

PDA/PIP 二胺混合聚酰胺复合纳滤膜制备及性能表征

王 磊, 刘婷婷, 米 娜, 高 哲, 苗 瑞, 呼佳瑞, 吕永涛

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 以聚砜超滤膜为基膜, 通过间苯二胺 (PDA)、哌嗪 (PIP) 与均苯三甲酰氯 (TMC) 界面聚合制备复合纳滤膜. 研究了不同 PDA/PIP 比例下复合纳滤膜的分离性能、接触角、功能层化学结构及表面形貌特征, 分析探讨了界面聚合条件对膜性能的影响. 结果表明: 随着 PDA/PIP 混合物中 PDA 含量的减小, 功能层聚集态逐渐从部分结晶向无定形态转变, 导致膜面粗糙度及接触角减小, 膜通量上升而截留率下降; PDA/PIP 质量比为 25/75 时膜性能最佳, 最佳聚合条件为: PDA、PIP 和 TMC 浓度分别为 0.5 wt %、1.5 wt %、和 0.1 wt %, 反应时间 60 s, 热处理温度及时间为 80 °C 和 3 min. 最佳条件下所得纳滤膜对四种无机盐的截留效率为 $\text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$; 相应通量大小为: $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$.

关键词: 复合纳滤膜; 间苯二胺; 哌嗪; 均苯三甲酰氯; 界面聚合

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2015)01-0108-07

Preparation and characterization of PDA/PIP mixtures polyamide composite nanofiltration membranes

WANG Lei, LIU Tingting, MI Na, GAO Zhe, MIAO Rui, HU Jiarui, LÜ Yongtao

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: Polyamide thin-film composite NF membrane was prepared by interfacial polymerization of 1,3-phenylenediamine (PDA), piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC) on polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane. The separation properties, contact angle, structure of the active layer polymer and the surface morphology of the composite membranes which prepared with different mass ratio of PDA/PIP, were systematically investigated. And the effect of interfacial polymerization conditions on the performance of composite membrane were carried out. The results showed that the shape of active layer has changed gradually from partially crystalline to amorphous state with the decrease of PDA in the PDA/PIP mixtures, which resulted in decreasing the roughness and contact angle of membrane surface. Moreover, the decrease of PDA led to the improvement of the pure water flux, accompanied by a decreased salt rejection of composite membrane. The optimum PDA/PIP mass ratio is 25/75 when the optimum polymerization conditions are as follows: the concentration of PDA and PIP is 0.5 wt % and 1.5 wt %, respectively, while the concentration of TMC is 0.1 wt %; reaction time is 60 s, curing temperature and curing time is 80 °C and 3 min, respectively. The rejection order of composite membrane prepared in the optimized condition to four salt solution was $\text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$, while the flux order was $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$.

Key words: composite nanofiltration membrane; 1,3-phenylenediamine; piperazine; trimesoyl chloride; interfacial Polymerization

纳滤膜是介于超滤和反渗透之间的一种新型膜分离技术, 它对二价离子、多价离子和相对分子量在 200 以上的有机物有较高的去除率, 且投资成本、运行费用低. 自问世以来, 该技术以其显著的分选特性受到人们的关注和重视, 并在水的软化、各种废水处理、食品加工、医药、石油工业等方面得到了广泛的应用.

目前, 应用最广泛的制备纳滤膜的方法是复合法. 这种方法生产出的商品化纳滤膜品种最多、产量最大^[1]. 复合法即在基膜上通过涂覆、界面聚合等方法制备具有纳滤级别的功能层, 制备方法主要

分为三步: (1) 微孔基膜的制备; (2) 在基膜上制备纳滤级别的功能层; (3) 适当的后处理^[2].

以聚砜为膜材料, 通过相转化法制备聚砜超滤膜, 然后以自制的聚砜超滤膜为基膜, 通过间苯二胺 (PDA) 和哌嗪 (PIP) 的混合水溶液与均苯三甲酰氯 (TMC) 的正己烷溶液进行界面聚合反应, 通过改变水溶液中两种二胺的比例, 制备了一系列复合纳滤膜. 研究了二胺单体组成与膜表面的结构、形貌和膜分离性能的关系. 分析探讨了界面聚合条件对膜分离性能的影响和膜对不同无机盐的截留性能.

