

三醋酸纤维素中空反渗透丝液相共辐照接枝改性的研究

赵尧阶 夏元初 岳 巍

(浙江省技术物理应用研究所)

摘要 为改善 CTA 中空纤维反渗透丝的反渗透性能(脱盐率、产水量和抗压密性),我们开展了液相共辐照接枝改性的研究。本文对 St/Pyd/CCl₄ 接枝混合液中各组分的作用与配比、某些接枝工艺参数、接枝对膜的反渗透性能的影响以及接枝对 CTA 中空丝的溶剂效应等进行了实验研究。

关键词 反渗透;中空膜;辐照接枝;三醋酸纤维素;溶剂效应。

前 言

三醋酸纤维素中空反渗透膜(下简称 CTA 中空丝)已在国家海洋局第二海洋研究所初步研制成功。为提高它的性能(脱盐率、产水量和耐压性)的可行性,我们对其进行了液相共辐照接枝研究。由于所见报道至今只有二醋酸纤维素(CA)均相膜的液相共辐照接枝工作^[1-3],故对 CTA 中空丝的直接辐照接枝改性的研究尚具有较大程度的尝试性。

我们选择苯乙烯(St)/吡啶(Pyd)/四氯化碳(CCl₄)三元体系作为混合接枝液。这是因为:(1)目前海洋二所研制的 CTA 中空丝的主要弱点是抗压密性能较差,希望侧重于改善膜体的耐压性能;(2)St/Pyd/CCl₄ 接枝体系已被证明对 CA 均相平板膜的改性是有效的^[3]。本文对该接枝液中各组分的作用与配比、某些接枝工艺参数、接枝对膜的反渗透性能的影响以及接枝液对膜的溶剂效应进行了实验研究。

实 验 部 分

1. 材料

(1)CTA 中空丝:国家海洋局第二海洋研究所提供,丝的外径为 300~400 μ,中空直径 100~150 μ。(2)试剂:St,化学纯,使用前先除去阻聚剂,然后经减压蒸馏纯化;Pyd 和 CCl₄ 皆为分析纯,未作进一步纯化。(3)反渗透性能测试装置:由海洋二所提供。

2. 实验方法

(1)液相共辐照接枝方法:将恒重的 CTA 中空丝放至盛有混合接枝液的辐照管内,抽空脱气后充氮。室温下在 20000 Ci 的 ⁶⁰Co 辐照源上进行其辐照接枝共聚。剂量率用距离控制,并用 Farmer-25003 剂量仪和化学剂量计校正,总辐照剂量用时间控制。辐照结束后,丝样在索氏抽提器中用苯萃洗,除去均聚物后恒重。接枝率按下式算得:

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{\text{接枝后丝重} - \text{接枝前丝重}}{\text{接枝前丝重}} \times 100\%$$

(2) CTA 中空丝的反渗透性能试测方法: CTA 中空丝粘接后, 装入测试装置, 预压半小时, 在选定的压力下, 由低到高逐点测定丝的反渗透性能。每改变一定操作压力要稳定 20 min。按海洋二所的评价方法, 输入液为自来水, 国产 DDS-11 A 型电导率仪测定水质, 脱盐率按下式算得:

$$\text{脱盐率}(\%) = \frac{\text{进口水的电导率} - \text{出口水的电导率}}{\text{进口水的电导率}} \times 100\%$$

(3) 溶剂效应影响膜体结构变化的实验方法: 选定若干与接枝液有关的试剂, 配制成一系列的浸泡液。随机选取长约 800 mm 单丝 10 根(二头打结, 测量结间长度), 一组 5 根, 分两组浸入同一浸泡液中。分别在浸泡前、浸泡二天后以及移浸入自来水后, 逐条量出丝长, 按组平均, 测定含水丝在浸泡液中和含浸泡液丝在水中二次正反溶剂交换过程发生的膜体结构的变化。

