

酚酞基聚芳醚砜非对称超滤膜凝胶动力学研究^{*}

李 昕^{1,2**} 赵 欣² 陈翠仙² 李继定²

(¹ 北京理工大学化工与环境学院生态工业研究所 北京 100081)

(² 清华大学化工系 北京 100084)

摘 要 采用耐高温工程塑料——含酚酞侧基的聚芳醚砜(PES-C)为膜材料,草酸和聚乙二醇为添加剂,*N,N*-二甲基乙酰胺为溶剂,并利用改进的凝胶动力学实验装置和方法,使之能真实地再现不同膜孔结构生长及发展演化的过程,借助相关软件对图像进行处理,考察了添加剂、聚合物浓度对铸膜液凝胶速度的影响,对酚酞基聚芳醚砜非对称膜的凝胶过程的动力学进行研究.结果表明,动力学图像与最终膜结构有很好的 consistency,凝胶动力学方面得到了与 Strathman 等不同的研究结果,发现凝胶前锋位移的平方与时间不是线性关系,凝胶动力学过程不能简单地用 Fick 扩散定律来描述.

关键词 凝胶动力学, 非对称膜, 相转化, 聚芳醚砜

非对称膜形成过程中,膜孔的大小和分布主要是由凝胶过程的动力学因素决定的,因此研究凝胶动力学对控制非对称膜的结构具有非常重要的意义.

Strathmann^[1]等在凝胶动力学方面做了大量研究工作,认为非对称膜形成过程中,溶剂与非溶剂的扩散为 Fick 扩散,凝胶前锋位移的平方与凝胶时间呈良好的线性关系.即 $L = 2(D_e \cdot t)^{1/2}$, 其中, D_e 为常数,这里的 $D_e = D \cdot \epsilon / \tau$, D 、 ϵ 、 τ 分别是 Fick 扩散系数、孔隙率和弯曲因子.此后很多学者证明了这个结论^[2~7].孙本惠^[6]对动力学实验装置进行改进,提高了实验精度,直接观察膜结构形成全过程.提出了用凝胶速度常数来描述膜结构形成过程,认为凝胶速度曲线由 4 段具有不同速度常数的线段组成,并且每一段的速度常数大小和膜横截面上的不同结构相对应.秦培勇^[7]利用改进的实验装置得出,快速凝胶既能生成指状结构的膜,也能生成海绵状结构的膜.

实际上,浸入凝胶过程并非单纯受 Fick 扩散控制,凝胶前锋位移的平方与时间不是单纯的线性关系.前人的研究中由于受当时实验条件限制,因此不能给出全面正确的结论.本文改进了实验装置和方法,实验的精确性有了显著的提高,使实验结果更具可靠性,并且实现了相转化成膜过程中,膜孔结构生长、演化过程的真实再现和动力学

曲线的精确表达,对聚芳醚砜非对称超滤膜凝胶动力学进行了研究.

1 实验部分

1.1 原材料

酚酞基聚芳醚砜(PES-C),徐州工程塑料厂生产,特性粘度为 0.6 dL/g,酚酞基含量为 15 mol%;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),化学纯,北京星辰伟业科技有限公司;聚乙二醇(PEG)600,分析纯,北京星辰伟业科技有限公司;草酸(OA),北京星辰伟业科技有限公司.

1.2 膜的制备

把聚合物、溶剂、添加剂按一定比例混合,先后依次置于溶料釜中,搅拌溶解,形成均匀制膜液,经过过滤和脱泡以后,在室温 25℃ 下用实验室自行设计制造的平板刮膜机刮膜.将制膜液直接流延在聚丙烯腈无纺布上,在空气中停留 10 s 后浸入到凝胶浴,同时由机器带动的卷绕轴,刮膜速度为 0.8 m/s,不断将做成的膜在凝胶浴中收成卷.凝胶浴为室温下的去离子水.液膜厚 80 μ m,膜片在蒸馏水中浸泡 48 h 以上,每隔 6 h 换一次水,去掉膜表面的溶剂和添加剂.