收稿日期: 2014-08-28

修改稿日期: 2015-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(51178378; 51278408); 陕西省科技创新项目(2012KTCL03-06; 2013KTCL03-16); 西安建筑科技大学博士创新基金(DB03154)

作者简介: 王磊 (1971-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水污染控制及废水再生等理论与技术的研究. E-mail: wl0178@126.com

1 材料与方法

1.1 实验试剂

聚砜 (PSF), E6010, 德国BASF; N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 聚乙二醇 (PEG600), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVPk30), 分析纯, 上海蓝季科技发展有限公司; 聚乙二醇辛基苯基醚 (TritonX-100), 分析纯, 国药化学试剂有限公司; 丙烯酸 (AA), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 间苯二胺 (PDA, $\geq 99\%$), 天津市福晨化学试剂厂; 哌嗪 (PIP), 分析纯, 国药化学试剂有限公司; 均苯三甲酰氯 (TMC, 98%), sigma-alldish; 氯化钠、氯化镁、硫酸钠、硫酸镁均为分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 复合纳滤膜的制备

1.2.1 聚砜超滤膜的制备

通过溶液相转化法制备聚砜超滤膜。首先进行铸膜液的配置, 将 PSF、PVP k30、PEG600、AA、Triton X-100 按比例同时加入溶剂 DMAc 中, 并在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下机械搅拌 12 h , 将搅拌好的铸膜液于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温静置脱泡 4 h ; 在室温下将铸膜液在装有无纺织物的玻璃板上刮制成溶液膜, 并立即浸入以水为非溶剂的凝胶浴中, 待相分离基本完成并成膜后, 用去离子水反复冲洗多次以去除残留的有机物, 最后将膜保存在去离子水中 24 h 以确保相分离完全完成。得到的 PSF 超滤膜, 其纯水渗透系数为 $400 \pm 20\text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 切割分子量为 48 kDa , 接触角为 81.94° , 平均粗糙度为 5.21 nm 。

1.2.2 复合纳滤膜的制备

在室温下, 用间苯二胺 (PDA) 和哌嗪 (PIP) 按一定比例配制水溶液, 把均苯三甲酰氯 (TMC) 溶解于正己烷溶液配制有机溶液。首先将已经制备的无纺布支撑的聚砜超滤膜在 PDA 和 PIP 的混合水溶液中浸渍, 取出后用橡胶辊筒除去表面气泡与多余溶液, 晾干, 随后浸入 TMC 的正己烷有机溶液中反应一定时间, 取出来晾干, 然后经过热处理即得到复合纳滤膜, 存放于去离子水中备用。

1.3 复合纳滤膜的性能评价

纳滤膜性能测试方法: 采用小型错流平板纳滤试验装置如图 1 所示, 膜组件有效面积为 98.4 cm^2 。测试过程中, 原水温度恒定为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 操作压力为 0.6 MPa , 以 $2\text{ }000\text{ mg/L}$ 的 MgSO_4 溶液为对象,

评价渗透通量和除盐效果。水泵将原水压入纳滤膜组件, 渗透液和浓缩液分别收集在容量瓶中, 操作压力和透过纳滤膜组件的渗透液通量由回流管和浓水管上的调节阀来控制。试验前需要对纳滤膜在 0.7 MPa 压力下用去离子水预压 0.5 h , 然后在操作压力 0.6 MPa 下测定膜的通量和截留率。其中通量 $F=V/(A \times t)$, 式中, A 为膜的有效面积 (m^2), V 为溶液渗透量 (L), t 为时间 (h); 截留率 $R=(1-c_p/c_f) \times 100\%$, 式中 c_p 和 c_f 分别为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时产水和进水的

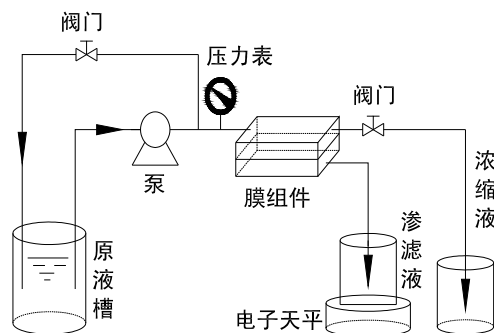


图1 小型错流平板纳滤试验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of cross flow flat nanofiltration test device

电导率 ($\mu\text{S/cm}$)。用 DDS-307 电导率仪测定过滤前后的盐水的电导率, 然后根据公式分别计算截留率。在膜性能测定实验中, 均进行多次平行试验。另外本研究中给出的实验数据皆为平均值, 标准偏差在 10% 以内。

1.4 复合纳滤膜表征

1.4.1 膜亲水性表征

采用 SL200B 型接触角测量仪测定表面接触角的方法来分析研究膜的亲水性。实验前将膜样品固定在载玻片上放入 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘干 10 h 。用静态法测量几个点的接触角数值, 并取测试结果的平均值以减少系统误差。

1.4.2 膜表面聚合物结构表征

采用 IRprestige-2 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测定膜表面聚合物的结构。实验前将膜刮制成很薄的薄膜, 将样品在真空烘箱中烘干。用傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对膜表面的聚合物进行红外光谱测定。

1.4.3 膜表面形貌表征

采用 Multimode 8.0 型原子力显微镜 (AFM) 观察膜的表面形态和粗糙度, 扫面面积为 $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ 。实验前将膜样品置于空气中晾干, 然后用双

面胶固定在基片上进行观察,获得的图像采用 Nanoscope Analysis 软件进行分析.