结 论 与 讨 论

1. CTA 中空丝液相共辐照接枝的条件选择

(1) 接枝液的组成与配比 在 CA 反渗透膜的辐射接枝改性中, St/Pyd/CCl₄ 是一个比较理想的接枝体系^[3]。在该混合接枝液中, St 为接收单体, Pyd 为膜体溶胀剂, CCl₄ 为链转移剂。Pyd 在液相共辐照接枝的作用见图 1。无溶胀剂存在时, 随着辐照剂量的增加, 接枝率增加并迅速达到饱和出现“坪区”。这是因为 CTA 在 St 中不溶胀, 接枝单体难以进入膜的内部, 接枝反应在膜的表面进行。随着膜的溶胀, 单体有可能进入膜的内部, 接枝部位可深入到膜体内部。

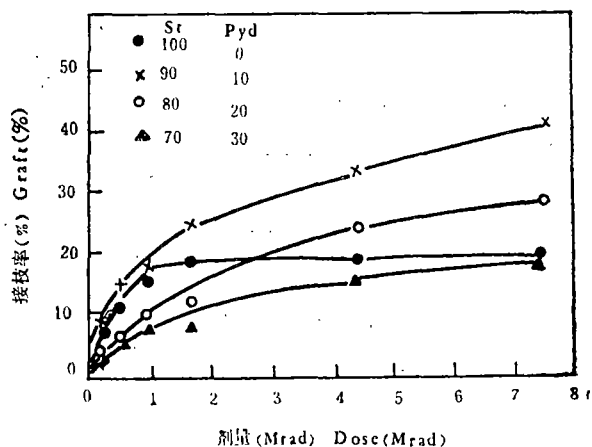


图 1 接枝液中不含链转移剂时的 CTA 接枝率随辐照剂量改变的函数关系

Fig. 1 Grafting yield as a function of dose for styrene grafting to CTA hollow fibre membrane in absence of chain transfer agent CCl₄

溶胀剂的比例越高, 剂量-接枝率曲线越趋向线性。实验表明, 溶胀剂浓度高而其接枝率反而低。V. Stannett 认为^[1], 这是因为 Pyd 浓度低时, 增加凝胶作用从而增加了接枝链的长度, 导致接枝率的增加。CCl₄ 在液相共辐照接枝中的作用见图 2。在极高浓度的 CCl₄ 存在时, Pyd 浓度超过 20% 时, 接枝动力学曲线接近于直线, 这表明此时的接枝过程已不受扩散作用的限制^[4]。同时, 在极高浓度的 CCl₄ 存在时, 接枝侧链的长度比无 CCl₄ 存在时要短 100 倍。这种由“短链接枝”得到的接枝共聚物不会出现 St 浓集的疏水区域, 从而使接枝膜有较好的反渗透性能^[3]。根据实验结果, 我们选择的接枝液中三个组分的配比是 St/Pyd/CCl₄ = 20/20/60。

(2) 辐照剂量、剂量率及其辐照后效应 图 3 给出了 St/Pyd/CCl₄ 配比为 20/20/60 的接枝体系, 在三种不同剂量率下, 接枝率随辐照剂量变化的关系曲线。总辐照剂量一定时, 接枝率随辐照剂量增加的速率(图中直线的斜率)随辐照剂量率增大而减少。即低剂量率时 St 的接枝效果好, 但剂量率太低使辐照时间延长。我们选择的辐照剂量率为 0.18 Mrad/h, 总辐照时间为 20~24 h。有关辐照后效应的实验数据归纳在表 1 中。实验表明, 辐照处理的后效应不允许忽视。样品在辐照结束后立即处理与放置 5 天后再处理就可带来 17~20% 的接枝率差别。

