

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20720121150062

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

朱 奇

聚哌嗪酰胺中空纤维复合纳滤膜的制备与
表征以及添加剂的影响

Preparation and characteristic of poly(piperazine-amide) hollow
fiber composite nanofiltration membrane and the effect of
additives

指导教师姓名: 蓝伟光 教授

何旭敏 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2015 年 4 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 月

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它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):

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）：

年 月 日

摘要

纳滤膜技术作为现代分离技术的重要手段之一，其分离特性介于超滤膜和反渗透膜之间，独特的分离性能赋予纳滤膜技术在工业领域中广泛应用，尤其是在水处理、脱盐、食品工业、生物医药等方面。有许多的制备纳滤膜的方法，如 L-S 相转化法、合金共混法、复合法等，其中复合法又分为涂覆法、表面接枝改性法、层层自组装法、界面聚合法，界面聚合法是目前商业化纳滤膜的主要制备方法。

本课题采用界面聚合法，在聚醚砜（PES）中空纤维超滤膜上制备复合纳滤膜，选用制备商业化复合纳滤膜广泛使用的聚合单体哌嗪（PIP）和均苯三甲酰氯（TMC）。根据单因素法确定最佳制膜工艺参数：水相晾置时间 15 min，PIP 为 1.5 wt%，TMC 为 0.2 wt%，聚合时间 30 s，热处理条件 80 °C/20 min，在 0.3 MPa、25 °C 条件下，所制得的复合纳滤膜纯水通量为 36.6 L/m² h，对 1000 mg/L MgSO₄ 溶液截留率为 85%，对无机盐的截留率顺序如下： $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{MgSO}_4) > R(\text{MgCl}_2) > R(\text{NaCl})$ 。

以最佳制膜工艺为基础配方，向其中加入多种添加剂，包括醇类（乙醇、乙二醇、丙三醇）、相转移催化剂（4-二甲氨基吡啶、十六烷基三甲基溴化铵、PEG-400）、缚酸剂（三乙胺）、共溶剂（四氢呋喃、二甲基亚砷）、亲水性高分子（聚丙烯酸钠），研究添加剂种类及用量对复合纳滤膜结构与性能的影响。

实验结果表明：（1）乙醇含量为 PIP 的 100 wt% 时，可以作为反应性共溶剂，截留率从 85% 增至 96%；（2）多元醇（乙二醇、丙三醇）可以显著提高纳滤膜的截留率；（3）4-二甲氨基吡啶和十六烷基三甲基溴化铵催化效果相当，截留率提高至 96% 左右，PEG-400 是无效的相转移催化剂；（4）适量的缚酸剂三乙胺可以使反应正向进行，增加膜截留率，但应注意用量；（5）二甲基亚砷作为共溶剂的效果比四氢呋喃好，添加量同为 2 wt%，添加前者的复合纳滤膜通量和截留率都较大（26.0 L/m²h、99%），添加后者的复合纳滤膜通量为 19.5 L/m² h，截留率为 95%；（6）添加 10 wt% PIP 的亲水性高分子聚丙烯酸钠（PAAS）使复合纳滤膜的截留率增大至 91%。

关键词：复合纳滤膜；聚哌嗪酰胺；醇类；催化剂；共溶剂；PAAS

Abstract

The separation property of nanofiltration(NF) membrane is between ultrafiltration(UF) membrane and reverse osmosis(RO) membrane, this special separation performance endows NF membrane technology with extensive application in industrial areas, especially in water treatment, desalination, food industry, biological medicine etc. There are lots of methods to prepare NF membrane, such as L-S phase inversion method, alloy blending method, composite method etc, and composite method can be classified into coating, surface grafting modification, layer-by-layer self-assembly, interfacial polymerization(IP) which is the main preparation method for commercial NF membrane at present

In this dissertation, by using PES (polyethersulfone) hollow fiber UF membrane as the substrate, we prepared a polypiperazine-amide hollow fiber composite NF membrane through the interfacial polymerization of PIP (piperazine) and TMC (1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride). The optimum preparation conditions were ascertained by the single factor method: airing time 15 min, PIP 1.5wt%, TMC 0.2wt%, polymerization time 30 seconds, heat treatment 80°C/20min. Under the condition of 0.3 MPa and 25°C, it was found that the pure water flux reached 33.6 L/m² h, and the rejection to 1000 mg/L MgSO₄ reached 85%, and the rejection order to 4 kinds of inorganic salts was: $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{MgSO}_4) > R(\text{MgCl}_2) > R(\text{NaCl})$.