2 结果与讨论

2.1 PDA/PIP 质量比对复合纳滤膜性能的影响

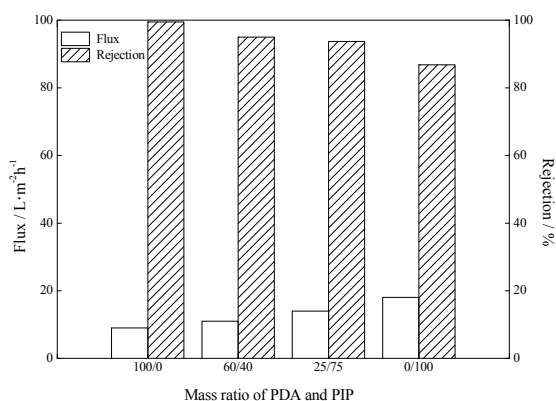


图 2 不同 PDA/PIP 质量比复合纳滤膜对 2 000 mg/L MgSO₄ 的分离性能

Fig.2 The separation performance of composite NF membranes with different mass ratio of PDA/PIP for 2 000 mg/L MgSO₄

图2所示为PDA/PIP质量比对复合纳滤膜盐溶液通量及无机盐的截留性能影响试验结果.由图2可知,随着混合水溶液中PDA/PIP中PIP含量的逐渐增大,复合纳滤膜的盐溶液通量逐渐增大,但对MgSO₄的截留率随着PIP含量的增大而减小.这主要是由PDA与PIP分子之间的结构差异所致.PDA与TMC反应生成的大分子网络具有较平整的空间结构形态.相反PIP分子为脂环族二胺,其六元环结构的最低能量状态和最稳定空间构象为椅式结构,这种椅式结构的PIP分子代替平面型PDA进入到聚合物主链,会破坏大分子的平整性,不利于聚合物分子的规整排列^[3],致使复合层结构均匀性变差,故无机盐溶液通量随着PIP含量的增加而增大,截留率反之.

2.2 不同 PDA/PIP 质量比复合纳滤膜功能层的化学结构

复合纳滤膜 PDA/PIP 质量比见表 1.

聚酰胺超滤膜和复合纳滤膜功能层红外光谱图如图 3 所示.聚酰胺红外光谱图的主要特征峰位分

别为: 1 665 cm⁻¹ 左右的聚酰胺中 C=O 的伸缩振动吸收峰(酰胺 I 带)、1 540 cm⁻¹ 左右的聚酰胺中 C-N 伸缩振动和 N-H 伸缩振动的偶合振动吸收峰(酰胺 II 带)以及 3 400 cm⁻¹ 左右的 N-H 的伸缩振动吸收峰.

由图 3 可知,4 种复合纳滤膜的功能层聚合物的红外光谱图在 1 665 cm⁻¹ 处都出现了酰胺 I 带吸收峰;复合纳滤膜(b)的功能层红外谱图中未出现酰胺 II 带吸收峰,而复合纳滤膜(c)~(e)功能层红外谱图的 1 540 cm⁻¹ 处都出现了酰胺 II 带吸收峰,而且峰强度逐渐增加.这些都表明了 TMC 和 PDA 与 PIP 的发生了聚合反应,在聚酰胺超滤膜表面形成了聚酰胺功能层.

PIP 与 TMC 反应生成聚酰胺的酰胺基团同时具有 C-N 键和 N-H 键,会出现酰胺 II 吸收峰;复合纳滤膜(b)的水相单体只有 PDA,所以红外光谱图中没有出现酰胺 II 吸收峰;复合纳滤膜(c)、(d)、(e)的水相中 PIP 的比例逐渐提高,所生成的聚酰胺中的 PDA-PIP 链节含量增加,聚酰胺分子链中 N-H 含量增多,导致酰胺 II 吸收峰逐渐增强.

2.3 不同 PDA/PIP 质量比复合纳滤膜的表面和断面形貌

图 4 所示为聚酰胺超滤膜和复合纳滤膜的三维表面形貌图,图 4 中,X、Y 轴代表了原子力显微镜的扫描范围,Z 轴代表相对高度.