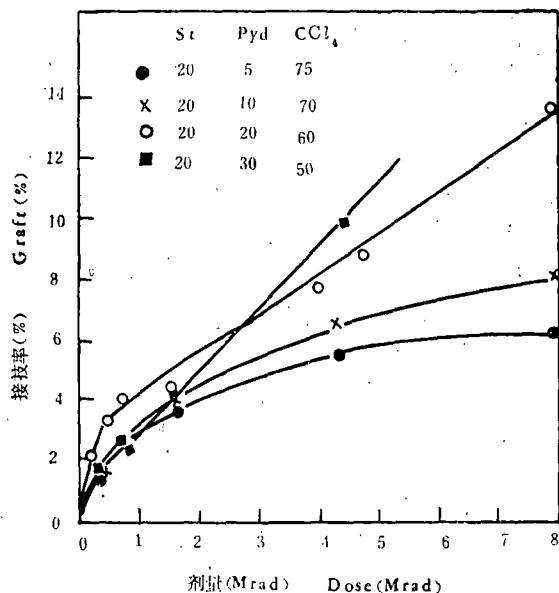


图2 接枝液中包含 CCl_4 时的 CTA 接枝率随辐照剂量改变的函数关系
(辐照剂量率: 0.18 Mrad/h)

Fig. 2 Grafting yield as a function of dose for styrene grafting to CTA hollow fibre membrane in presence of chain transfer agent CCl_4

的反渗透性能测试数据如表3所示。接枝后的 CTA

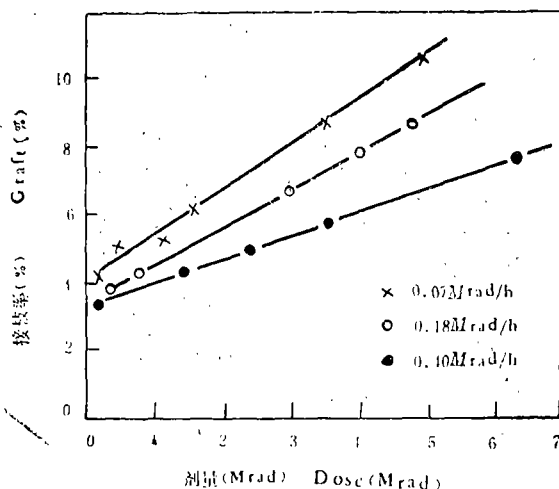


图3 CTA 中空丝在 St/Pyd/CCl_4 体系中的接枝率与剂量率的关系
(接枝液配比: $\text{St/Pyd/CCl}_4 = 20/20/60$)

Fig. 3 Relation of grafting yield to irradiation dose rate of styrene grafting to CTA hollow fibre samples in St/Pyd/CCl_4 system

(3) 辐照气氛的影响 CTA 中空丝含有大量的水份, 根据测定结果, 其含水量高达 66%。而在 $\text{St/Pyd/CCl}_4(20/20/60)$ 的接枝液中, 水的溶解度约为 10%。因此, 接枝液中的水份对 CTA 中空丝接枝带来的影响是实验中关心的一个问题。此外, 若能直接在空气中进行辐照处理, 无疑会带来极大的方便。接枝液中的含水量对接枝产额的影响见表 2。结果表明, 在配比为 20/20/60 的 St/Pyd/CCl_4 的接枝液中, 渗入一定量水后并不严重影响接枝过程。这对含水膜的直接接枝工艺评价是有意义的。图 4 为辐照气氛对接枝的影响, 在氮气气氛下接枝的产额比空气气氛高些。原因是空气中的氧可能与辐射诱发产生的一部份 CTA 或 St 的自由基, 形成过氧化物而使接枝反应终止。

