

第 1 号

中国科学院大连化学物理研究所

研究报告与资料

芳香聚酰胺型不对称反渗透膜的形态学

陈嘉彦 毕庶春 张兴达 郑领英



一九八〇年十月

芳香聚酰胺型不对称 反渗透膜的形态学*

陈嘉彦 毕庶春** 张兴达** 郑领英

(中国科学院大连化学物理研究所 ** 中国科学院沈阳林业土壤研究所)

反渗透技术正日益广泛地应用于工业上的分离和纯化过程。反渗透膜的溶质脱除率、溶剂渗透性、化学和物理稳定性以及成本等方面的要求,促使人们在大量实践的同时,重视探索膜的结构形态与膜的分离性能的联系,以及膜材料和制膜工艺与膜的结构形态的联系,以便提高膜的性能。

电镜被认为是研究膜的结构形态的有力工具,先后受到不少人的重视。被用在:(i)研究膜的层结构以及考察工艺条件对其影响^[1-3];(ii)研究膜的基本构造单元以及探索它们的本质和起源^[5-9];(iii)揭示在成膜过程尤其是凝胶过程膜的横截面结构形态的变化^[9-12];(iv)阐明膜皮的形成与聚合物溶液的表面张力的关系^[13]以及比较各种溶剂对膜结构的影响^[14]等等。我们也曾先后报导了用切片法和复型法制样透射电镜观察研究芳香聚酰胺型不对称反渗透膜的一些结构形态特征^[15,16]。

虽然这十几年来人们使用电镜已积累了一定数量的膜结构形态的图象,但对于介释反渗透机理仍然存在许多结构上有争议的问题没有解决,对于通过电镜研究膜的结构形态来指导制膜实践,依然有许多工作需要深入。

迄今已对大量天然和合成高分子用作反渗透膜材料的可能性进行了研究,但目前工业上已广泛应用的商品化的不对称反渗透膜还只有醋酸纤维和芳香聚酰胺这两类^[17,18]。因此研究这两类膜的结构形态有一定的代表性和实际意义。早期反渗透膜的结构形态的研究多集中在醋酸纤维膜上。近年来也有用电镜研究芳香聚酰胺型反渗透膜的一些工作,其中有的在比较简化的制膜条件下,即铸膜液没有加热蒸发的条件下进行系统考察^[19];有的虽在加热蒸发的条件下考察但未见有较系统的研究报导^[3,12,15,16]。我们知道,一般芳香聚酰胺型不对称膜是用加热蒸发凝胶工艺制成的,因此比较加热蒸发与否的膜结构是有趣的。显然,影响因素更多,实际情况更为复杂。

本文以加热蒸发凝胶成膜的芳香聚酰胺型不对称反渗透膜为研究对象,电镜和光学显微镜观察相结合,扫描电镜观察的样品处理以临界点干燥法为主,观察膜的上下表面和横截面结构形态特征的变化。讨论侧重于结构上的几何因素与反渗透性能的关系。当然,对于全面阐

* 本文曾应邀在1979.9.17于西德 Tübingen 召开的第二届科学和工业上合成膜讨论会上交流。英文稿即将发表于国际“Desalination”杂志。简报即将发表于“科学通报”1980年第23期。

参加人员:刘惠敏部分电镜观察,姜熙杰、张遂之、郑长士和朱文刚合成膜材料,邵守兰、刘桂香制膜,朱瑞芝测定膜性能。

明膜本质与反渗透性能的联系,也应当考虑许多化学和物理的因素^[18,20],将来另作讨论。同时也初步探索了工艺条件对结构形态的影响。

实 验 方 法

1. 芳香聚酰胺型反渗透膜的制备及其评价

本文所用的几种芳香聚酰胺和芳香聚酰胺-酰肼膜材料,都是以二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂在低温下缩聚制得的。将缩聚物溶液倾入水中析出聚合物,经洗涤、烘干后,聚合物和 LiNO_3 按比例加入极性溶剂(DMAC),在加热搅拌下重新溶介。经过滤并脱除气泡后,在玻璃板上用玻璃刀刮制成膜,用电热板或烘箱加热蒸发到一定程度,带膜的玻璃板被浸入水中或其他凝胶剂中凝胶。

膜样品经评价装置测定其反渗透性能,一般用0.5%的NaCl水溶液、在 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下测定。

2. 电镜观察样品的处理及观察方法

膜样品的处理基本上沿用生物样品的制作技术。为了保持膜的原来结构,样品一般经2%锇酸水溶液固定,然后在水中用超声波清洗。样品添加脱水溶剂(乙醇或丙酮)逐级脱水。然后根据电镜观察的不同技术要求,分别作进一步处理。

(1) 透射电镜观察的样品处理^[15]

i. 超薄切片法:对于膜的横截面的观察,上述样品中的溶剂用环氧树脂与溶剂逐级交换,直到使样品包埋在环氧树脂并加热固化,然后用超薄切片机切片。

ii. 复型法:用醋酸纤维素纸复盖于上述膜的两侧并挤压,得负复型;在真空蒸镀仪中按约 $\tan^{-1} 0.7$ 对其进行铬投影,垂直喷碳;用丙酮溶掉醋酸纤维素纸并于水中展开,用铜网捞取铬-碳膜,得正复型。