由图 4 可以看出,聚酰胺超滤膜表面与复合纳滤膜表面存在明显的差异.聚酰胺超滤膜表面光滑、平坦,而复合纳滤膜表面存在一层较为粗糙的聚合层,并且聚酰胺超滤膜的接触角大于复合纳滤膜的接触角.这说明经过界面聚合反应在超滤膜表面形成了粗糙的功能层,并且由于胺官能团的强亲水性,导致复合纳滤膜表面的接触角小于超滤膜的接触角.与聚酰胺超滤膜相比,复合纳滤膜有较大的粗糙度和较强的亲水性,可以说明在复合纳滤膜表面形成了功能层.表 2 所列为聚酰胺超滤膜和复合纳滤膜的表面粗糙度参数和接触角.

表 1 复合纳滤膜 PDA/PIP 质量比
Tab.1 The mass ratio of PDA and PIP for composite NF membrane

膜编号	a	b	c	d	e
PDA/PIP	0/0	100/0	60/40	25/75	0/100

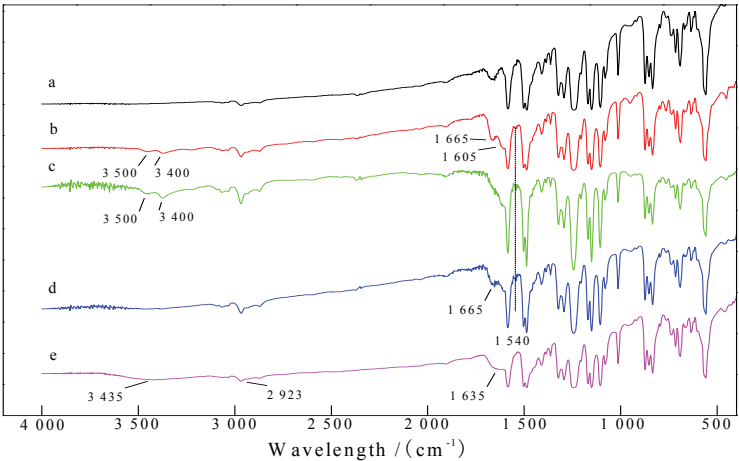


图 3 聚砜超滤膜和复合纳滤膜功能层红外光谱图

Fig.3 The FTIR of PSF UF membrane and the active layer on the composite NF membrane

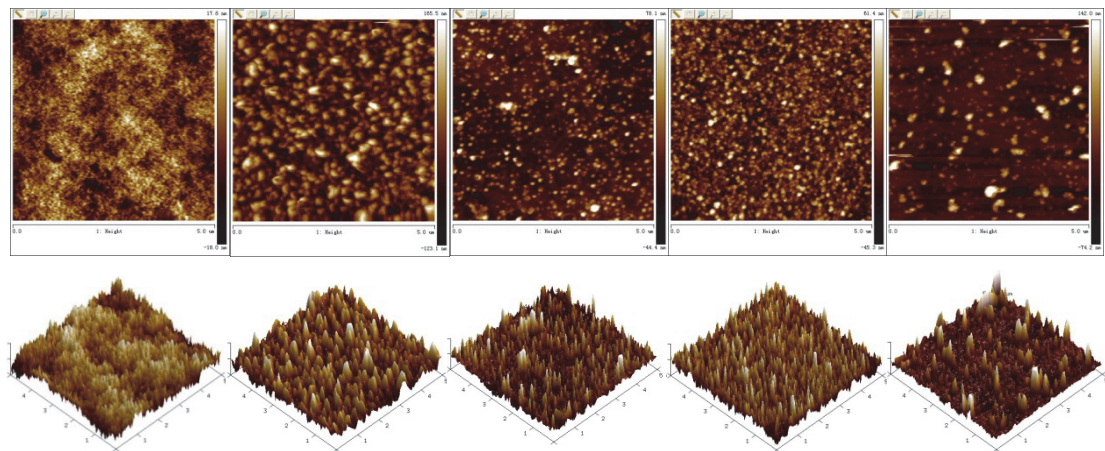


图 4 聚砜超滤膜和复合纳滤膜的表面形貌

Fig.4 The AFM images of the surface morphologies of PSF UF mambrane and composite NF membrane

由表 2 可以看出,随着水相中 PIP 比例的增加,膜表面的粗糙度呈减小趋势.这与 Kim 等^[4]的报道中膜结构、性能的变化规律相符合.但膜的结构和性能的变化原因仍有待进一步研究.同时随着水相中 PIP 比例的增加,接触角也呈降低趋势,这是因为哌嗪的亲水性大于间苯二胺的亲水性.