2. CTA 接枝丝的反渗透性能

根据上面的实验结果, 我们选择配比为 20/20/60 的 St/Pyd/CCl_4 作为接枝液, 辐照剂量率为 0.18 Mrad/h , 总辐照剂量为 4~5 Mrad, 氮气气氛中室温下进行 CTA 中空丝的液相共辐照接枝共聚, 接枝率为 8.4%。接枝前后的丝中空丝的脱盐率和耐压性能有了较大的提高, 但产水量有很大下降, 这与 CA 接枝膜的结果相当一致^[1]。影响 CTA 接枝丝产水量衰减的原因可通过表 4 来说明。表 4 为 CTA 接枝丝(接枝条件同前)、浸泡丝和对照丝的反渗透性能测试结果。浸泡丝和接枝丝的差别是后者仅在接枝液中进行浸泡而不进行辐照。显然, 接枝丝的反渗透性能测试数据反映了接枝和溶剂二种效应之和, 而浸泡丝的数据只反映了溶剂效应的影响。以操作压力 16 kg/cm^2 为例, 接枝丝产水量损失为原丝的 85.2%, 其中纯溶剂效应而引起的产水量损失为 69.8%, 接枝效应引起的损失只有 15.4%。因此, 导致 CTA 中空丝产水量下降的主要环节发生在辐射接枝以前, 即主要是“溶剂”效应而不是“接枝”效应引起的。

3. CTA 中空丝在 St/Pyd/CCl_4 接枝液中的溶剂效应

(1) 对 CTA 中空反渗透丝的膜体的基本

表 1 辐照后效应对接枝率的影响

Table 1 The effect of radiation post-effect on graft

样品号 No	辐照剂量 Dose (Mrad)	辐照后的处理时间 Treated time after irradiation	接枝率(%) Graft(%)	接枝率增加(%) Graft increase(%)
1	2.88	当即处理 In an instant	6.1	0
		室温下存放 8~10 小时后处理 After store 8~10 h. at room temperture	7.1	16.4
		室温下存放 5 天后处理 After store 5 days at room temperature	7.3	20.0
2	3.96	同 上	6.4	0
			7.6	18.8
			7.8	22.0
3	4.18	同 上	7.1	0
			7.5	5.6
			8.3	17.0

实验条件：接枝液为 St/Pyd/CCl₄(20/20/60)，辐照剂量率为 0.18 Mrad/h。

表 2 含水接枝液对接枝产额影响情况的观察

Table 2 The effect of water content in grafting system on graft

含水量 (%) Water content(%)	0	5	7	10
接枝率 (%) Graft(%)	7.5	7.5	8.0	8.0

(辐照剂量率为 0.18 Mrad/h; 辐照剂量 4.32 Mrad)

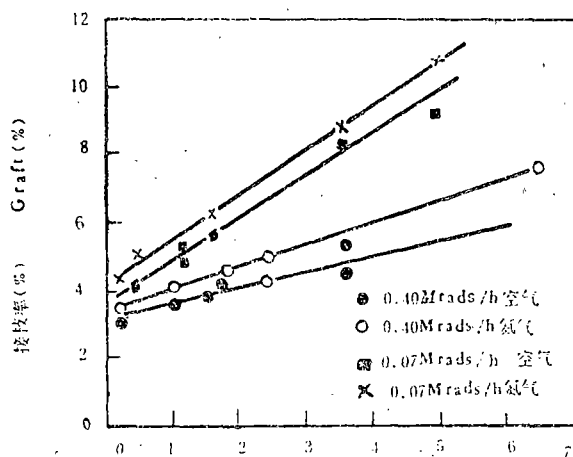


图 4 辐照气氛对 CTA 中空丝接枝率的影响
(接枝液配比为 St/Pyd/CCl₄ 20/20/60)

Fig. 4 The effect of irradiation atmosphere on
grafting mixture composition
St/Pyd/CCl₄(20/20/60)