Being based on the confirmed optimum preparation conditions, we added some types of additives including alcohols(ethanol, glycol and glycerol), phase transfer catalysts(4-dimethylaminopyridine, cetyltrimethylammonium bromide and PEG-400), acid-binding agent(triethylamine), co-solvent(tetrahydrofuran, Dimethyl sulfoxide), the hydrophilic polymer(Sodium polyacrylate) to IP reaction system to research the effect of different kinds and dosages of additives on NF membrane's structure and performance.

The experiment results indicate that: (1) Ethanol with 100wt% PIP as reactive co-solvent was added, the rejection increase from 85% to 96%. (2) Polyol including glycol and glycerol can remarkably increase rejection performance of this NF membrane. (3) The catalysis of 4-dimethylaminopyridine and cetyltrimethylammonium bromide is comparative, and PEG-400 is invalid catalyst. (4) Adequate acid-binding agent triethylamine can make the IP reaction proceed

positively, and increases the rejection, however, the added content should be taken notice. (5) The effect of dimethyl sulfoxide as co-solvent is better than tetrahydrofuran (19.5 L/m² h, 95%) with greater flux and rejection performance (26.0 L/m² h, 99%). (6) Adding hydrophilic polymer (Sodium polyacrylate) with 10 wt% PIP makes the rejection of this thin-film composite NF membrane increase to 91%.

Key words: composite NF membrane; poly(piperazine-amide); alcohols; phase transfer catalyst; co-solvent; PAAS

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 膜分离技术.....	1
1.1.1 概述.....	1
1.1.2 膜分离过程及分类.....	2
1.1.3 膜制备方法.....	3
1.2 纳滤膜技术.....	5
1.2.1 概述.....	5
1.2.2 纳滤膜传质分离机理.....	6
1.2.3 高分子纳滤膜制备方法.....	8
1.2.3.1 L-S 相转化法.....	8
1.2.3.2 合金共混法.....	10
1.2.3.3 复合法.....	12
1.3 界面聚合法制备复合纳滤膜技术.....	21
1.3.1 基膜对 TFC 纳滤膜的影响.....	22
1.3.2 界面聚合单体对 TFC 纳滤膜的影响.....	22
1.3.3 添加剂对 TFC 纳滤膜的影响.....	25
1.3.3.1 表面活性剂的影响.....	25
1.3.3.2 共溶剂的影响.....	26
1.3.3.3 纳米材料的影响.....	27
1.3.3.4 其他添加剂的影响.....	28
1.4 纳滤膜技术的应用.....	29
1.4.1 水处理应用.....	29
1.4.2 脱盐应用.....	29
1.4.3 制药及生物技术应用.....	30
1.4.4 食品工业应用.....	31
1.5 课题研究意义及研究内容.....	31

1.5.1 课题研究意义.....	31
1.5.2 课题研究内容.....	32
第二章 聚哌嗪酰胺中空纤维复合纳滤膜的制备与表征.....	34
2.1 引言.....	34
2.2 实验部分.....	34
2.2.1 实验材料.....	34
2.2.2 实验设备.....	34
2.2.3 中空纤维复合纳滤膜制备.....	35
2.2.3.1 中空纤维基膜的制备.....	35
2.2.3.2 中空纤维复合纳滤膜的制备.....	35
2.2.4 纳滤膜表征.....	35
2.2.4.1 性能表征.....	35
2.2.4.2 纳滤膜结构表征.....	37
2.3 结果与讨论.....	37
2.3.1 纳滤膜的结构表征.....	37
2.3.1.1 红外分析.....	37
2.3.1.2 扫描电镜分析.....	38
2.3.2 界面聚合工艺对纳滤膜性能的影响.....	39
2.3.2.1 水相晾置时间的影响.....	39
2.3.2.2 PIP 浓度的影响.....	39
2.3.2.3 TMC 浓度的影响.....	40
2.3.2.4 聚合时间的影响.....	41
2.3.2.5 热处理条件的影响.....	42
2.3.3 纳滤膜对不同无机盐的截留率.....	43
第三章 添加剂对聚哌嗪酰胺中空纤维复合纳滤膜结构与性能的影响.....	44
3.1 引言.....	44
3.2 实验部分.....	44
3.2.1 实验材料.....	44
3.2.2 实验设备.....	45
3.2.3 中空纤维复合纳滤膜制备.....	45
3.2.4 纳滤膜表征.....	45