(2) 扫描电镜观察的样品处理

i. 石蜡包埋切片法:采用光学显微镜的样品处理方法。上述样品被包埋于石蜡中,用刀片切开,并用二甲苯洗去石蜡,然后样品置于铜板涂导电胶,在真空蒸镀仪中蒸镀碳和金。

ii. 临界点干燥法^[21]:上述样品中的乙醇用醋酸戊酯置换,后者在临界点干燥器中在室温下用液体 CO_2 充分取代,超过 CO_2 的临界温度缓慢放出气体 CO_2 使样品干燥,然后在铜板上涂导电胶(如观察横截面,需切开新鲜的截面),在真空蒸镀仪中蒸镀碳和金。

经上述不同方法处理后的样品均在JEM-100B电镜上根据需要作透射或扫描观察。

用电镜可以直接取得膜的精细结构的微观图象。但它受视野小的限制,难于形成整体的概念,甚至难于判断图象的代表性;且样品在高真空下观察,样品处理步骤很繁琐。所以我们先用光学显微镜观察,虽然它的分辨率低,但它可以观察到含水膜的横截面的整体结构,同时样品处理步骤既简单又可保持原样。因此,我们采用光学显微镜的大视野和电镜的高倍率相结合的方法。这样可以确保微观图象的代表性特征。图1是一组光学显微镜和扫描电镜的照片。其中B与C是A中特别有兴趣部分膜的横截面的放大照片。

透射电镜的分辨率高,但超薄切片法的处理步骤过于繁琐且观察位置甚至比扫描电镜还难于判断,因此不便作为常规的观察方法。扫描电镜图象的立体感强,且临界点干燥法可以

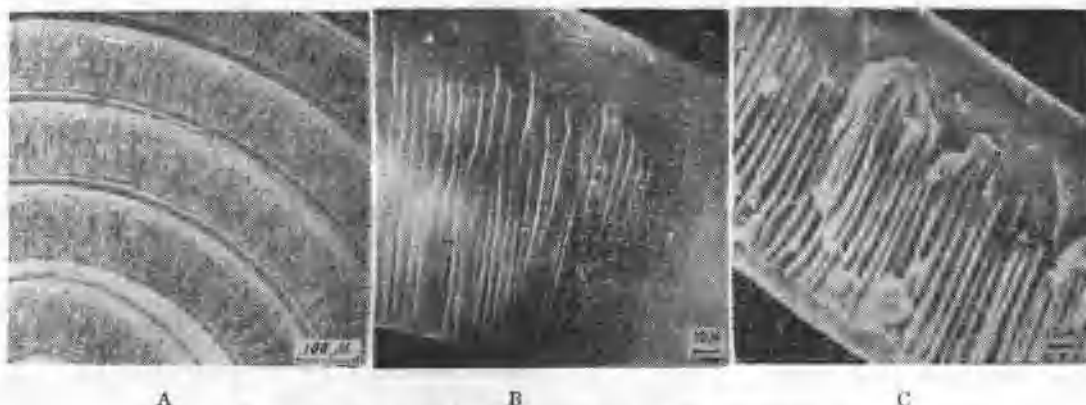


图 1 加热蒸发制备的芳香聚酰胺-酰肼反渗透膜横截面类针状结构图象三种方法的比较

A—光学显微镜图象（卷成的膜的横截面）；B—石蜡包埋切片法制样扫描电镜图象；C—临界点干燥法制样扫描电镜图象

避免或减少相变过程中表面张力所引起的膜样品的收缩变形（比较图 1 B 与 C）。所以，我们一般使用扫描电镜观察，必要时使用透射电镜观察。

用临界点干燥法处理的样品所得到的图象显著地保持精细结构。因此，本文主要采用临界点干燥法样品处理同扫描电镜观察相结合。

结果和讨论

1. 关于膜的微胞结构

Schultz 等⁽⁵⁾ 和 Kesting⁽⁶⁾ 已先后采用电镜观察醋酸纤维膜，Panar 等⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 已采用冰冻劈裂技术透射电镜观察研究了聚酰胺-酰肼等的表面皮层，都报道了取得近似球状的颗粒的图象。这些高分子的聚集体被称为微胞。一些作者已设想微胞是反渗透膜的基本构造单元。微胞的存在已清楚地反映在我们所研究的膜的扫描和透射电镜照片中，不管是临界点干燥法还是超薄切片法。在图 2 中，(A)、(B) 和 (C) 分别为芳香聚酰胺-酰肼膜，芳胺改性的芳香聚酰胺-酰肼膜和化学交联的芳香聚酰胺-酰肼膜的顶表面的扫描电镜图象（采用临界点干燥法处理样品）。图 2 (D) 是芳香聚酰胺膜靠近顶表面垂直切片横截面的透射电镜图象。在这四种不同的反渗透膜上都观察到数百 Å 直径的近似球状的颗粒。图 2A、B 和 C 膜的脱盐率高达 98—99% 以上，而图 2D 膜只有 10%。这些图象和文献上所报道的类似，但所用的方法不同。这些结果表明，微胞结构在加热蒸发制成的多种类型芳香聚酰胺不对称反渗透膜上也存在。因此，在各种类型的不对称反渗透膜中微胞的存在显得是一种普遍特征。各种膜之间性能上的差别可能主要是由于这些微胞之间联系的情况不同。

