

聚醚砜/纤维素晶体共混膜材料及其超滤性能*

唐焕威¹ 张力平^{1**} 刘江¹ 赵广杰¹ 秦竹² 孙素琴²

(¹北京林业大学材料科学与技术学院 北京 100083) (²清华大学化学系 北京 100084)

摘要 聚醚砜与纤维素晶体等共混成铸膜液,采用浸没沉淀相转化法制备聚醚砜/纤维素晶体共混膜材料.通过超滤装置检测复合膜的水通量、截留率、平均孔径、孔隙率、抗污染性等超滤性能,从而讨论了纤维素晶体含量对共混膜超滤性能的影响.采用抗张测试机、热重分析仪(TGA)、原子力显微镜(AFM)对共混膜的力学性能、热稳定性能、形貌结构进行表征.结果表明,随着纤维素晶体的含量的增加,共混膜的纯水通量先升高后有所降低,截留率均保持在91%~95%,抗张强度、断裂伸长率先增大后有所下降,抗污染性较纯聚醚砜膜显著提高.当纤维素晶体质量分数为1%时,纯水通量达到最大为 $813.3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,孔隙率为88.8%,平均孔径达为70.9 nm,抗张强度为7.25 MPa,断裂伸长率为11.6%,平均污染度FR值为22.0%,衰减系数 m 值为35.8%.共混膜具有由纤维素晶体、聚醚砜热降解分别引起的两个失重阶段.共混膜为典型非对称膜结构,表皮层较为致密,多孔支撑层孔径较大.

关键词 聚醚砜,纤维素晶体,共混膜,性能

聚醚砜(PES)是一类高性能高分子材料,其主链上含有苯基、砜基和醚基,砜基使得聚合物具有耐热性及刚性,醚基赋予材料在熔融状态下良好的流动性.聚醚砜材料独特的化学结构使其具有优异的综合性能,如耐热性能优异、尺寸稳定性好、较高的机械性能、耐酸碱等化学药品性能好、耐腐蚀等优点,被广泛用来制备非对称膜材料.目前大部分工业用膜采用浸没沉淀相转化法制备.但聚醚砜的疏水性能使得单一聚醚砜膜材料在水处理等过程中极易受到污染,其中蛋白质污染问题尤为严重,而极大地限制了其应用范围^[1~9].为此,国内外学者针对聚醚砜膜材料做了大量的改性研究.通过共混添加有机或无机材料以改善性能的手段,因其制备方法简单等优势而被广泛使用.其中添加微、纳米材料是近来研究人员普遍关注的方案之一,目前研究大部分停留在无机材料的添加上^[10~12].纤维素及其功能化产物具有生物相容性好、物化性质稳定、无污染等优点,广泛应用于高吸水性材料、吸附树脂、生物医用材料等领域.纤维素晶体是经由化学或物理方法制备的一类具有高亲水性、高强度和超微细结构特性的高分子材料^[13~19].纤维素晶体的强亲水性能可赋予聚醚砜膜材料较高的亲水性,制备的共混膜亲水角小、抗污染性能高,可以从材料本身缓解膜污

染问题^[20].因此,如何利用纤维素晶体的优异性能对聚醚砜膜进行改性是一个令人感兴趣的问题,避免纤维素晶体团聚,促进其均匀分散是制备共混膜的关键所在.

本文将聚醚砜与纤维素晶体共混,超声均匀分散,采用浸没沉淀相转化法制备聚醚砜/纤维素晶体共混膜.探讨了共混膜中纤维素晶体加入对水通量、截留率、孔隙率、平均孔径的影响,并对共混膜的力学性能、热稳定性、形貌结构进行了分析.该共混膜作为一种潜在的耐污染高性能膜材料将具有较高的应用价值.

1 实验部分

1.1 主要实验材料

聚醚砜(PES, $M_w = 1.4 \times 10^5$),上海曙光化工厂;聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP K30),北京化学试剂公司; N,N -二甲基乙酰胺(DMAc),北京化工厂;纤维素晶体,将纤维素浆粕用稀硫酸预处理后,通过高压均质数次得到.