认识 图 5 为通过电镜获得的 CTA 中空丝的形态观察图。其中(a)为丝的几何形态描述,包括粗细尺寸,中孔大小和膜壁厚度;(b)为膜壁的微孔结构特征,包括差异显著的内含结构层次:外表皮层、过渡层、疏松层和中孔皮层等。对本实验用的 CTA 中空丝可作如下结构模式描述(见图 6),中空内含水,外有致密皮层厚约 2 μ 左右,内有薄壁厚度在 1 μ 以下,中间为孔隙度较大的疏松层(包括过渡层),丝体外径为 300~400 μ,内孔直径为 100~150 μ,膜体壁厚为 50~100 μ。根据 Sourirajin 的“优先吸附-孔流”理论^[5~6],决定膜体反渗透性能的关键因素是膜体的微孔结构和孔壁的界面特性。因此 CTA 中空丝的脱盐率和产水量除与界面特性,即膜材料的性质有关外,原则上就

表 3 接枝前后的 CTA 中空丝反渗透性能测试结果
Table 3 Reverse osmosis properties of CTA hollow fibre membrane

样 品 Sample	测试项目 Test Program	操作压力 (kg/cm ²) Operating pressure						
		5	8	10	13	16	20	25
接 枝 丝 Grafted fibre membrane	脱盐率(%) Salt rejection(%)	79.5	84.3	87.9	89.5	90.5	90.6	90.2
	产水量(ml/min) Product flux (ml/min)	0.53	0.88	1.07	1.33	1.60	1.78	1.87
对 照 丝 Control fibre membrane	脱盐率(%) Salt rejection(%)	63.3	65.1	64.7	64.6	62.4	62.3	60.5
	产水量(ml/min) Product flux(ml/min)	2.15	3.7	4.2	4.65	4.0	3.4	2.85

表 4 联合平行实验的反渗透性能测试结果
Table 4 Determination of reverse osmosis properties with a parallel combinative experiment

样 品 Sample	试测项目 Test program	操作压力(kg/cm ²) Operating pressure				
		8	10	13	16	20
对 照 丝 Control fibre membrane	脱盐率(%) Salt rejection(%)	36.5	35.9	37.6	37.0	31.1
	产水量(ml/min) Product flux(ml/min)	3.70	3.96	4.63	5.00	5.78
浸 泡 丝 Soaked fibre membrane	脱盐率(%) Salt rejection(%)	38.5	39.2	43.4	42.3	35.7
	产水量(ml/min) Product flux(ml/min)	0.98	1.10	1.33	1.51	1.91
接 枝 丝 Grafted fibre membrane	脱盐率(%) Salt rejection(%)	41.0	45.4	50.7	46.7	37.9
	产水量 (ml/min) Product flux(ml/min)	0.44	0.55	0.63	0.74	0.95

决定于这一特定的丝体结构。

(2) 溶剂效应对 CTA 中空丝膜体结构的影响 我们采用精确测定“单丝”在溶剂作用过程前后长度变化的方法来显示膜体结构的宏观变化, 典型实验结果列于表 5 中。结果表明, 溶剂交换效应对膜体结构的变化是敏感的, 变化大小与接枝液的组成配比有关。根据 CTA 中空丝结构的模式可以设想, 当膜体内的水与接枝液在界面上接触时, 因互溶而迅速引起浓度变化。根据 Raoult 定律, 对于膜微孔内的水来说, 因界面上水浓度的急剧下降会产生一个由内向外的压力差。对于溶剂(接枝液)来说, 因其量大可使界面溶剂浓度迅速增大到接近本体浓度, 于是在这种不平