2. 膜表面的结构形态特征

大量的电镜观察结果表明，实际上膜表面的状态并不都是很理想和均匀的。存在各种类型的缺陷，但不同缺陷对膜性能的影响是很不同的。列在表 1 中的数据和结果显示了这个结论。

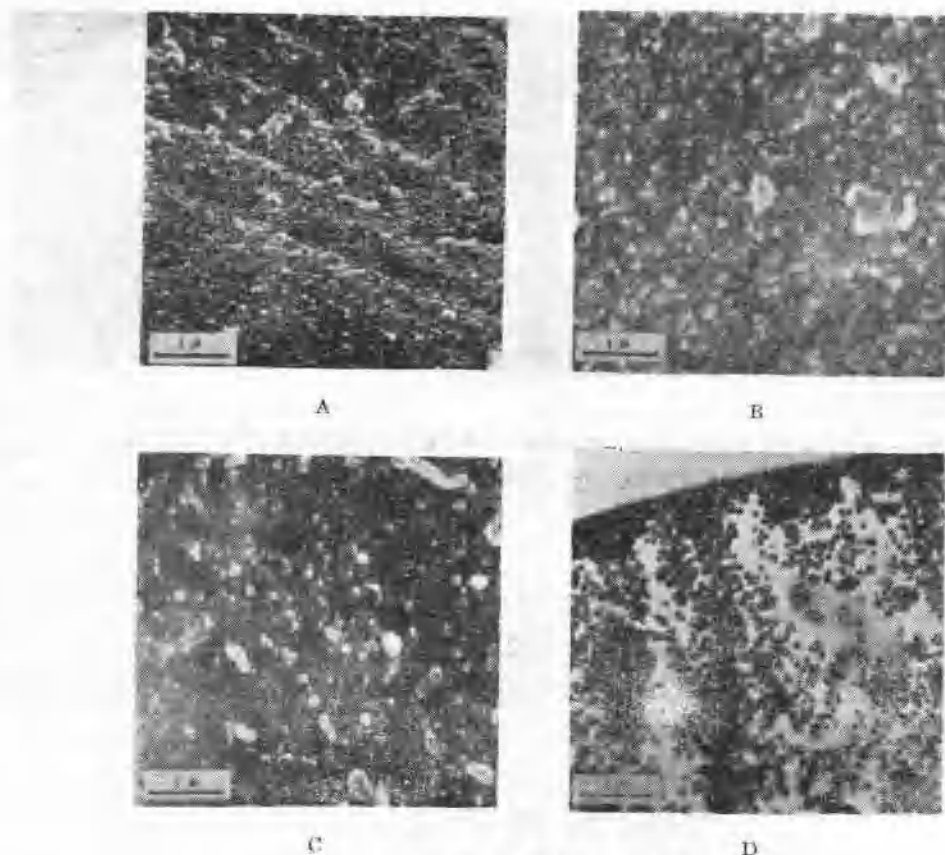


图 2 不同种类的芳香聚酰胺反渗透膜的微胞图象

A、B、C为临界点干燥法制样扫描电镜观察的顶表面视野；D为超薄切片法制样透射电镜观察靠近膜的横截面顶部边缘的视野

表 1 芳香聚酰胺型反渗透膜的表面结构形态特征与反渗透性能

样 品 编 号	图 象 编 号	表 面 结 构 特 征	脱盐率 %	透 水 率 立升/米 ² ·天
聚 合 物 I 1-1	3A	大 透 孔	1	7.3×10^3
聚 合 物 I 1-2	3B	小 透 孔	28	3.1×10^3
聚 合 物 I 1-3	3C	不 透 孔	97.2	680
聚 合 物 I 2-1	4A(a)	粗 糙	54	400
聚 合 物 I 2-2	4A(b)	致 密	94.6	614
聚 合 物 I 2-3	4A(c)	更 致 密	96.1	360
聚 合 物 I 3-1	4B(a)	较大聚集体规整排列	98.7	664
聚 合 物 I 1-1	4B(b)	较大聚集体规整排列	99.2	371

注：除聚合物 I 1-1采用3.4%的NaCl水溶液和70kg/cm²压力外，其他样品均采用0.5%的NaCl水溶液和50kg/cm²评价

图3(A)、(B)和(C)分别为两种表面缺陷的典型图象。图3(A)表明在膜表面上有20—30 μ 宽的大透孔，图3(B)表明有近 μ 级宽的小透孔。这些透孔在不同程度上与支撑层的孔连通。因此，这种膜显示非常低的脱盐性能，但流量相当大。图3(C)表明在膜表面上虽有凹陷但并不透孔，它们并不与支撑层的孔连通。因此，这种凹陷即使数量较多也并不成为降低脱盐性能的薄弱环节。