1.3 凝胶动力学测定

所采用的凝胶动力学测定实验装置,为一套高精度显微镜/高速图像存储系统,用来在线观测

^{*} 2007-02-05 收稿,2007-05-25 修稿;国家基础研究发展计划(973 计划,项目号 2003CB615701)、国家自然科学基金(基金号 20576059)、中石化科技开发研究基金(基金号 X505002)、中石油风险创新基金、北京理工大学优秀青年教师资助计划(基金号 2006Y0510)和北京理工大学学校基础研究基金(基金号 20070542006)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: kklx@163.com

膜孔生长过程以及膜结构的形成过程,测定凝胶速度.利用专业的图像处理软件对所得图片进行处理,能真实地再现不同膜孔结构生长及发展演化的过程,动力学图像与最终膜结构有很好的一致性.不同的时间,凝胶前锋位移不同,即可得到凝胶前锋位移与时间的关系曲线,也就是我们所需的凝胶动力学曲线.设备的主要性能参数为(1)每秒存储图片 12 张;(2)图片清晰度达到 1300×1030 ;(3)0.1 s 的时间精度和 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的距离精度.

凝胶动力学测定的环境温度要控制在 25°C ,湿度在 16% 以下.

1.4 膜截面结构

将超滤膜经逐级脱水后自然风干,在液氮下冷冻脆断,经喷金制样,在扫描电镜下 (SEM,

Agilent 8453 JSM-6301) 下观察膜断面结构.

2 结果和讨论

2.1 凝胶动力学图像与成膜结构的相关性

利用凝胶动力学实验系统,记录凝胶过程中膜孔生长情况及膜结构演化过程,并借助相关软件对图像进行处理.实验测定不同铸膜液体系的凝胶前锋位移与时间的关系曲线.图 1(a)、(b) 给出了两组动力学图像照片与成膜后电镜照片的对照图,凝胶动力学图像与膜结构有很好的一致性.这种实验方法可以拍摄到膜结构的演变过程,如图 2 中所示是实验中一组膜结构演化的凝胶动力学照片.

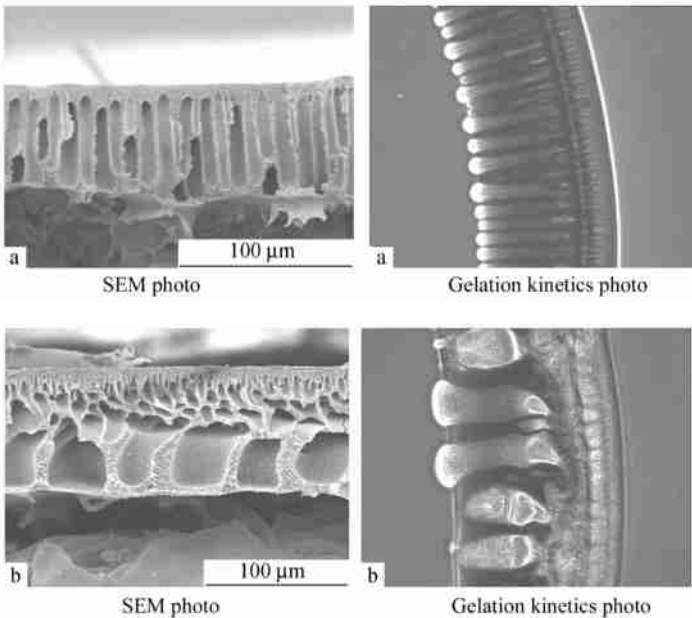


Fig. 1 Comparison between SEM photo and gelation kinetics photo
a) PES-C; 16%; Solvent ;DMAC; OA; 6%; Gelation temperature; 60°C ; b) PSF; 18%; Solvent ;NMP; Gelation temperature; 60°C

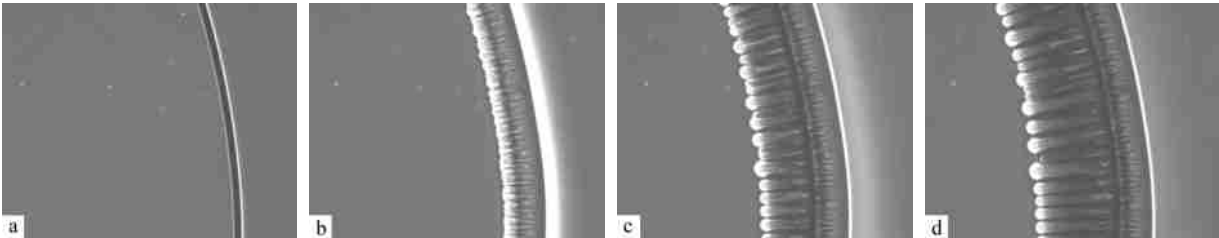


Fig. 2 The evolution of gelation kinetics photo
PES-C16%; Solvent ;DMAC; OA; 6%; Gelation temperature; 60°C
a) 0 s; b) 2 s; c) 30 s; d) 50 s