2.4 界面聚合条件对复合纳滤膜性能的影响

根据不同 PDA/PIP 质量比的复合纳滤膜性能分析,得出在 PDA/PIP 质量比为 25/75 时,所得复合纳滤膜的通量及截留率等综合性能相对优良,所以在此条件下制备了复合纳滤膜,进一步探讨界面聚合条件对其性能的影响.

表 2 聚砜超滤膜和复合纳滤膜的表面粗糙度参数和接触角

Tab.2 The roughness and contact angle of PSF UF membrane and composite NF membrane

膜	粗糙度			接触角
	R_a	R_q	R_m	
聚砜超滤膜(a)	5.21	4.18	39.9	81.94
复合纳滤膜(b)	37.9	29.9	360	40.28
复合纳滤膜(c)	26.6	17.3	299	37.57
复合纳滤膜(d)	16.7	12.1	184	31.33
复合纳滤膜(e)	15.1	11.8	170	28.67

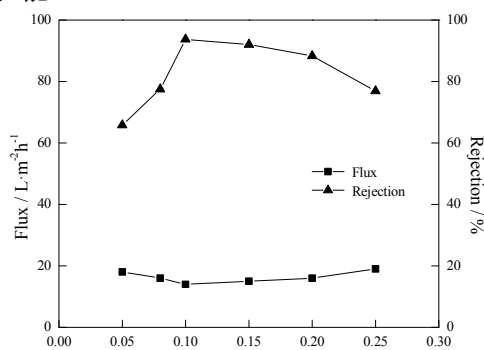
(注: R_a 为平均粗糙度; R_q 为均方根粗糙度; R_m 为最大粗糙度)

2.4.1 TMC浓度和反应时间对复合纳滤膜性能的影响

TMC浓度对复合纳滤膜盐溶液通量和无机盐

截留率的影响如图5所示.由图5可知,当TMC浓度从0.05 wt %增大到0.1 wt %,通量从18L/(m² · h)减小到 14 L/(m² · h),而截留率从65.8 %上升到

93.7 %。这是因为界面聚合反应随着有机相中 TMC 浓度增大而加剧,致使形成密实完整的交联功能层,减弱了复合纳滤膜的渗透性能,增强其对无机盐的截留性能。



(测试条件: 0.6 MPa, 20 °C, 2 000 mg/L MgSO₄)

图 5 TMC 浓度对复合纳滤膜性能的影响
Fig.5 Effect of TMC concentration on the performance of composite NF membrane

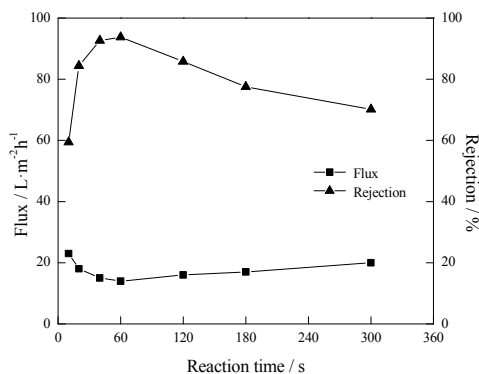
随着 TMC 含量的继续增大,过强的界面反应致使瞬间形成密实较厚的功能层结构。此外,由于水相中 PDA 消耗殆尽,部分剩余酰氯基团转化为羧基而失活,因此生成的聚合物变得松散,导致通量增大、截留率下降。因此, TMC 的适宜浓度为 0.1 wt %。

图 6 为反应时间对复合纳滤膜盐溶液通量和无机盐截留率的影响。从图 6 可知,反应进行到 60 s 时截留率最高,达到 93.7 %,但通量最小,仅为 14 L/(m²·h)。分析认为由于 TMC 是高活性单体,能够与胺基快速反应,所以反应进行到 60 s 时,膜表面就形成了致密的功能层。当反应时间继续延长到 300s,完善的功能层阻碍了水相单体和有机相单体之间的反应,界面处两种单体的浓度和扩散速率的差异导致摩尔比发生变化,复合纳滤膜的截留率降低、通量上升。因此,适宜的聚合反应时间为 60 s。