1.2 聚醚砜/纤维素晶体共混膜的制备

取适量自制的纤维素晶体放入一定量的DMAc中,超声30 min,使其在溶剂中均匀分散.然后将一定量的PES和PVPK30加入上述三角瓶中,摇床中震荡至PES完全溶解,成为均匀的铸

* 2009-04-17 收稿,2009-06-19 修稿;国家自然科学基金项目(基金号30871967)、国家林业局“948”引进项目(基金号2008-4-075)和教育部“高等教育学科创新引智计划(项目号B08005)资助;** 通讯联系人,E-mail:zhanglp418@163.com

膜液. 将铸膜液真空脱泡后, 均匀倒在洁净光滑的玻璃板上, 利用自制刮刀刮膜, 在水浴中凝胶成膜, 备用.

1.3 共混膜表征

超滤性能分析采用室温、0.1 MPa 压力差下, 用杯式超滤器测定单位面积下共混膜材料在单位时间内所透过的纯水通量. 以 1 g/L 的牛血清蛋白为料液, 用 UV-9100 型紫外可见分光光度计测定料液和透过液中牛血清蛋白浓度, 计算截留率. 称量一定面积膜材料, 称量其干湿重量, 测量膜厚度、面积, 按公式计算孔隙率. 利用滤速法, 按叶凌碧的修正公式计算平均孔径. 具体方法公式见参考文献[21].

抗污染性能分析是在室温及 0.1 MPa 下分别测定纯聚醚砜膜和共混膜的纯水通量 T_0 , 将其膜面朝下置于盛有浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液的三角烧杯中, 在摇床中振荡 1 h, 取出膜后测定纯水通量 T_w , 按下式计算膜平均污染度 FR 值.

$$FR = \frac{T_0 - T_w}{T_0} \times 100\%$$

抗污染性能分析, 采用在室温及 0.1 MPa 下分别测定纯聚醚砜膜和共混膜的纯水通量 T_0 , 在超滤浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液 1 h 后, 用蒸馏水冲洗膜材料, 并再次在相同条件下测定膜材料的纯水通量 T_w . 按下式计算衰减系数 m 值.

$$m = \frac{T_0 - T_w}{T_0} \times 100\%$$

机械性能分析使用长江造纸仪器有限责任公司的 CP-KZ300 电脑测控抗张试验机, 测量共混膜材料的抗拉强度、断裂伸长率, 测试速度为 20 mm/min. 夹具距离为 50 mm.

热稳定性分析采用日本岛津公司的 DTG-60 型热重分析仪(TGA)测试热稳定性分析, 测试条件为 N_2 气氛, 温度范围为 30 ~ 600°C, 升温速度为 20 K/min.

形貌结构分析利用日本岛津公司的 9600n 型原子力显微镜观察(AFM)膜表皮层、多孔支撑层表现形貌, 用标准硅探针轻敲模式成像.

2 结果与讨论

2.1 添加纤维素晶体对超滤性能的影响

图 1 为不同纤维素晶体含量的聚醚砜/纤维素晶体共混膜和纯聚醚砜膜的超滤性能指标. 可以看出, 随着纤维素晶体的加入量的增大, 共混膜

的纯水通量逐渐增大, 纤维素晶体质量分数为 1% 时, 纯水通量达到最大为 $813.3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 截留率均保持在 91% ~ 95%. 这主要是由于富含大量表面羟基的纤维素晶体具有较强亲水性, 加速了相转化成膜过程中瞬时相分离过程, 形成了孔隙率高、孔径较大、连通性好的疏松膜结构. 同时纤维素晶体表面富含羟基, 可有效提高共混膜亲水性, 因而表现为共混膜纯水通量大幅提高, 截留率虽有少量下降, 但基本保持在较高水平. 随着纤维素晶体含量的进一步增加, 纤维素晶体易产生团聚等现象堵塞膜孔, 从而影响了纯水通量的进一步增加.

