 超滤膜和 PVDF 超滤膜作为支撑膜、PAMAM(1G)和 PAMAM(2G)作为水相单体、均苯三甲酰氯作为油相单体，制备了新型的复合纳滤膜—PAN/PAMAM 复合纳滤膜、PVDF/PAMAM 复合纳滤膜。本文还研究了 PAN/PAMAM 复合纳滤膜、PVDF/PAMAM 复合纳滤膜对 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 MgCl_2 、 NaCl 、PEG600 的截留性能，并利用红外光谱仪、扫描电镜、原子力显微镜、X 射线光电子能谱等科学分析仪器对复合纳滤膜表面形态及表面分子结构进行表征。结果表明，界面聚合法在支撑层上成功复合了一层致密的复合层；复合纳滤膜对 Na_2SO_4 和 PEG600 的截留率高于 90%，而对 NaCl 截留率低于 50%，截留情况表现出典型的纳滤特征。

实验中还对 PAN/PAMAM(1G)复合纳滤膜、PVDF/PAMAM(1G)复合纳滤膜制备及操作过程的诸多影响因素进行考察，包括：PAMAM(1G)浓度、TMC 浓度、

聚合反应时间、热处理温度、料液浓度、操作压力、料液 pH 值。结果表明，PAN/PAMAM(1G)复合纳滤膜最佳制备条件为：PAMAM 浓度 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、TMC 浓度 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、聚合反应时间 300s、热处理温度 20-80°C、热处理时间 15min；PVDF/PAMAM(1G)复合纳滤膜最佳制备条件为：PAMAM(1G)浓度 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、TMC 浓度 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、聚合反应时间 300s、热处理温度 80-120°C、热处理时间 15min。此外，实验还对 PVDF/PAMAM(1G)复合纳滤膜的物化稳定性进行考察，结果表明该复合膜结构稳定，压力耐受性优异，具有良好的耐酸性、耐有机溶剂性、耐氯性、耐高温性、长期运行稳定性。

关键词：PAN；PVDF；PAMAM；界面聚合；复合纳滤膜

Abstract

Nanofiltration membrane is a kind of low-pressure-driven membrane with special properties, such as high retention of multi-valent ion salts and organic micro-molecular compound with molecular weight of 200-2000. Nanofiltration membrane separation technology is usually used for water softening and purifying, comparing with reverse osmosis (RO) process for desalination, and is widely applied in the industrial fields of environmental protection, wastewater treatment, food processing and so on. Nanofiltration membrane can be fabricated by means of various methods: phase-inversion process, blending method, chemical modified method, compositing method, including interfacial polymerization method which is the most widely used method to prepare nanofiltration membranes. The interfacial polymerization takes place at two-phases interface to form a nanometer-size polymer thin film on the surface of the supporting membrane, so as to obtain the thin-film composite (TFC) nanofiltration (NF) membrane. In the recent years, along with the developing attention paid to membrane technology, the interfacial polymerization (IP) technology for fabricating nanofiltration membrane makes a great progress. Various monomers-substrate systems are successfully applied to nanofiltration membrane preparation. Monomers in aqueous phase with bifunctional or tri-functionality are used widely owing to their easily available. Whereas monomers with polyfunctionality are applied to fabricate the TFC NF membrane for higher performance and special properties. Dendrimers, containing high-density terminal amine group which provides a large number of reactive sites, have received great attention. Polyamidoamine (PAMAM) acts as the most-studied dendrimer has been studied to be used for membrane modification. PAMAM dendrimer composite membranes were fabricated by in situ modification(IM) method by Kazama et al. to obtain high separation performance of CO₂. Li et al. prepared the PEK-C NF membrane using PAMAM as monomer of the interfacial polymerization for purifying aqueous solution.

In this work two novel TFC NF membranes, PAN/PAMAM composite

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库