2.4.2 热处理温度和时间对复合纳滤膜性能的影响

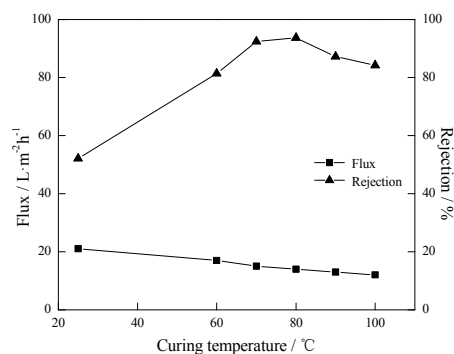
热处理温度对复合纳滤膜盐溶液通量和无机盐截留率的影响如图 7 所示。从图 7 可以看出,热处理温度从 25 °C 上升到 100 °C,复合纳滤膜通量由 21 L/(m²·h)缓慢减小到 12 L/(m²·h);不同的是,当热处理温度从 25 °C 上升到 80 °C 时,复合纳滤膜的截留率从 52.1 % 上升到 93.7 %。这是因为高温加剧高分子链的运动,并导致间苯二胺分子黏度下降,扩散阻力随之下降、扩散速度提高,使参与反应的间苯二胺的量变大,膜表面形成的功能层更加

密实^[5],膜的截留率上升。但是,过高的温度会加快已生成的聚酰胺水解,不利于高分子量聚酰胺的生成,导致截留率下降。因此,当温度达到 100 °C 时,截留率下降至 84.2 %。所以,适宜的热处理温度为 80 °C。



(测试条件: 0.6 MPa, 20 °C, 2 000 mg/L MgSO₄)

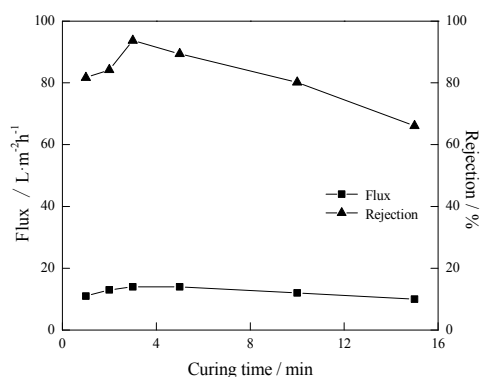
图 6 反应时间对复合纳滤膜性能的影响
Fig.6 Effect of reacting time on the performance of composite NF membrane



(测试条件: 0.6 MPa, 20 °C, 2 000 mg/L MgSO₄)

图 7 热处理温度对复合纳滤膜性能的影响
Fig.7 Effect of curing temperature on the performance of composite NF membrane

图 8 所示为热处理时间对复合纳滤膜盐溶液通量和无机盐截留率的影响。从图中可以看出,当热处理时间从 1 min 增加到 3 min,复合纳滤膜的通量从 11 L/(m²·h)缓慢增加到 14 L/(m²·h);而截留率从 81.7 % 上升到 93.7 %;但继续延长热处理时间,复合纳滤膜的通量和截留率均下降。原因在于热处理开始时,支撑膜和功能层的孔径收缩致密化,而且表面功能层进一步交联反应,故截留率上升。由于聚酰胺聚合反应是放热反应,随着热处理时间的延长,聚酰胺水解形成亲水性更强的高分子,而且也可能是受热收缩程度不同导致基膜和表皮活性层断裂、脱落出现缺陷,两者共同作用导致截留率下降,所以,适宜的热处理时间为 3 min。



(测试条件: 0.6 MPa, 20 °C, 2 000 mg/L MgSO₄)

图8 热处理时间对复合纳滤膜性能的影响

Fig.8 Effect of curing time on the performance of composite NF membrane

2.4.3 复合纳滤膜的无机盐的分离性能特征

目前, 纳滤膜常被用于高盐水的净化, 而高盐水中钠、镁化合物普遍存在, 因此选择纳、镁无机化合物对膜的无机盐分离性能进行考察. 配制浓度为 2 000mg/L 的 NaCl、Na₂SO₄、MgCl₂、MgSO₄ 四种盐溶液分别进行实验, 结果见图 9 所示.

