

聚电解质 PDDA/PSS 层层自组装膜的 渗透汽化性能

张 鹏, 钱锦文, 宣理静, 安全福

(教育部高分子合成与功能构造重点实验室, 浙江大学高分子科学与工程系, 杭州 310027)

摘要 采用聚电解质层层自组装(LbL)技术, 在不同盐浓度下制备了聚(二烯丙基二甲基氯化铵)/聚苯乙烯磺酸钠(PDDA/PSS)多层自组装膜, 并用于渗透汽化性能的研究. 重点考察了组装溶液中 NaCl 的浓度、组装层数及操作温度对自组装膜的异丙醇脱水性能的影响. 同时, 用扫描电镜观测了不同条件下制备膜的表面形貌. 结果表明, 在高 NaCl 含量的聚电解质溶液中只需组装几个双层的 LbL 膜, 即能获得较高的分离因子和较大的通量, 并解释了该 LbL 膜呈现反“trade-off”现象的原因.

关键词 聚电解质多层膜; 层层自组装; 渗透汽化; 反“trade-off”现象

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)09-1885-05

渗透汽化是一种新型的膜分离技术, 在液体混合物中, 在组分蒸汽压差推动下, 各组分在膜中溶解与扩散速率不同, 实现分离的过程. 由于渗透汽化能够分离恒沸/近沸混合液, 又具有操作方便、环保节能等优点, 已被广泛应用于有机物脱水、水脱有机物及有机混合液分离等方面^[1]. 制备渗透汽化膜传统的方法是刮膜法, 所得膜的厚度较大, 约在十几到几十微米范围内. 因此, 膜的渗透通量低, 而且由于膜厚难以控制, 缺陷较多, 使膜的选择性变差.

层层自组装(Layer-by-layer, LbL)是近十几年来发展起来的一种成膜技术^[2~4]. 自组装膜一般是由带相反电荷的聚电解质在静电作用力下交替沉积得到的多层薄膜. 此外, 一些其它作用力也可以形成自组装膜^[5,6]. 通常膜的厚度在纳米级别可控, 与组装层数成线性增长关系^[7], 因此可由组装的层数调控膜的厚度.

Tieke 等^[8,9]将 LbL 技术用于渗透汽化膜, 并研究了聚电解质电荷密度、分子量、组装层数及组装溶液的 pH 等因素对 LbL 膜分离效果的影响. 结果表明, 为获得较高分离因子的 LbL 膜, 需要增加组装层数以增加膜厚, 一般需达到 60 ~ 90 层^[9]. 最近我们利用电场促进自组装方法制备得到的膜只有很少几层时就有很高的分离因子^[10].

提高组装溶液的离子强度(外加盐的浓度)也是提高单层膜厚度的一种有效方法, 但有关利用提高离子强度来增强 LbL 膜的分离效果的研究报道很少^[11]. 因此, 本文选用聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDDA)和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)两种聚电解质, 以带负电的改性聚酰胺反渗透膜为底膜单面组装了 PDDA/PSS 的 LbL 膜, 主要考察了组装溶液中外加盐浓度和组装层数对 PDDA/PSS 的 LbL 膜表面形貌及其异丙醇脱水中渗透汽化性的特征.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(Aldrick 公司, PDDA), $M_w = 70000$; 聚苯乙烯磺酸钠(Acros 公司, PSS), $M_w = 1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ g/mol; 氯化钠(杭州临安精新化工厂), 分析纯; 异丙醇(上海化学试剂公司), 分析纯; 聚酰胺反渗透膜 PF/PA-6, 杭州水处理中心.

收稿日期: 2008-03-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50633030, 20574059)资助.

联系人简介: 钱锦文, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子溶液和分离膜研究. E-mail: Qianjw@zju.edu.cn

GC-102 气相色谱仪, 上海分析仪器厂; Upper 色谱工作站, 浙江大学智能工程公司; Sirion 场发射扫描电镜(FESEM), 荷兰 FEI 公司.