2.2 凝胶动力学曲线分析

2.2.1 添加剂对凝胶动力学曲线的影响 图 3 为相同条件下测定不同 OA 浓度下凝胶前锋位移随时间的变化关系的实验结果,称为凝胶动力学

曲线. 铸膜液中聚合物的质量分数为 16%, 溶剂为 DMAC, 添加剂的质量分数分别为 2%、4%、6%、8%. 图中横坐标 t 表示凝胶时间, 纵坐标 L 为 t 时刻凝胶前锋位移. 从图中可见, 凝胶初期成膜过程凝胶速度最快, 以后随着时间的延长, 凝胶速度逐渐变慢. 不同的铸膜液体系在同一时刻的凝胶速度不同. 随着铸膜液中草酸含量的增多, 即在相同时刻, 草酸含量多的体系, 凝胶速度增加, 说明体系发生相分离的速度变快. 草酸是一种亲水性物质, 在铸膜液中, 草酸分子中的氢原子和溶剂分子中的羰基氧原子形成氢键, 通过氢键作用形成了亲水性较强的复合物, 从而对相转化过程产生影响. 一方面导致了溶剂对 PES-C 的溶解能力下降, 加快了体系相分离的速度; 另一方面, 改变了溶剂和水之间的相互作用, 草酸较强的吸水性加快了非溶剂向体系扩散的速度, 这也加速了相分离的进程. 此外, 草酸分子中的氢原子还可以与 PES-C 分子中的羰基氧原子形成氢键, 形成一种桥形复合体, 由于空间位阻效应, 改变了聚合物在溶液中的溶解性能和构象, 少量的非溶剂就能使溶液凝胶. 在其他条件相同时, 草酸含量增多, 会使凝胶速度变快.

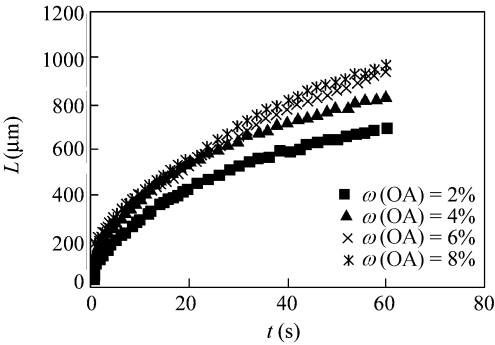


Fig. 3 Gelation kinetics curve using OA as additive

当铸膜液中草酸用量比较少时, 膜液浸入水中后达到表层相分离还有一段时间. 这段时间有利于水渗入膜液内部, 产生分相而导致指状孔. 随铸膜液中草酸用量的增加, 水与混合溶剂的交换速度下降, 这会导致应力产生趋势和强度减小, 因此支撑层中指状孔数量减少, 从表面皮层到开始形成指状孔的距离变大, 如图 4 所示.

图 5 为 PEG-600 为添加剂时的凝胶动力学曲线, 铸膜液中聚合物的质量分数为 16%, 溶剂为 DMAC, 添加剂的质量分数为 2%、4%、6%、8%、10%. 随着 PEG 浓度的增大, 凝胶速率逐渐降低.

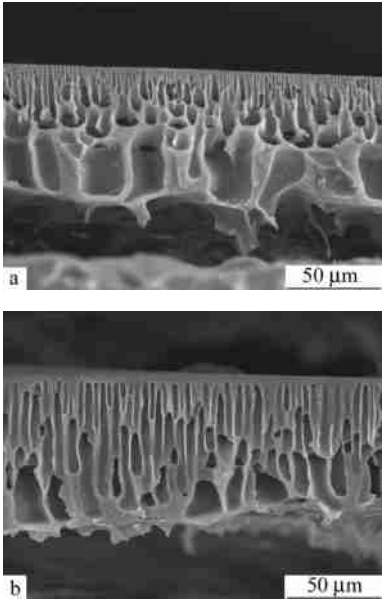


Fig. 4 The effect of concentration of OA on structure of PES-C membranes
a) $\omega(\text{PES-C})16\%/w(\text{OA})2\%/\text{DMAC}$; b) $\omega(\text{PES-C})16\%/ \omega(\text{OA})8\%/\text{DMAC}$

PEG 是一种亲水性分子, 分子中的羟基氢原子可与溶剂分子中的羰基氧原子形成氢键, 从而减弱高聚物与溶剂的相互作用, 增大相分离倾向. 但是, 另一方面, PEG-600 的加入使膜液粘度增大, 从而限制膜液中高分子链的运动, 使相分离的时间延长. 在本实验中凝胶速度的降低, 应该主要是第二种因素作用的结果. 同时铸膜液的粘度增加使聚合物分子链聚集, 膜的表面相分离延迟时间变长, 凝胶速度降低, 使膜断面结构中大指状孔数量减少, 如图 6 所示.