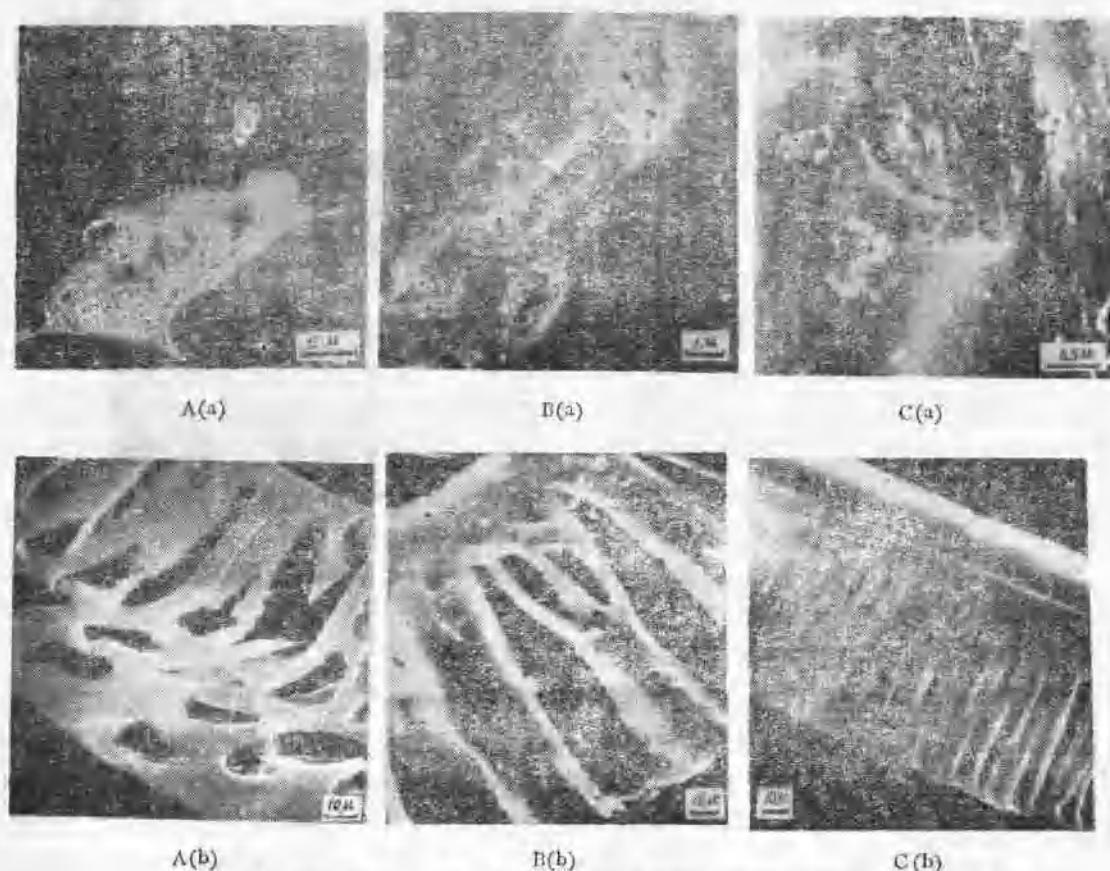


图3 芳香聚酰胺-萘肼反渗透膜顶表面上的缺陷和它们的横截面结构的扫描电镜图象
A为大的透孔；B为小的透孔；C为不透孔。a是顶表面视野；b是横截面视野

除了表面缺陷，表面层微胞的联系也对膜性能有很大影响。图4(A)是一组芳香聚酰胺-萘肼膜复型法处理的透射电镜图象。

这三张膜的反渗透性能见表1。聚合物I 2—1膜的顶表面显得相当粗糙，微胞之间的联系显得不紧密，它的脱盐率仅达54%。聚合物I 2—2膜为增加溶剂的蒸发量；聚合物I 2—3膜同2—2膜一样的蒸发时间之后在室温下停留几分钟，然后被放入凝胶剂中，其结果是提高膜表面的致密程度，因而获得了较高的脱盐率。此外，我们还从复型法制样透射电镜图象(图4 B(a))和临界点干燥法制样扫描电镜图象(图4 B(b))发现在具有良好脱盐性能的膜表面，较为容易找到比一般微胞的尺寸更大的聚集体规整排列的图象。这些聚集体及其规整排列还是一个尚待解释的问题。