1.2 PDDA/PSS 聚电解质自组装多层膜的制备

配制 NaCl 浓度为 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 mol/L 的 PDDA 和 PSS 聚电解质溶液, 聚电解质的质量浓度均为 2 mg/mL. 将带负电的聚酰胺反渗透膜(7 cm × 7 cm)用去离子水清洗后, 用氮气吹干. 在 25 °C 下, 用一圆柱型的中空玻璃器具(内径 6.5 cm)扣在底膜带电的一侧, 然后滴加带正电的 PDDA 溶液, 于底膜表面铺开(溶液体积约 10 mL), 15 min 后移去玻璃器具, 将膜上溶液倾出, 然后用去离子水清洗除去残留在膜表面的游离聚电解质, 用氮气吹干.

在同一位置将中空玻璃器具扣在已经组装 PDDA 的膜表面, 然后将 PSS 溶液滴加进去, 在表面铺开(溶液体积约 10 mL), 15 min 后移去玻璃器具, 将膜上溶液倾出, 然后用去离子水清洗, 除去残留在膜表面的游离聚电解质, 用氮气吹干. 如此反复进行上述操作, 得到所需层数的聚电解质自组装多层复合膜, 记为 (PDDA/PSS)_{n-x} 多层膜, *n* 和 *x* 分别代表组装膜层数和组装溶液的 NaCl 浓度. 如 (PDDA/PSS)₆PDDA-1 表示 LbL 膜在含有 1 mol/L NaCl 聚电解质溶液中组装而成, 组装膜由 7 层 PDDA 和 6 层 PSS 组成, 膜的最外层为 PDDA.

1.3 膜的渗透汽化性能测试

将自组装膜放入膜分离评价装置中, 有效膜面积为 0.00157 m², 用作分离不同比例的异丙醇/水体系. 将膜的下游抽真空, 真空度维持在 300 Pa 左右, 透过物用液氮冷却, 用气相色谱测定进料液和透过液的组成, 并计算渗透通量和分离因子^[12].

1.4 膜的形貌分析

用双面胶将膜的表面朝上固定于试样台上, 经过镀金后在 Sirion 场发射扫描电镜下观察膜形态.

2 结果与讨论

2.1 组装层数对渗透汽化性能的影响

图 1 为 1 mol/L NaCl 水溶液中组装 PDDA/PSS 多层膜的组装层数对渗透汽化的影响. 同时, 与无盐情况下组装的实验结果进行对比. 从图 1 可见, 在相同膜层数条件下, 在 1 mol/L NaCl 中组装的膜与无盐下组装的膜相比, 随着组装层数的增加, 分离因子急剧上升. 表明加盐对组装膜的分离性能有明显的促进作用. 自组装膜的分离因子随组装膜层数的增大而上升, 这是由于膜的厚度增大提高了膜的选择性. 在 35 °C 下, (PDDA/PSS)₆PDDA-1 自组装膜的分离因子为 247, 渗透通量为 1.68 kg·m⁻²·h⁻¹. 与文献[8,9,11,13,14]报道的结果相比, 在分离因子相当的情况下, 既保持了很高的渗透通量又

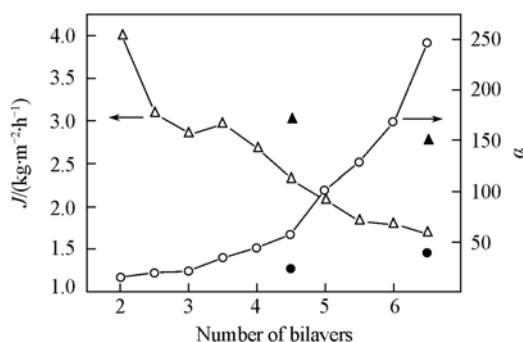


Fig. 1 Influence of number of bilayers on the pervaporation performance of PDDA/PSS membranes

c_{NaCl} for both PDDA and PSS dipping solutions concentration: \triangle , \circ 1 mol/L; \blacktriangle , \bullet 0.0 mol/L; \triangle , \blacktriangle flux; \circ , \bullet separation factor; mass fraction of water in isopropanol is 5%; pervaporation temperature: 35 °C.