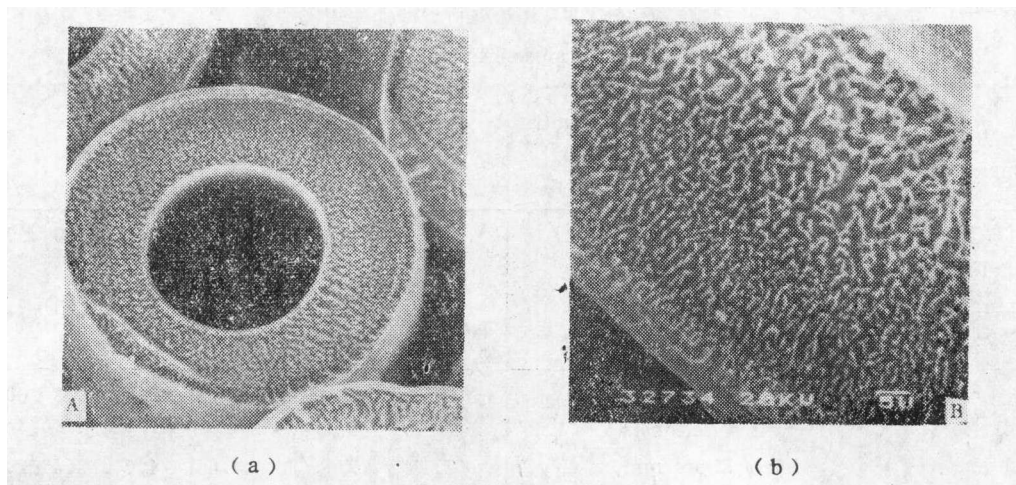


图5 CTA中空丝电子显微镜形态观察图

(a) 丝的横断面, 放大倍数 $\times 300$;

(b) 丝体膜壁内部的微孔结构, 放大倍数 $\times 1200$;

Fig. 5 A Photo of CTA hollow fibre membrane obtained with SME micrography

(a) A cross section, magnifying power $\times 300$

(b) Porous structure of membrane body, Magnifying power $\times 1200$

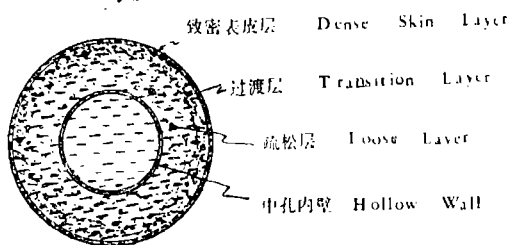


图6 含水CTA中空丝结构模式图

表示水

Fig. 6 The pattern of CTA wet hollow fibre membrane structure

衡力的作用下, 将导致微孔内的水迅速向溶剂转移。同时, 由于吡啶对膜体有极强的溶胀性, 这种溶剂转移必将引起膜体的伸长。溶胀剂吡啶的量越大, 膜伸长得越多。在反向交换过程中, 类似的过程又重复发生, 其结果使膜体收缩。这说明膜体一与接枝液接触其结构就发生了变化。

(3) 溶剂交换效应对膜体界面特性的影响 由表5可见, CTA中空丝浸泡在混合接枝液 St/Pyd/ CCl_4 (20/20/60) 中时, 膜体发生了伸长, 也就是说 CTA 中空丝的膜孔径增大。根据从理论上算得的通量-脱盐率等值曲线^[7], 膜孔径的增大应导致 CTA 中空丝产水量的增加和脱盐率的降低。但实验结果完全相反。所以, 导致产水量下降的唯一可能是膜体吸收了强疏水性的接枝单体 St 而改变了膜材料的界面特性。膜体对接枝液中某些组成的吸附现象可用表面热力学的 Gibbs 关系式^[8]来解释: 假如, 溶液的表面张力为 r , 溶质的表面浓度为 Γ_2 , 活度系数为 a_2 , 则有:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{\partial r}{\partial \ln a_2} \quad \text{或} \quad \Gamma_2 = -\frac{C}{RT} \frac{\partial r}{\partial C}$$

由此可见, 凡能导致表面张力下降的溶质皆可产生溶质表面吸附。

表 5 CTA 中空丝的溶剂效应引起的膜体结构的变化

Table 5 The change of porous membrane body resulting from effect of solvent on CTA hollow fibre membrane