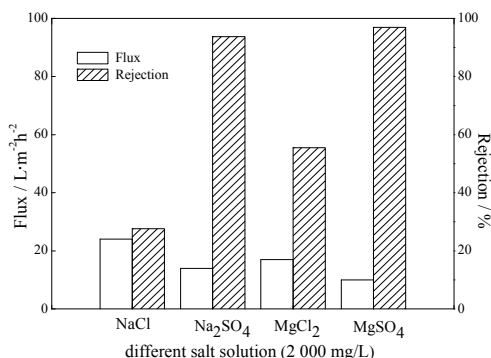


图9 复合纳滤膜对不同盐溶液的分离性能

Fig.9 The separation properties of NF membrane for different salt solution

由图 9 可以看出, 复合纳滤膜对四种不同无机盐的截留率次序为: MgSO₄ > Na₂SO₄ > MgCl₂ > NaCl; 相应盐溶液的透水通量大小次序为: NaCl > MgCl₂ > Na₂SO₄ > MgSO₄. 显然, 复合纳滤膜对硫酸盐截留率明显大于其对氯化盐的截留效应, 而氯化盐的透水性能优于硫酸盐溶液, 这可能是因为硫酸盐与氯化盐溶液的扩散系数差异所致. Schaep J.等人^[6]实测得到了 NaCl、MgCl₂、Na₂SO₄、MgSO₄ 四种无机盐离子的扩散系数, 硫酸盐离子的扩散系数明显大于氯化盐离子, 致使复合纳滤膜对二者的截留及渗透性能的差异. 因此, 复合纳滤膜分离无机盐溶液的过程中, 无机盐离子的扩散系数是控制其传输机制的关键参数之一, 较大的扩散系数致使无机盐离子极易通过膜体进入渗透液, 导致较低的

截留效应, 相应无机离子在膜面及膜孔道中的累积吸附亦减缓, 渗透通量较大.

图 10 所示为复合纳滤膜对不同浓度 MgSO₄ 溶液的分离性能. 由图中可以看出, 当 MgSO₄ 浓度从 1 g/L 增加到 3 g/L, 复合纳滤膜截留率从 84.4 % 上升到 99.4 %; 通量由 17 L/(m²·h) 减小到 12 L/(m²·h); 显然截留率随 MgSO₄ 浓度的增加而逐渐增大, 而渗透通量呈现逐渐减小趋势. 这是因为

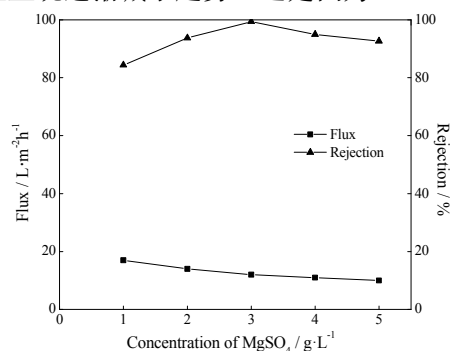


图10 复合纳滤膜对不同浓度 MgSO₄ 的分离性能

Fig.10 The separation properties of NF membrane for different concentration of MgSO₄

在无机盐分离过程, 带负电的膜面极易吸附 Mg²⁺ 离子, 电荷中和使得膜面对 SO₄²⁻ 的排斥效应减弱, 加剧了 Mg²⁺ 及 SO₄²⁻ 在膜面的吸附累积, 随着无机盐浓度的增大吸附累积速率会逐渐加强, 即截留率增大; 但是跨膜阻力随着无机盐离子在膜面的不断累积亦在加剧, 相应渗透通量减小. 但是, 当 MgSO₄ 浓度继续增加到 5 g/L, 截留率下降到 92.6 %, 而通量减小到 10 L/(m²·h). 这时因为当盐浓度达到一定值后, 瞬间形成的浓差极化致使膜面大量的 SO₄²⁻ 透过膜而打破了膜两侧的电中和, 相应 Mg²⁺ 的透过率增大来维持电中性, 导致了截留率及渗透通量的减弱.

3 结语

(1) 在以聚砜超滤膜为基膜, 通过间苯二胺 (PDA)、哌嗪 (PIP) 与均苯三甲酰氯 (TMC) 界面聚合制备聚酰胺复合纳滤膜的过程中, PDA/PIP 的比例直接影响着所生成聚酰胺的聚集态. PDA 比例越低, 复合纳滤膜表面粗糙度越小, 接触角越小, 膜通量越大而截留率越低.

(2) 在不同 PDA/PIP 质量比条件下制备复合纳滤膜, 通过复合纳滤膜的接触角、表面聚合物结构及膜的表面形貌分析以及复合纳滤膜对 MgSO₄ 分离性能的研究表明, 最佳 PDA/PIP 质量比为

25/75. 在最佳 PDA/PIP 质量比条件下, 最佳聚合条件为: PDA 浓度 0.5 wt %, PIP 浓度 1.5 wt %, TMC 浓度 0.1wt %, 反应时间 60 s, 热处理温度 80 °C, 热处理时间 3 min.

(3) 在最佳聚合条件下制备的复合纳滤膜对四种不同类型无机盐的截留率的次序依次为 $\text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$; 通量次序为: $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$. 带负电的复合纳滤膜在 PDA/PIP 二胺单体的影响下, 对上述无机盐的截留效应所表现的特点主要是扩散系数差异所导致的.