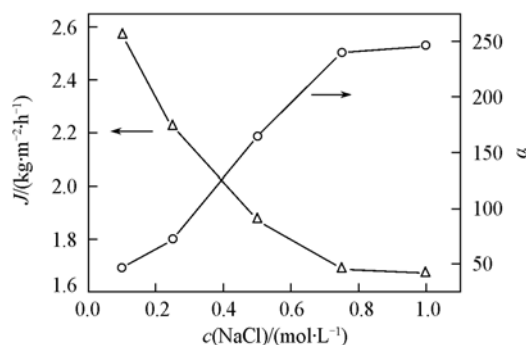


Fig. 2 Pervaporation performance of (PDDA/PSS)₆PDDA multilayer membranes assembled in dipping solution with different concentration of NaCl

Mass fraction of water in isopropanol solution is 5%; pervaporation temperature: 35 °C.

极大地减少了自组装膜的层数。

2.2 组装溶液的盐浓度对渗透汽化性能的影响

图 2 为不同盐浓度下组装的 $(\text{PDDA}/\text{PSS})_6\text{PDDA}$ 多层膜用于分离水质量分数为 5% 的异丙醇-水混合溶液的渗透汽化结果。在 35 °C 下, 随着组装溶液中 NaCl 浓度的增大, 分离因子逐渐增大, 渗透通量逐步减小。这是由于随着溶液中小分子离子强度的增加, 离子屏蔽效应使聚电解质链收缩^[15], 从而大大促进了聚电解质在底膜上的组装量, 增加了膜厚, 提高了膜的选择性, 降低了渗透通量。

从图 2 还可以发现, 当组装溶液的 NaCl 浓度大于 0.75 mol/L 时, $(\text{PDDA}/\text{PSS})_6\text{PDDA}$ 多层膜的渗透通量和分离因子变化不大。这是由于 NaCl 浓度高于 0.75 mol/L 以后, 增加盐浓度对膜的厚度影响不大。我们用相同溶液在石英片上进行自组装, 发现 $(\text{PDDA}/\text{PSS})_{10}$ 的紫外吸附量也有类似的变化规律。

2.3 操作温度对渗透汽化性能的影响

图 3 考察了进料液中水含量分别为 5% 和 25% 时, 操作温度对 $(\text{PDDA}/\text{PSS})_6\text{PDDA-1}$ 多层膜的渗透汽化性能的影响。从图 3 可见, 随着操作温度的升高, 渗透通量和分离因子出现了同步增长的反“trade-off”现象[图 3(A)]。而在图 3(B)中, 这种反“trade-off”现象在 35 °C 后消失。通常非聚电解质膜用于渗透汽化操作时出现的反“trade-off”现象, 一般与膜的结构和在不同料液及温度下的溶胀度有关^[16,17]。