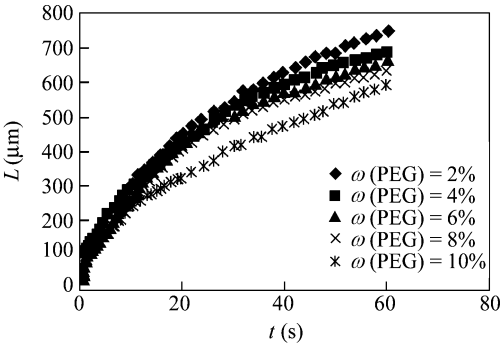


Fig. 5 Gelation kinetics curve using PEG as additive

2.2.2 聚合物浓度对凝胶动力学曲线的影响
实验中考察了铸膜液中 PES-C 浓度变化对凝胶动力学曲线的影响, 铸膜液中 PES-C 的质量分数分别为 12%、14%、16%、18%, 溶剂为 DMAC,

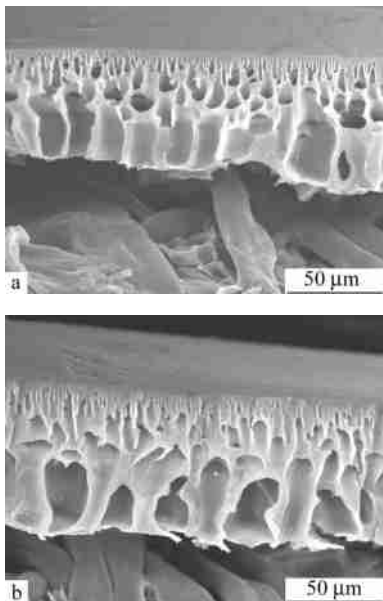


Fig. 6 The effect of concentration of PEG on structure of PES-C membranes
a) $\omega(\text{PES-C})\ 16\%/\omega(\text{PEG})\ 2\%/\text{DMAC}$; b) $\omega(\text{PES-C})\ 16\%/\omega(\text{PEG})\ 6\%/\text{DMAC}$

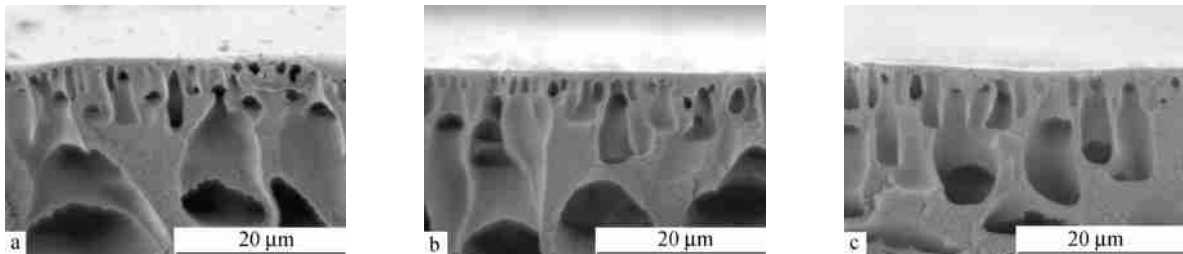


Fig. 8 The effect of polymer concentration on structure of PES-C membranes
a) $\omega(\text{PES-C})\ 14\%/\text{DMAC}$; b) $\omega(\text{PES-C})\ 18\%/\text{DMAC}$; c) $\omega(\text{PES-C})\ 20\%/\text{DMAC}$