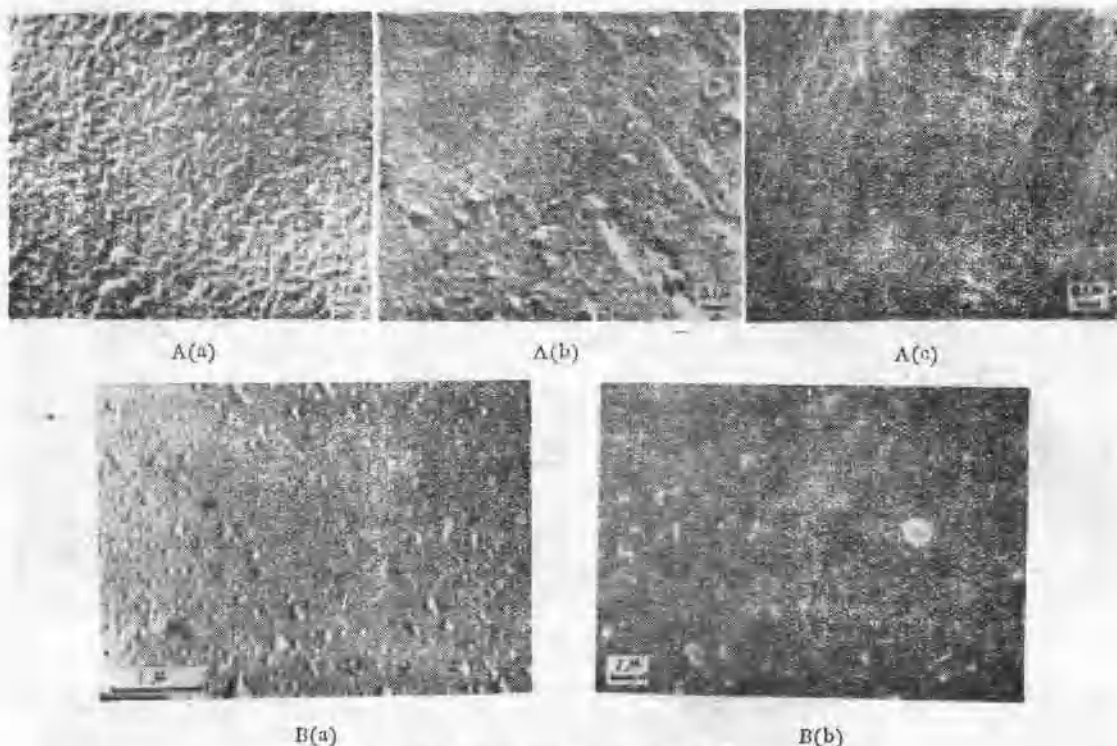


图 4 芳香聚酰胺型反渗透膜顶面的结构形态特征

A(a)、A(b)和A(c)为复型法制样的透射电镜图象，B(a)为复型法制样透射电镜图象；B(b)为临界点干燥法制样扫描电镜图象

3. 横截面的结构形态特征

Strathmann等^[10]曾在未经加热蒸发的芳香聚酰胺 Nomex 反渗透膜上进行了比较系统的扫描电镜观察，并用相分离的理论作了解释。他们总结出两种典型的膜的横截面结构图象，即类指状和类海绵状；并指出，前一种膜的透水率大而脱盐率低，后一种膜透水率小而脱盐率高。

我们研究了芳香聚酰胺-酰肼膜材料在各种工艺条件下所制得的加热蒸发不对称反渗透膜后发现，除类指状（图5A）和类海绵状（图5B）以外，比较典型的横截面的结构图象还有类针状（图1及图5C）和准无孔隙状（图5D，指在所用放大倍数情况下看不到孔）。扫描电镜观察的这些结果和光学显微镜所得到的结果是一致的。我们之所以特别强调后两个类别是因为类针状虽然表面上似乎近于狭窄的类指状，但它们的脱盐性能却显著的不同。准无孔隙状结构比海绵状更多见到，其性能变化幅度较宽。除此之外，随着膜材料和工艺条件的大幅度变化，还发现一系列其它的过渡状态的图象。例如存在类指状与类针状之间中间状态的结构，其孔道靠膜的底部（图5E）；也存在只有稀疏的短的一类针状孔道结构，这种结构接近于准无孔状（图5F）。

值得指出的是，在我们所研究的加热蒸发制成的芳香聚酰胺型不对称反渗透膜中，若在膜的横截面具有类针状孔的结构特征时，则其脱盐率较高（直到~98—99%），透水率并不低，那些靠底部具有短的一类针状孔的膜有时甚至具有更高的脱盐率。类针状孔道膜不仅不因为