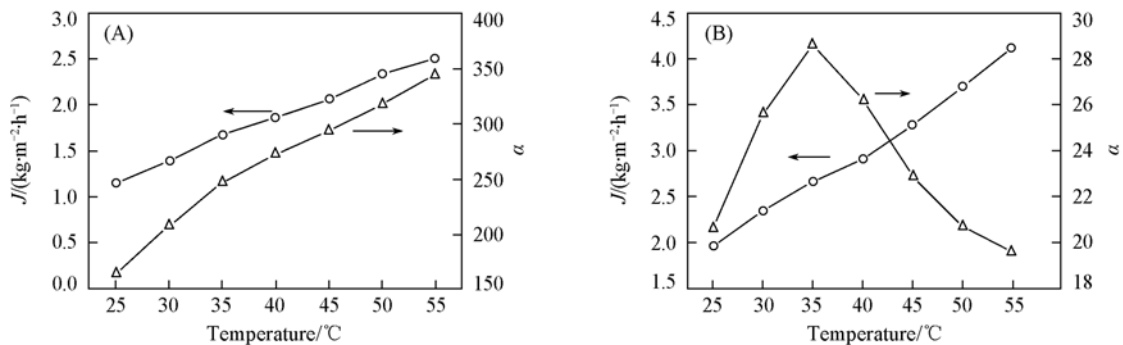


Fig. 3 Effect of feed temperature on the pervaporation performance of $(\text{PDDA}/\text{PSS})_6\text{PDDA-1}$ multilayer membrane

Mass fractions of water in isopropanol are 5% (A) and 25% (B) respectively.

图 4 给出了图 3 中两种料液浓度下, $(\text{PDDA}/\text{PSS})_6\text{PDDA-1}$ 膜的水和异丙醇的分通量。由图 4 可见, 当 $(\text{PDDA}/\text{PSS})_6\text{PDDA-1}$ 膜分离低水含量(5%)料液时, 随着操作温度的升高, 其水的通量持续上升, 而异丙醇渗透通量基本保持不变; 当 $(\text{PDDA}/\text{PSS})_6\text{PDDA-1}$ 膜用于分离高含水量(25%)料液时, 随着操作温度的升高, 水和异丙醇的渗透通量都持续上升, 尤其在操作温度高于 35 °C 之后更明显。在含水量(5%)较低的料液中, 聚电解质自组装膜溶胀度很低, 聚电解质阴阳离子间保持致密的交联网络结构。在这种情况下, 升高操作温度破坏了进料液中异丙醇和水的氢键作用力, 温度升高增加了水分子活动性和对水的推动力, 同时也增加了膜的自由体积。两者都有利于较小尺寸的水分子的通过,

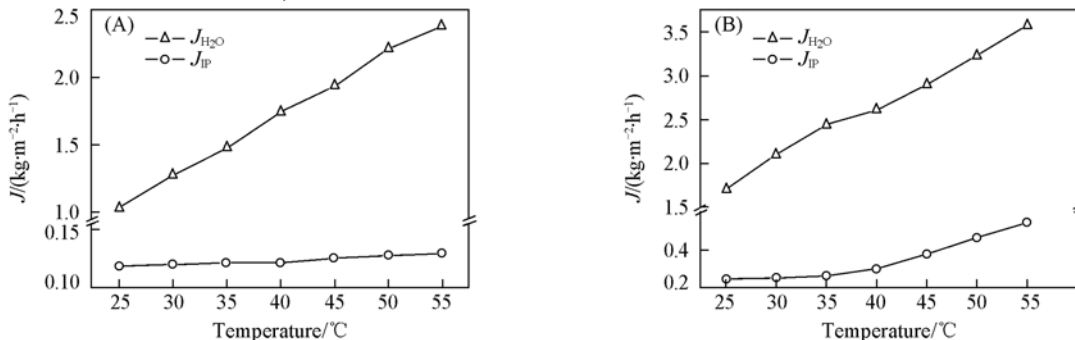


Fig. 4 Effect of feed temperature on water flux(○) and isopropanol flux(Δ) of $(\text{PDDA}/\text{PSS})_6\text{PDDA-1}$ multilayer membrane

Mass fractions of water in isopropanol are 5% (A) and 25% (B), respectively.

而对异丙醇影响不大,因此异丙醇渗透通量随着温度的上升变化不大.但对于高含水量(25%)的料液,料液的极性增加,从而降低聚电解质多层膜的阴阳离子之间的作用^[14],使聚电解质多层膜发生溶胀,破坏LbL膜致密的交联网络结构.因此,随操作温度的升高,异丙醇渗透通量也随之上升(尤其温度高于35℃后),导致膜的选择性变差,分离因子下降.Zhang等^[18]也曾报道了在水溶液中溶胀作用会降低自组装膜的分离效果.