2.3 凝胶前锋位移 L 的平方和时间 t 的关系

分别选取图 3 中 OA 质量百分数含量为 4%，图 4 中 PEG 质量分数为 6%，图 5 中聚合物质量分数为 18% 的凝胶动力学曲线，作出凝胶前锋位移平方与时间关系的曲线，如图 9(a)、(b) 和 (c) 所示。结果表明，凝胶前锋位移平方随时间的变化并不是线性关系，凝胶过程不是受 Fick 扩散控制的影响。从理论上分析，由于膜的横截面结构是非对称的，并且是不均匀的，非对称膜表层与多孔支撑层之间结构不同，不可能有相同的孔隙率及弯曲因子，因此 L^2 与 t 不应该是单纯的线性关系。不同层次的聚合物浓度、凝胶介质和溶剂浓度、体系粘度、溶剂和凝胶介质的传质途径和方向等热力学和动力学因素均有较大的差异，所以凝胶速度的改变不可能是均匀的^[6]

在图 9(a)、(b)、(c) 曲线中分别选取每条曲

没有加添加剂，结果如图 7 所示，随着聚合物浓度的增加，凝胶速度变慢。膜断面结构中大的孔隙结构减少，海绵状结构有所增加，如图 8 所示。这主要是由于聚合物浓度的增加，体系的粘度也随着增加，非溶剂扩散进入铸膜液更加困难，相分离延迟时间变长。另外，聚合物浓度提高，链段重排时间变长，固化时间变长，凝胶速度变慢，使得膜断面中海绵状结构增加。

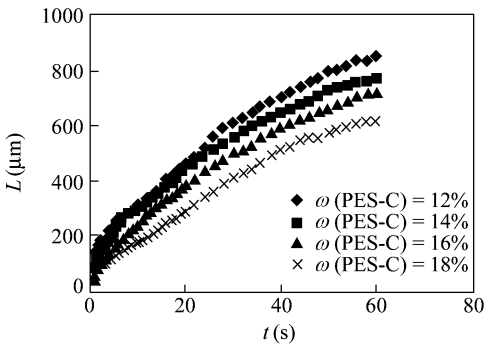


Fig. 7 The effect of polymer concentration on gelation kinetics curve

线中时间单位为 10 秒的几个数据点 20、30、40、50、60 s 的凝胶前锋位移平方的数据，分别作凝胶前锋位移的平方与时间关系的曲线如图 10(a)、(b)、(c) 所示。从图中可以看出，当所测的实验数据时间间隔比较大，并且将前面一段时间的实验数据不计入时，凝胶前锋位移的平方与时间呈良好的线性关系，和 Strathmann 等的研究结果一致。前人的研究中之所以得出这样的结论，其重要的原因是受当时条件的限制，实验装置放大倍数小，存储速度慢，不能连续实时记录所需信息，时间和位移靠人工测量，误差大，试样定量困难，动力学曲线时间单位是几秒，甚至几分钟，时间间隔较长，而且凝胶速度在凝胶初期 2 s 内变化最大，Strathmann 等的实验无法得到这些重要阶段的数据，因此不能给出全面正确的结论。本研究中的时间的最小单位是 1/12 s，自动采集数据，自动存

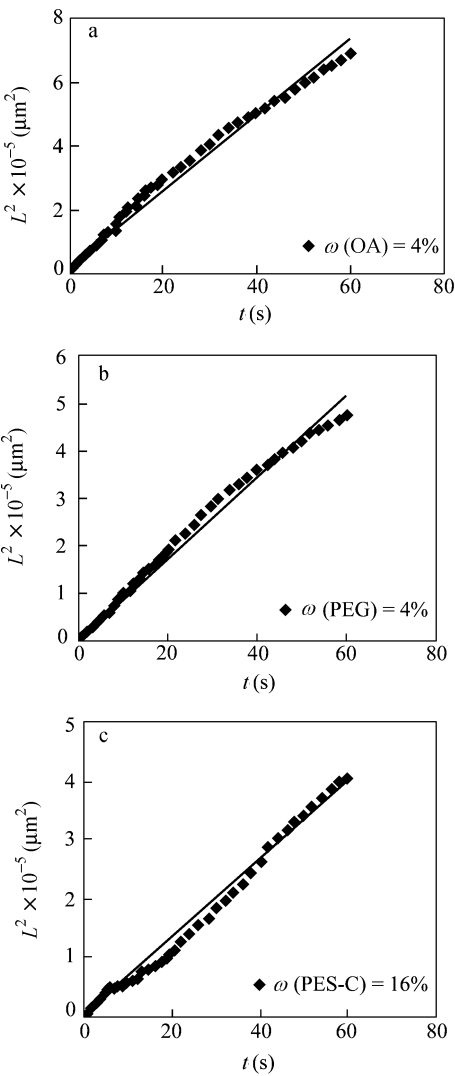


Fig. 9 The correlation between the square of gelation front motion (L^2) and gelation time (t)

a) The correlation between the value of L^2 and t using OA as additive; b) The correlation between the value of L^2 and t using PEG as additive; c) The correlation between the value of L^2 and t without additive

储,数字化处理,能真实地反映凝胶前锋的位移和膜结构变化过程.