3.3 结果与讨论	45
3.3.1 醇类对聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的影响.....	45
3.3.1.1 单羟基乙醇的影响.....	45
3.3.1.2 多羟基乙二醇、丙三醇的影响.....	47
3.3.2 相转移催化剂对聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的影响.....	50
3.3.2.1 DMAP 的影响	51
3.3.2.2 CTMAB 的影响	53
3.3.2.2 PEG-400 的影响.....	56
3.3.3 缚酸剂对聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的影响.....	56
3.3.4 共溶剂对聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的影响.....	57
3.3.5 亲水性高分子对聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的影响.....	61
第四章 主要结论及创新点	64
4.1 主要结论.....	64
4.2 创新点.....	66
参考文献	67
攻读硕士期间发表论文	87
致谢	88

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Membrane separation technology	1
1.1.1 Introduction	1
1.1.2 Membrane separation process and classification	2
1.1.3 Membrane preparation methods	3
1.2 Nanofiltration membrane technology	5
1.2.1 Introduction	5
1.2.2 Separation mechanism of NF membrane	6
1.2.3 Polymer NF membrane preparation methods	8
1.2.3.1 L-S phase transfer method	8
1.2.3.2 Alloy blending method	10
1.2.3.3 Composite method	12
1.3 Composite NF membrane preparation through IP method	21
1.3.1 The effect of substrate membrane on NF membrane	22
1.3.2 The effect of monomers on NF membrane	22
1.3.3 The effect of additives on NF membrane	25
1.3.3.1 Surfactant	25
1.3.3.2 co-solvent	26
1.3.3.3 Nanomaterials	27
1.3.3.4 Other additives	28
1.4 Application of NF membrane technology	29
1.4.1 Water treatment	29
1.4.2 Desalination	29
1.4.3 Biological medicine	30
1.4.4 Food industry	31
1.5 Research significance and major contents	31
1.5.1 Research significance	31
1.5.2 major contents	32
Chapter II Preparation and characteristic of poly(piperazine-amide)	

hollow fiber composite NF membrane	34
2.1 Introduction	34
2.2 Experiment section	34
2.2.1 Materials	34
2.2.2 Equipments	34
2.2.3 Preparation of hollow fiber composite NF membrane	35
2.2.3.1 Preparation of substrate membrane	35
2.2.3.2 Preparation of hollow fiber composite NF membrane	35
2.2.4 Characteristic of NF membrane	35
2.2.4.1 Performance characteristic	35
2.2.4.2 structural characteristic	37
2.3 Results and discussion	37
2.3.1 structural characteristic	37
2.3.1.1 Infrared analysis	37
2.3.1.2 SEM analysis	38
2.3.2 The effect of IP parameter on NF membrane performance	39
2.3.2.1 Airing time	39
2.3.2.2 PIP concentration	39
2.3.2.3 TMC concentration	40
2.3.2.4 IP time	41
2.3.2.5 Heat treatment	42
2.3.3 Rejection to different salts of prepared NF membrane	43
Chapter III The effect of additives on structure and performance of prepared NF membrane	44
3.1 Introduction	44
3.2 Experiment section	44
3.2.1 Materials	44
3.2.2 Equipments	45
3.2.3 Preparation of hollow fiber composite NF membrane	45
3.2.4 Characteristic of NF membrane	45
3.3 Results and discussion	45
3.3.1 The effect of alcohols	45
3.3.1.1 Ethanol	45
3.3.1.2 glycol and glycerol	47

3.3.2 The effect of phase transfer catalysts	50
3.3.2.1 DMAP	51
3.3.2.2 CTMAB	53
3.3.2.2 PEG-400	56
3.3.3 The effect of acid-binding	56
3.3.4 The effect of co-solvent	57
3.3.5 The effect of hydrophilic polymer	61
Chapter IV Main results and innovative points	64
4.1 Main results	64
4.2 Innovative points	66
References	67
Publications	87
Acknowledgements	88

第一章 绪论

1.1 膜分离技术

1.1.1 概述

膜在自然界尤其是生物体内存在甚广，比如动植物的细胞膜、动物的体内隔膜、微生物的生物膜等，这些功能各异的膜对生物体内复杂精细的生理现象作用非凡。然而我们人类经过相当漫长而艰辛的探索，才对膜的本质、构成、使用及最终的化学合成有了初步了解。