上述实验结果表明,对于高含水量(25%)的料液,操作温度低于35℃时,温度升高破坏了异丙醇和水的氢键作用力,增加了水的推动力起主导作用,使LbL膜的分离因子上升;而温度高于35℃后,膜的溶胀效应占主导作用,导致分离因子下降.此外,图3还清楚显示,当料液中水含量较少时,PDDA/PSS自组装膜具有较高的分离因子,而在水含量较多时自组装膜有较大的渗透通量.在55℃,(PDDA/PSS)₆PDDA-1膜分别用于分离含水量5%和25%的异丙醇-水混合料液时,膜的分离因子分别为345和19.6,而渗透通量分别为2.51和4.12 kg·m⁻²·h⁻¹.

2.4 自组装膜的表面形貌

图5(A)~(D)依次为(PDDA/PSS)₆PDDA-0,(PDDA/PSS)₆PDDA-0.1,(PDDA/PSS)₃-1及(PDDA/PSS)₆PDDA-1多层复合膜表面的SEM照片.对比图5(A)~(D),在无盐情况下组装的(PDDA/PSS)₆PDDA-0多层膜具有粗糙的表面结构,当在组装溶液中加入NaCl,(PDDA/PSS)₆PDDA-0.1多层膜表面规整度有所提高,随着盐浓度的提高,(PDDA/PSS)₆PDDA-1多层膜表面平坦光滑.对比图5(B)和图5(C)及在不同条件下石英片上组装的紫外吸收量的结果^[15]可以发现,相对于增加组装层数,增加组装溶液中盐浓度对增加膜厚度贡献更大.图5(A)~(D)的变化趋势说明,有盐存在下组装的自组装膜具有更大的厚度,使粗糙的带有缺陷的底膜表面形貌变得光滑致密,从而提高了膜的分离因子.

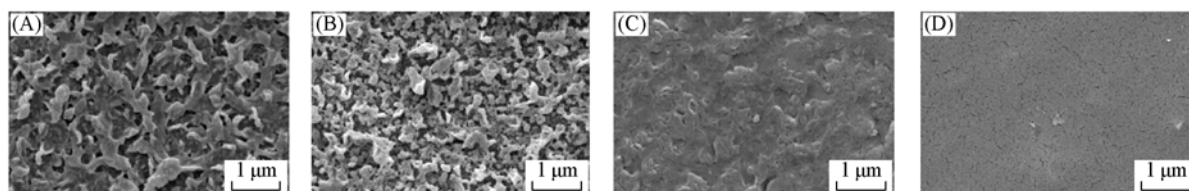


Fig. 5 SEM micrographs of (PDDA/PSS)₆PDDA-0(A), (PDDA/PSS)₆PDDA-0.1(B), (PDDA/PSS)₃-1(C) and (PDDA/PSS)₆PDDA-1(D) multilayer membranes

3 结 论

采用层层自组装法,在含有0~1 mol/L NaCl聚电解质溶液中组装制备了低层数(1~6.5双层)的PDDA/PSS LbL膜,考察了其在25~55℃范围内对异丙醇脱水的渗透汽化性能.结果发现,增加组装溶液中NaCl浓度和组装层数都能提高LbL渗透汽化膜的分离性能,而增加NaCl浓度比增加层数更有效.在NaCl浓度为1 mol/L的组装溶液中,所得(PDDA/PSS)₆PDDA的LbL膜在55℃下用于分离水含量为5%的异丙醇-水混合液,分离因子为345,渗透通量高达2.51 kg·m⁻²·h⁻¹.SEM图显示,增加组装溶液中NaCl浓度和组装层数都可使LbL膜表面变得光滑.在进料液异丙醇中水含量较低时,PDDA/PSS渗透汽化膜呈现渗透通量和分离因子同步上升的反“trade-off”现象.以上实验结果表明,膜的分离性能与组装液中聚电解质链尺寸及自组装LbL膜的结构规整性密切相关.