参考文献 References

- [1] 杨玉琴. 纳滤膜技术研究及市场进展[J]. 信息记录材料, 2011,12(6):41-49.
YANG Yuqin. The research and market progress of nanofiltration membrane [J]. Information Recording Materials, 2011,12(6):41-49.
- [2] 谢景源,杜启云,王薇. 有机纳滤膜的制备技术[J]. 功能材料, 2007,38(9):2766-2769.
XIE Jingyuan, DU Qiyun, WANG Wei. Preparation technology of organic nanofiltration membrane[J]. Journal of Functional Materials, 2007,38(9):2766-2769.
- [3] 魏菊,张守海,武春瑞,等. 单体结构对聚酰胺类复合膜分离性能的影响[J]. 高分子学报, 2006,4(2):298-302.
WEI Ju, ZHANG Shouhai, WU Chunrui, et al. Relationship between interfacial polymerization monomer structure and separation properties of PPESK based composite membrane [J]. Acta Polymerica sinica, 2006, 4(2): 298-302.
- [4] KIM I C, JEGAL J, LEE K H. Effect of aqueous and organic solutions on the performance of polyamide thin-film composite nanofiltration membranes[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, 2002, 40(19):2151-2163.
- [5] RAO A P, JOSHI S V, TRIVED J J. Structure-performance correlation of polyamide thin film composite membranes: effect of coating conditions on film formation[J]. Journal of Membrane Sci, 2003,211(1):13-24.
- [6] SCHAEPE J, VAN der Bruggen B, VANDECASTEELE C, et al. Influence of ion size and charge in nanofiltration [J]. Separation and Purification Technology, 1998,14(1-3):155-162.
- (上接第 90 页)
WANG Zhanyou. Research on natural ventilation technique used in Building[J]. Building energy efficiency, 2007(7): 20-23.
- [3] 西安建筑科技大学绿色建筑研究中心. 绿色建筑[M]. 北京: 中国计划出版社, 1999.
Research center of green architecture XAUAT. Green building[M]. Beijing: China planning Press, 1999.
- [4] 曾志辉, 陆琦. 广州竹筒屋室内通风实测研究[J]. 建筑学报, 2010(S1): 88-91.
ZENG Zhihui, LU Qi. Research and measurement of indoor ventilation in GuangZhou Zhutong house[J]. Journal of architecture, 2010(S1): 88-91.
- [5] 陈勇, 王旭, 孙炳楠, 等. 单体房间室内通风多影响因素的试验研究[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2012(4): 658-664.
CHEN Yong, WANG Xu, SUN Bingnan, et al. Wind tunnel experimental study on single room ventilation affected by miscellaneous factors[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2012(4): 658-664.
- [6] GB/T18883-2002 室内空气质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
GB/T18883-2002 Indoor air quality standard[S]. Beijing: Chinese Standards Press, 2002.
- [7] 石莹. 中美建筑通风系统标准对比及自然通风应用效果分析[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
SHI Ying. Building ventilation system standards contrast between China and the US and natural ventilation application performances analysis[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013.
- [8] 付衡, 龚延风, 余效恩, 等. 夏热冬冷地区自然通风对居住建筑热环境和能耗的影响[J]. 建筑节能, 2013(8): 21-28, 41.
FU Heng, GONG Yanfeng, YU Xiaoen, et al. Natural ventilation influencing residential building's thermal environment and energy consumption in Hot summer and cold winter area[J]. Energy efficiency, 2013(8): 21-28, 41.
- [9] 徐永平. 湿热气候区高层公寓建筑自然通风组织设计研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
XU Yongping. Study on the natural ventilation organization design in Hot-humid climate zones with high-rise apartment buildings[D]. Guangzhou: South china university of technology, 2013.
- [10] 陈晓扬, 薛家薇, 郑彬. 泉州手巾寮民居夏季热环境实测分析[J]. 建筑学报, 2010(S1): 84-87.
CHEN Xiaoyang, XUE Jiawei, ZHENG Bin. Field study on thermal environment of Quanzhou traditional ShoujinLiao residence in summer[J]. Journal of architecture, 2010(S1): 84-87.
- [11] 解明镜. 湘北农村住宅自然通风设计研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010.
XIE Mingjing. The study on the natural ventilation design of rural residential houses in the north of Hunan Province[D]. Changsha: Hunan University, 2010.
- [12] 周军莉. 建筑蓄热与自然通风耦合作用下室内温度计算及影响因素分析[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.
ZHOU Junli. Calculation of indoor air temperature and analysis of relative Factors in natural ventilated buildings coupled with thermal mass[D]. Changsha: Hunan University, 2009.

(本文编辑 沈波)

(本文编辑 桂智刚)