早在1748年，Nollet就观察到猪膀胱的半渗透现象，然而直到1854年，Graham用膜成功进行了混合物分离的研究，人类才对膜材料研究投入极大的关注。于是，在1864年，人类文明史上首次出现了化学合成膜，至此，人类也走进了人工合成膜研究的全盛时代。可是，膜从实验室开发到工业领域的大量应用却历经一波三折，直至1950年，自W.Jude等成功制备首张具有工业应用价值的离子交换膜开始，膜大规模应用于工业工程并很快驶入了发展的快车道。1960年，根据相转化法技术原理研制的高盐截留率、优异水渗透性的非对称结构的醋酸纤维素(CA)平板反渗透(RO)膜的出现，使反渗透膜分离技术开始大规模地进入工程领域，尤其是应对淡水危机的海水淡化项目。而这种新型的制膜技术得到了社会各界尤其是学术及工业界的极大重视，继而催生了对于性能各异的分离膜材料及膜过程的研究，导致相继出现了微滤^[1-7] (MF)、超滤^[8-13] (UF)、气体分离膜^[14-17]、纳滤^[18-24] (NF)、膜蒸馏^[25-27] (MD)、膜萃取^[28-30]、膜吸收^[31-34]等膜技术过程，随着膜科学与技术的进一步发展以及社会、经济、环境等的迫切需求，膜传感器^[35, 36]、控释^[37-39]及反应器^[40-42]等新材料及技术成为热点研究领域，例如广泛应用于环境污水处理的膜生物反应器、应用于药物控制释放过程的胶囊、光催化膜^[43-45]等，而对于传统膜材料——MF、UF、NF、RO膜等，主要侧重于功能化改性，包括寻找高效添加剂、膜表面改性及合成新型制膜原材料等，使之具备特殊的性能，如温度敏感性^[46-48]、抗污染性^[49-51]等。

尽管膜科技的发展蒸蒸日上，新的膜材料及过程层出不穷，工业应用过程及领域也日新月异，然而对于膜的定义并不明确。一般地，人们将膜从广义上定义

为两相间的不连续区，是一选择性障碍薄层，在三维空间中，其中一维方向上的厚度往往比其他两维度上的厚度薄很多，几微米至几百微米不等，就是这一薄层承担着选择性分离流体的功能，达到对双组份或多组份流体体系的分离、浓集、提纯、净化和反应促进的目的。

1.1.2 膜分离过程及分类

相比于传统的工业分离工程，膜分离过程具备以下优势^[52]：

- 分离过程一般无相变，能量损耗较低，对环境无污染。
- 在温和的操作条件下进行物质分离，如常温，这对于蛋白质类具有生物活性的物质的分离浓集的意义尤其重大。
- 膜分离过程一般不需要运动装置，占地面积小，人工操作也不复杂，且有利于后期运行设备的维护。
- 能够有效且灵活地与其他分离过程联合或不同膜过程的组合使用以优化分离过程，如在净水部件中与活性炭等吸附分离功能区的耦合、针对一般水质的超滤—反渗透过滤系统等。
- 分离对象范围广，从几埃左右的阴阳离子到微米级的细小颗粒，都可以通过膜过程有效地去除。

基于以上种种优点，膜技术及过程被愈来愈广泛地应用于各种分离领域，如制药^[53-58]、环境^[59-66]（主要是废水处理）、食品^[67-74]、海水淡化^[75, 76]、化工、航空航天等。

膜分离过程分为被动传递与主动传递。前者的推动力主要有压力差、浓度差、温度差、电位差等，过程主要有微滤、超滤、纳滤、反渗透等，可以有效地实现混合物的分离纯化；后者主要是利用自发的化学势差为推动力，利用这种化学势差的正渗透膜^[77-79]因其可以自发进行，无需外加压力就可以实现分离的特点，现在也成了膜研究的一个新领域并得到较大的关注。

膜的分类方法很多，如按膜材料分类，可以分为天然膜和合成膜；按膜结构可分为多孔膜、液膜和非多孔膜；按膜用途分为气相系统膜、气—固系统膜、气—液系统膜、液—液系统膜等；按膜作用原理可以分为扩散膜、离子交换膜、选择渗透膜、吸附性膜等；也可以按照膜材料底层与皮层的孔尺寸分为对称膜与非对称膜，当然也有其他一些分类方法。在这里，根据膜分离过程进行分类，可将

膜分类如表 1-1 所示。

表 1-1 膜技术分类

膜的种类	驱动力	透过物质	被截留物质
微滤	压力差	水、溶剂、溶解物	悬浮物、微粒子
超滤	压力差	溶剂、离子、小分子	蛋白质、细菌、酶乳胶、微粒子
纳滤	压力差	水、溶剂	小分子、二价盐、抗生素
反渗透	压力差	水、溶剂	无机盐
透析	浓度差	离子、低分子物、酸、碱	无机盐、尿素、尿酸等
电渗析	电位差	离子	无机、有机离子
气体渗透	压力差、浓度差	蒸汽	液体、无机盐、乙醇溶液
气体分离	浓度差	易透过气体	不易透过气体