参 考 文 献

- [1] DONG Yong-Quan(董永全), ZHANG Lin(张林), HOU Tong-Gang(侯同刚), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(12): 2422—2426
- [2] XUAN Li-Jing(宣理静), QIAN Jin-Wen(钱锦文), CHEN You-Fang(陈幼芳), *et al.*. Progress in Chemistry(化学进展)[J], 2006, **18**(7/8): 950—955
- [3] LI Xiao-Dong(李晓东), SHEN Jia-Cong(沈家骢). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(10): 2000—

2005

- [4] YANG Xiao-Feng(杨晓峰), LI Xiao-Dong(李晓东), SHEN Jia-Cong(沈家骢). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(5): 974—977
- [5] Zhang X., Chen H., Zhang H.. Chem. Commun. [J], 2007, **14**: 1395—1405
- [6] Ma N. Y., Wang P., Wang Z. Q., *et al.*. Langmuir[J], 2006, **22**: 3906—3909
- [7] Zhang P., Qian J. W., An Q. F., *et al.*. Langmuir[J], 2008, **24**: 2110—2117
- [8] Krasemann L., Tieke B.. J. Membr. Sci. [J], 1998, **150**: 23—30
- [9] Krasemann L., Toutianoush A., Tieke B.. J. Membr. Sci. [J], 2001, **181**: 221—228
- [10] Zhang P., Qian J. W., Yang Y., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2008, **320**: 73—77
- [11] Toutianoush A., Krasemann L., Tieke B.. Colloids Surf. A[J], 2002, **198—200**: 881—889
- [12] Zhang P., Qian J. W., Yang Y., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2007, **288**: 280—287
- [13] Toutianoush A., Tieke B.. Mater. Sci. Eng. C[J], 2002, **22**: 459—463
- [14] Meier-Haack J., Lenk W., Lehmann D., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2001, **184**: 233—243
- [15] CHEN You-Fang(陈幼芳), QIAN Jin-Wen(钱锦文), YANG Ping(杨平), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(4): 787—789
- [16] Zhao Q., Qian J. W., An Q. F., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2008, **311**: 284—293
- [17] Bai Y. X., Qian J. W., Zhao Q., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2007, **299**: 45—53
- [18] Zhang G. J., Gu W. L., Ji S. L., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2006, **280**: 727—733

Pervaporation Performance of Polyelectrolyte PDDA/PSS Layer-by-layer Self-assembly Multilayer Membranes

ZHANG Peng, QIAN Jin-Wen*, XUAN Li-Jing, AN Quan-Fu

(Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization of Ministry of Education, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract Membrane separation is one of the promising applications of layer-by-layer technology. Poly(dialyldimethylammonium chloride)/poly(styrenesulfonate sodium salt) (PDDA/PSS) multilayer membranes were self-assembled in polyelectrolyte solutions with different NaCl concentrations. The influences of NaCl concentration of the dipping solutions, number of bilayers and feed temperature on the pervaporation performance of PDDA/PSS multilayer membranes were investigated. Scanning electron microscope (SEM) was used for measuring the surface morphology of the PDDA/PSS multilayer membrane. The results of the pervaporation tests show that the PDDA/PSS membranes assembled in high NaCl concentration have a good pervaporation performance, which can be explained by the chain size of polyelectrolytes in dipping solutions and the structure of LbL membranes. The (PDDA/PSS)₆PDDA multilayer membrane assembled in 1 mol/L NaCl has separation factor 345 and permeate flux $2.51 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ for separating 95% isopropanol isopropanol-water mixture at 55 °C. An anti-“trade-off” phenomenon was found and was explained in term of the dependence of both solvent interaction and the swelling of LbL membrane on the feed composition.

Keywords Polyelectrolyte multilayer membrane; Layer-by-layer self-assembly; Pervaporation; Anti-“trade off” phenomenon

(Ed.: W, Z)