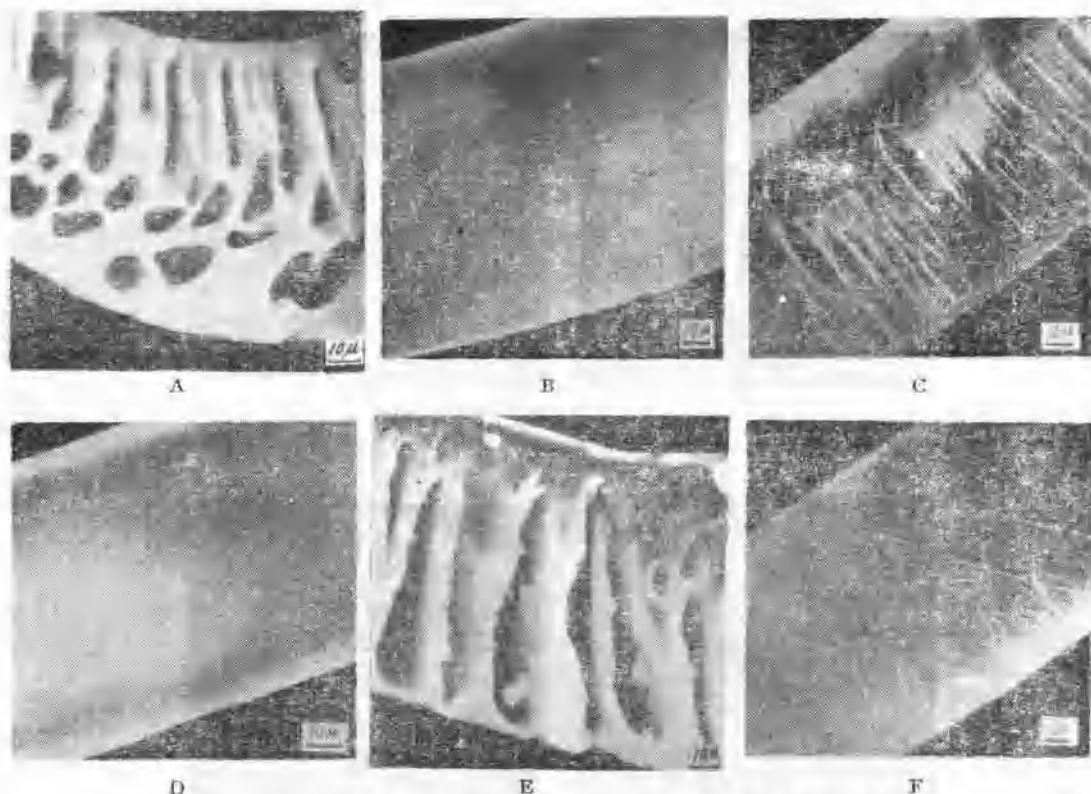


图 5 加热蒸发制备的芳香聚酰胺-酰肼反渗透膜的横截面上几种典型的结构形态的扫描电镜图象

孔道特征而妨碍它具有良好的反渗透性能，反而成为具有良好反渗透性能的重要结构特征。类指状与类针状结构有着根本的差别。类指状结构的孔端与膜表面靠得很近，甚至贯通膜表面。因此这种膜的透水量大而脱盐率低或没有脱盐率。而类针状孔道的针端与膜表面之间还有一个阻挡层可以起到脱盐作用。因此类针状结构的膜可以得到良好的脱盐性能。横截面上的结构形态为何与反渗透性能可以找到一定的联系，这可以用在一定的工艺条件下制成的不对称反渗透膜的横截面与表面层的结构之间是相互有联系并共同起作用来解释。也就是说，一定的横截面的形态会与相应的表面层形态共存。因此膜的横截面的形态学可以同膜的性能联系起来。

4. 某些工艺因素对膜结构形态的影响

制膜过程可变因素甚多。这里我们仅就溶剂蒸发程度、盐类的存在和凝胶剂的本质作些初步探讨。

Blais和 Sourirajan⁽¹⁸⁾已用芳香聚酰胺(10%)— CaCl_2 (4%)—DMAC铸膜液研究不对称膜。他们在 95°C 下改变不同的蒸发时间，随着膜液中溶剂残留量由70%到20%的变化，于 0°C 下的水中凝胶，用冰冻干燥法制样扫描电镜观察，也得到一系列膜横截面中孔隙度变化的图谱。我们用芳香聚酰胺-酰肼(20.6%)— LiNO_3 (6.2%)—DMAC铸膜液制膜，在 70°C 下改变蒸发时间从3分钟到100分钟，于室温的水中凝胶，用临界点干燥法制样扫描电镜观察研究膜的横截面结构，得到一系列不同孔隙度有规律变化的图象(图6)。但由于膜液组成和工艺条件与Blais等上述条件不同，具体图象则有所差别，但变化规律相类似。

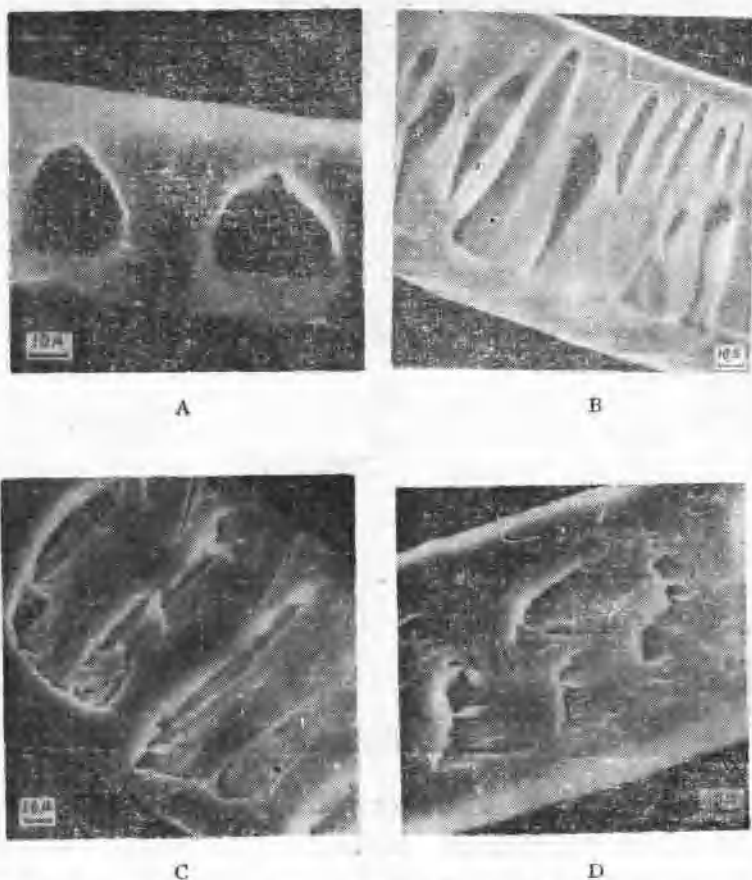


图 6 由含 LiNO_3 铸膜液在 70°C 下不同蒸发时间所制成的芳香聚酰胺-脲腈反渗透膜横截面的扫描电镜图象
A为3分, B为8分, C为20分和D为100分