综上所述,本文的实验装置可以连续、精确、

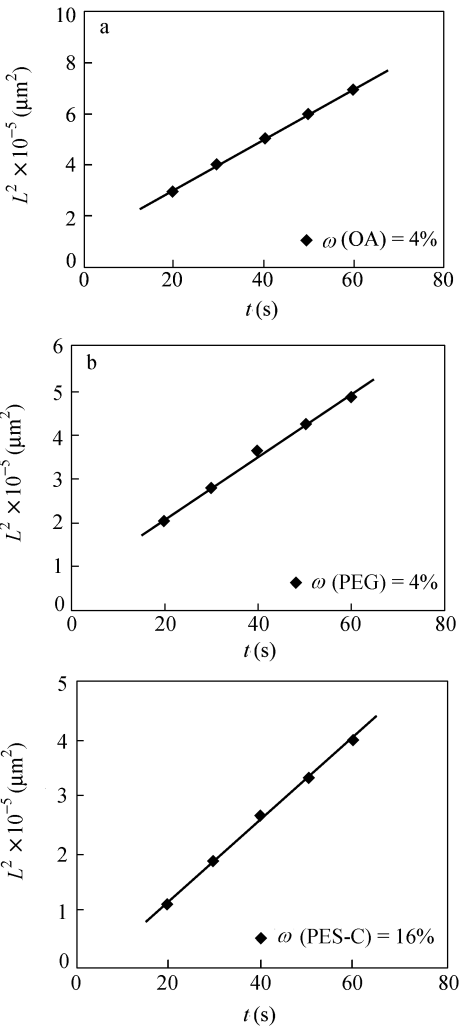


Fig. 10 The adjusted correlation between the square of gelation front motion and gelation time

a) The correlation of $L^2 \tau$ using OA as additive; b) The correlation of $L^2 \tau$ using PEG as additive; c) The correlation of $L^2 \tau$ without additive

快速、简便地进行凝胶动力学及膜形成机理研究.实验结果及理论分析表明,凝胶前锋位移的平方与凝胶时间不是线性关系,凝胶动力学过程也不能简单地用 Fick 定律来描述.

REFERENCES

1 Strathmann H, Kock K, Amar P, Baker R W. Desalination, 1975, 16: 179~203
2 Jiang Wei (蒋伟), Jiang Chengzhang (江成璋). Technology of water treatment (水处理技术), 1996, 22(6): 63~67
3 Kim H J, Tyagi R K, Foula A E. J Appl Polym Sci, 1996, 62(4): 621~629
4 Yao C W, Burford R P. J Membr Sci, 1998, 38: 113~125
5 Kang Y S, Kim H J, Kim U Y. J Membr Sci, 1991, 60: 219~232
6 Sun Benhui (孙本惠). Technology of Water Treatment (水处理技术), 1993, 19(6): 308~312
7 Qin P Y, Chen C X, Yun Y B, Chen Z, Takuji, Li X, Li J D, Sun B H. Desalination, 2006, 188: 229~237

STUDY ON THE GELATION KINETICS IN POLYETHERSULFONE WITH
CARDO ASYMMETRIC ULTRAFILTRATION MEMBRANE

LI Xin^{1,2}, ZHAO Xin², CHEN Cuixian², LI Jiding²
(¹ Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)
(² Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Polyethersulfone with cardo (PES-C) was a developed engineering thermoplastic and membrane material with high glass transition temperature. PES-C ultrafiltration membranes were prepared by phase inversion method using dimethylacetamide (DMAC) as solvent and oxalic acid (OA) and polyethylene glycol as additives. The membrane morphology forming and evolution could be observed by the experimental system and method. The effect of additive and polymer concentration on cast solution and the gelation kinetics of polyethersulfone with cardo asymmetric membrane were studied. The result showed that the gelation kinetics and membrane morphology were coincident. It was found that the relation between the square of gelation front motion and time was nonlinear, the gelation kinetics process did not follow the Fick diffusion behavior, which was different from the result of Strathman *et al.*

Key words Gelation kinetics, Asymmetric membrane, Phase inversion, Polyethersulfone with cardo