1.1.3 膜制备方法

膜材料包括无机膜与有机膜材料，前者的制备方法主要有溶胶—凝胶法、水热法、化学气相沉积（CVD）法等，而后者主要有烧结法、相转化法、界面聚合法、熔融—挤出拉伸法、径迹刻蚀、静电纺丝法等，而新近涌现的制膜方法如高湿度蒸汽诱导相分离法^[80-82]、层层自组装法^[83-86]、超临界二氧化碳诱导相转化法^[87-89]等也得到了极大地注意与发展，其中在聚合物膜材料的制备中，应用最广泛的是相转化法、界面聚合法、拉伸法、静电纺丝法。下面主要阐述这些制备高分子膜材料的方法。

一 相转化法：

该方法可描述为均质的高分子溶液通过分层（瞬时分层或延时分层，主要用来调控膜孔结构及孔隙率等决定膜材料性能的结构参数）以可控的方式由液相转变成固相。可以通过以下方式实现相分离：浸没沉淀相转化法、热致诱导相分离（TIPS 法）、溶剂蒸发法（也称干法）^[90]、气相诱导相分离^[91, 92]。下面介绍应用最多的浸没沉淀相转化法。

浸没沉淀法过程如下：把高分子溶解于适当的溶剂或溶剂/非溶剂（属三元稳定体系，不导致相分离）中，然后把铸膜液涂覆于支撑体上，再浸入装有非溶剂（如水）的凝固浴中，溶剂与非溶剂发生交换，三元体系不稳定，发生分相，聚合物富相形成膜的主体结构，而贫相就形成了起分离作用的孔洞。通过控制聚

合物种类及浓度、溶剂/非溶剂选择、添加剂^[93, 94]、入水距离（即聚合物溶液蒸发时间）、浸没时间、凝固浴组成^[95]、凝固温度^[96]及其他纺丝参数，来改变聚合物溶液的热力学稳定性及溶剂/非溶剂交换的动力学行为，从而有效地调节膜孔及横断面的结构，达到调控膜性能的目的。如 Fontananova 等^[97]发现添加不同量的 LiCl 对于 PVDF/DMAC/水体系形成的膜的结构有不同的影响。在低浓度含量如 2.5 wt%，超滤膜 PVDF 通量增加；而在高浓度区如 7.5 wt%，膜的通量下降。上述的变化与铸膜液体系的热动力学行为有关：氯化锂加入铸膜液中时，与非溶剂水相互作用，水进入铸膜液中，使铸膜液热力学不稳定性，加快了聚合物分层速率，导致膜中形成较大孔隙；同时，氯化锂与溶剂及高分子相互作用较强，增加了铸膜液粘度，降低了溶剂/非溶剂交换速率，导致分相延迟，抑制膜的大孔结构形成，膜的最终结构视这两种相互矛盾的作用综合作用而定：当氯化锂含量较低时，热力学因素大于动力学，膜中形成较多大孔结构；而氯化锂含量较高时，动力学因素占主导，膜的大孔结构受到抑制，大孔结构数量减少。

— 界面聚合法

界面聚合技术是制备薄层复合纳滤膜及反渗透膜最重要的方法。下面在有关纳滤膜的内容中会对该技术做较详细的叙述。

— 熔融—挤出拉伸法

拉伸法适合于结晶高分子的制膜，结晶区提供力学强度，无定形区在拉力的作用下形成孔洞。过程如下：熔融的高分子经过挤压，在快速冷却过程中形成定向结晶膜，再用机械拉伸力拉伸该结晶膜，无定形区就形成了微孔结构^[98]。高分子的物理特性（熔点、结晶度、拉伸强度）及制膜工艺决定了膜孔结构及膜的性能。Carreau 等^[99]制备了长链支化 PP/线状 PP 合金膜，发现添加长支化 PP 改善合金膜的薄片厚度，并增加膜的孔隙率。Kurumada 等^[100]研究了工艺过程对膜结构的影响，考察单双轴拉伸对连接膜中岛状结晶区的细小纤维的影响。

— 静电纺丝法

静电纺丝过程如下：当强电场作用于高聚物溶液或熔体的液滴时，该电场力克服了液滴的表面张力，液滴就由球形变为圆锥形（即“泰勒锥”），形成了带电的液体喷射流，在长距离的输送过程中固化，形成纤维，纤维间堆积产生孔隙，就形成了具有孔洞结构的纤维状膜材料。如图 1-1 所示：

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.