实验表明, 含盐与不含盐的铸膜液, 成膜后的性能差别极大。为此, 我们考察了不同蒸发时间下由它们所制得的膜的横截面膜结构的变化。

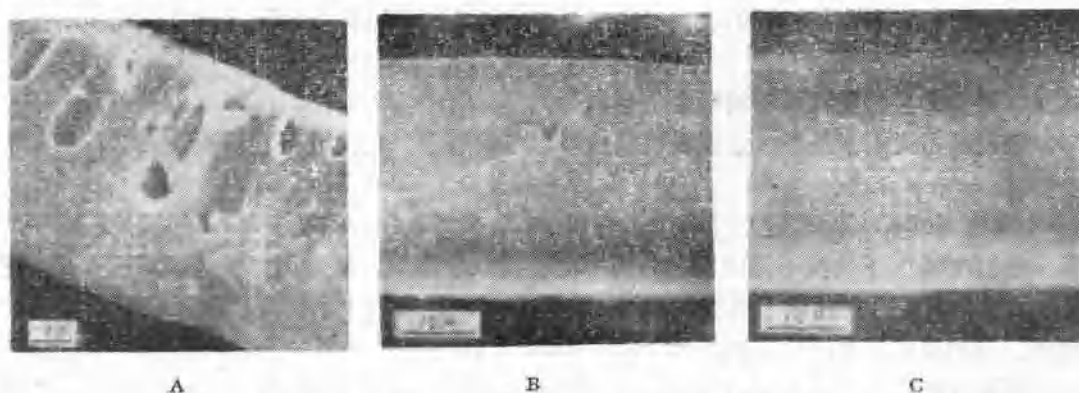


图 7 由不含 LiNO_3 铸膜液在 70°C 下不同蒸发时间所制成的芳香聚酰胺-脲腈反渗透膜横截面的扫描电镜图象

A为3分, B为8分和C为60分

图6和图7分别为含盐与不含盐铸膜液所制备的膜的横截面的不同结构图象。比较这两组膜的结构图象以及其它结果之后,我们发现,盐类的存在及其含量对横截面的结构及其变化有明显的影响。因此,对于加热蒸发型的制膜工艺,不仅要注意蒸发时间对膜结构的影响,而且要重视盐类所起的作用。

Frommer等⁽¹⁾和Strathmann等⁽¹²⁾分别在醋酸纤维膜和未经加热蒸发的Nomex膜上,系统地考察了不同凝胶剂对膜的横截面结构的影响。我们在本文中对四种不同凝胶速度的凝胶剂对加热蒸发的芳香聚酰胺-酰肼膜横截面结构的影响,发现它们的影响仍然是明显的。图8(A)和(B)的膜分别采用凝胶速度快的水和甲醇为凝胶剂,都出现类针状孔道特征;图8(C)和(D)的膜分别采用凝胶速度慢的甘油和丙酮为凝胶剂,都出现类海绵状的结构特征。由此可见,选择合适的凝胶剂,仍然是改进加热蒸发的芳香聚酰胺-酰肼膜性能的一个不能忽视的重要因素。