接枝液的组成 Grafting mixture composition		浸泡前平 均 丝 长 (mm)	浸泡二天后 平均丝长 (mm)	移浸水中三天 后平均丝长 (mm)	浸泡引起的 丝长改变 (mm)	移浸水后 的丝长改变 (mm)	经二次溶剂交换 后的丝长总变化 (mm)
		Average length of fibres before soaking(mm)	Average length of fibres 2 days later after soaking(mm)	Average length of fibres 3 days later after rem- oving into wa- ter(mm)	The change of the average le- ngth of fibres after soaking (mm)	The change of average length of fibres after putting it into water(mm)	The change of average length of fibres after two times exch- anging solvent effect in turn (mm)
St/Pyd/ CCl ₄	20/10/70	798.9	802.1	796.3	+ 3.5	- 5.8	- 2.6
	20/20/60	751.1	761.0	755.3	+ 9.9	- 5.7	+ 4.2
	20/30/50	765.8	777.5	775.7	+ 11.7	- 1.8	+ 9.2

表中“+”表示丝长伸长，“-”表示丝长缩短

结 论

(1) CTA 中空丝可以与 CA 一样有效地实施液相共辐照接枝。接枝液包含接枝单体 St、溶胀剂 Pyd 和链转移剂 CCl₄。通过实验得到了有关辐照剂量、辐照后效应以及辐照气氛对接枝影响的数据。

(2) CTA 中空含水反渗透丝经液相共辐照接枝后，其脱盐率和抗压密性能提高，产水量下降。产水量下降的原因主要不是“接枝”效应而是“溶剂”效应。

(3) 接枝液对反渗透膜的溶剂效应主要包括两个方面：溶剂交换过程中导致膜体微孔结构的变化和膜体对接枝液中某些组成的吸附所引起的界面特性的改变。因此，在研究选择含水反渗透膜的接枝液组成和配比时要特别注意溶剂效应的影响。

国家海洋局第二海洋研究所淡化室中空组为本研究提供了原丝和部份测试工具，浙江省测试技术研究所蔡继炯同志为本研究提供了中空丝膜体结构电镜观察照片，在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] H. B. Hopfenberg, F. Kimura, P. T. Rigney and V. Stannett, *J. Polym. Sci.*, C 28, 243 (1969).
- [2] H. B. Hopfenberg, V. Stannett, F. Kimura and P. T. Rigney, *Appl. Polym. Symposia.*, 13, 139 (1970).
- [3] J. M. Bentvelzen, F. Kimura-Yeh, H. B. Hopfenberg and V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 (3), 809 (1973).
- [4] V. Stannett, H. B. Hopfenberg, E. Bittencourt and M. I. Haider; in *"Reverse Osmosis and Synthetic Membranes"*, Edited by Sourirajan, PP. 153~166, Ottawa, 1977.
- [5] S. Sourirajan, *"Reverse Osmosis"*, chapter 3, PP. 156~255, Academic press, New York, 1970.
- [6] T. Matsawra and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 273 (1981).
- [7] 赵尧阶, 夏元初, 水通量-脱盐率等值理论曲线的计算及其在辐射接收改性研究中的应用, 膜科学和分离技术, (待发表)
- [8] Arthur W. Adamson, *"Physical Chemistry of Surface"* Third Edition, Chapter VII PP. 335~339, chapter IX PP. 385~417, John Wiley and Sons, New York, London, Torontn.

A RESEARCH FOR IMPROVING PROPERTIES OF CTA HOLLOW FIBRE R. O. MEMBRANCES BY RADIATION GRAFTING

Zhao Yaojie Xia Yanchu Yue Wei

(The Institute of Applied Technical Physics, Zhejiang Province Academy)

ABSTRACT This is a work to improve reverse osmosis properties of CTA hollow fibre membranes by liquid mutual radiation grafting.

In this paper, the composition of monomer mixture, some parameters of grafting technology, the effect of grafting on R. O. properties of CTA hollow fibre membranes, and the solvent effect of grafting system on CTA hollow fibre membranes are described.

KEY WORDS Reverse osmosis; Hollow fibre membranes; Radiation grafting; Cellulose triacetate; Solvent effect.