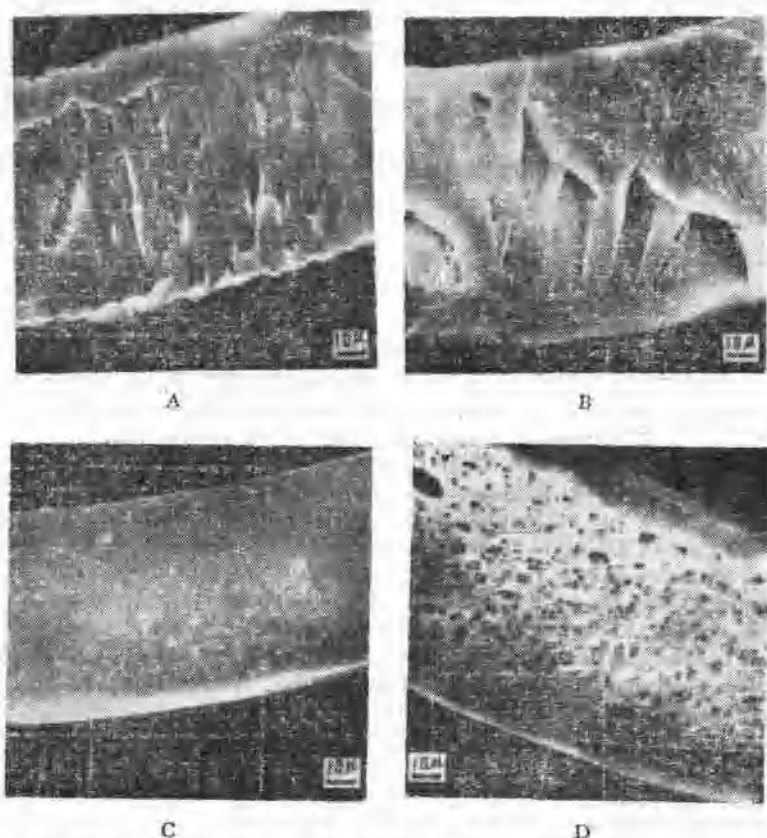


图8 不同凝胶剂对加热蒸发制备的芳香聚酰胺-酰肼膜结构形态的影响的扫描电镜图象

A.水, B.甲醇, C.甘油, D.丙酮

小 结

1. 用光学显微镜与电镜相结合的方法来观察反渗透膜的形态特征有利于把整体概念与精细结构图象结合起来。用临界点干燥法处理扫描电镜观察的样品,可以避免或减轻因膜中

液体相变过程表面张力引起膜的收缩,较好地保持膜的精细结构。

2. 微胞的存在是加热蒸发芳香聚酰胺型不对称反渗透膜的一个重要的结构特征。

3. 在某些膜的表面存在着不同类型的局部缺陷,大致可分为透孔性缺陷和非透孔性缺陷两类。前者引起脱盐率的严重下降,后者基本上不影响脱盐率。透孔性的缺陷必须尽量消除。

4. 顶表面适当致密、无透孔性缺陷且较常发现有某些比一般微胞来得大的聚集体规整排列,这样的膜一般具有较高的脱盐率。

5. 在我们所研究的加热蒸发芳香聚酰胺-酰胺不对称反渗透膜上,发现类指状、类海绵状、类针状和准无孔状等四种较典型的横截面结构形态。还有一系列中间的过渡结构。横截面上的类针状结构是这类膜具有良好反渗透性能的重要结构特征。这与醋酸纤维膜和未加热蒸发制备的Nomex膜并不相同。

6. 加热蒸发时间的长短、盐的存在及其含量以及不同的凝胶剂,对加热蒸发制备的芳香聚酰胺型不对称反渗透膜的横截面结构形态和反渗透性能,都有明显影响,这些因素必须统一考虑。

致谢:作者对于顾长立同志的指导和帮助表示诚挚的谢意,对于卢洪瑞同志在光学显微镜观察方面的协助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R. Riley, J. O. Gardner and U. Merten, *Science*, **143**, 801 (1964).
- [2] R. McKinney, Jr., and J. H. Rhodes, *Macromolecules*, **4**(5), 633 (1971).
- [3] 中国科学院甘肃省冰川冻土沙漠研究所沙漠室四组《醋酸纤维反渗透膜的结构研究初步报告》,内部报告, 1973.
- [4] G. J. Gittens, P. A. Hitchcock and G. E. Wally, *Desalination*, **12**(3), 315 (1973).
- [5] R. D. Schultz and S. K. Asanmaa, *Recent Progr. Surface Sci.*, **3**, 291 (1970).
- [6] R. E. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1771 (1973).
- [7] M. Panar, H. H. Hoehn and K. R. Hebert, *Macromolecules*, **6**(5), 777 (1973).
- [8] C. W. Alegranti, D. G. Pye, H. H. Hoehn and M. Panar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1475 (1975).
- [9] M. A. Frommer and D. Lancet, in "Reverse Osmosis membrane Research" H. K. Lonsdale and H. H. Fodall, Eds., Plenum Press, New York-London, p. 85, 1972.
- [10] H. Strathmann, K. Kock, P. Amar and R. W. Baker, *Desalination*, **16**(2), 179 (1975).
- [11] H. Strathmann and K. Kock, *Desalination*, **21**(3), 241 (1977).
- [12] C. Noel and L. Monnerie, in "Proceedings of the 5th International Symposium on Fresh Water from the Sea", Alghero, Sardinia; A. Delyannis and E. Delyannis, Eds., Vol. 4, p. 125, 1976.
- [13] G. B. Tanny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2149 (1974).
- [14] D. C. Sammon, in "Sorption and Filtration Methods for Gas and Water Purification", M. Bonnevie-Svendsen, Eds., Noordhoff-Leyden, p. 49, 1975.
- [15] 辽宁省林业土壤研究所、中国科学院大连化学物理研究所,《芳香聚酰胺反渗透膜研究—(三)用电子显微镜研究芳香聚酰胺类型反渗透膜的初步报告》,内部报告, 74101403号。
- [16] 中国科学院大连化学物理研究所、辽宁省林业土壤研究所,《用复型法研究芳香聚酰胺-酰胺反渗透膜的表面结构形态》,内部报告, 1975。
- [17] K. C. Channabasappa and J. J. Strobel, in "Proceedings of the 5th International Symposium on Fresh Water from the Sea", Alghero, Sardinia; A. Delyannis and E. Delyannis, Eds., Vol. 4, p. 267, 1976.
- [18] P. Blais, Polyamide membranes, in "Reverse Osmosis and Synthetic membranes", S. Sourirajan, Eds., Ottawa, p. 187, 1977.
- [19] R. Endoh, T. Tanaka, M. Kurihara and K. Ikeda, in "Proceedings of the 5th International Symposium on Fresh water from the Sea", Alghero, Sardinia; A. Delyannis and E. Delyannis, Eds., Vol. 4, p. 31, 1976.
- [20] R. E. Kesting, *Pure & Appl. Chem.*, **50**, 633 (1978).
- [21] 陈嘉彦、刘惠敏、毕庶春,《临界点干燥法在电镜样品制备上的应用》,内部报告, 1979。