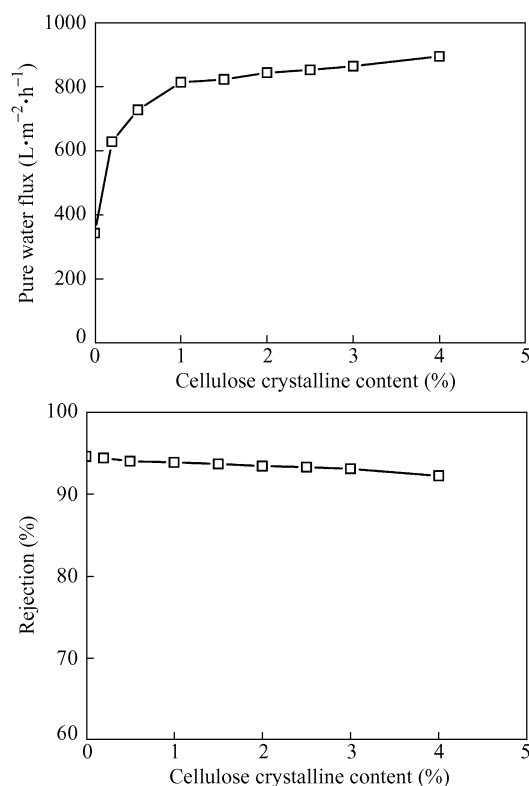


Fig. 1 Effect of cellulose crystal content on pure water flux and rejection of blend membrane

2.2 添加纤维素晶体对膜孔径的影响

图 2 是纤维素晶体质量分数与孔隙率、平均孔径的关系, 可以看出, 随着纤维素晶体的加入量的增大, 孔隙率、平均孔径均逐渐增大. 孔隙率在纤维素晶体质量分数为 1% 时达到最大值为 88.8%, 平均孔径达到最大 70.9 nm, 与未加入纤维素晶体的纯聚醚砜膜相比, 孔隙率、平均孔径分别提高了 39.1%、30.6%. 纤维素晶体能够较好的分散在 PES 为主的铸膜液中, 使得铸膜液中有有机溶剂含量相对降低, PES 更易达到溶解饱和状

态,发生相分离时铸膜液所需凝胶剂(水)量相对减少,从而改变了铸膜液相分离时的成分组成.同时,纤维素晶体的强亲水性加快了凝胶剂(水)向铸膜液的扩散速度,促进了相分离过程,从而更利于聚合物贫相成核生长,形成了孔隙率较高、平均孔径较大的共混膜材料.但随着纤维素晶体质量分数进一步增大,相分离速度进一步提高,铸膜液可在很短时间固化成膜,使得聚合物贫相的生长由于时间过短而受到抑制,因而形成的共混膜孔隙率有所下降,平均孔径减小.

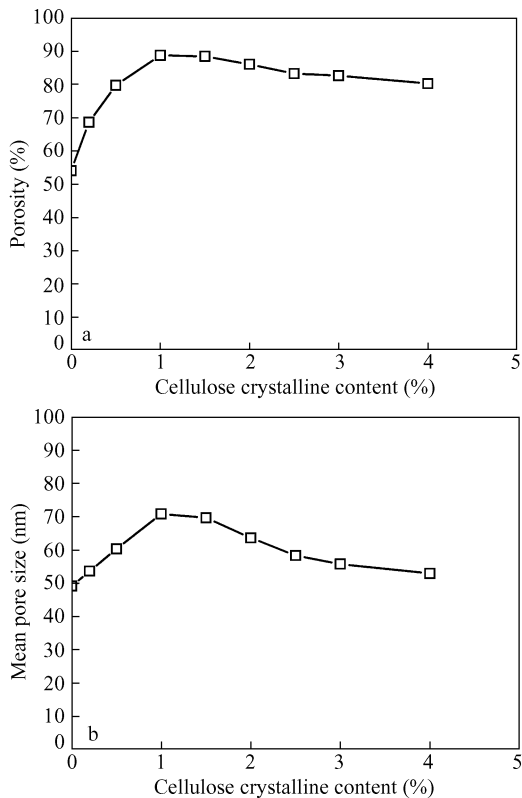


Fig. 2 Effect of cellulose crystal content on porosity (a) and mean pore size (b) of blend membrane

2.3 添加纤维素晶体对力学性能的影响

图3是不同纤维素晶体质量分数的力学性能变化趋势,可以看出,纤维素晶体的存在使得共混膜的力学性能显著提高.共混膜抗张强度最高增加了近41.6%,断裂伸长率最大提高了近31.8%;当纤维素晶体质量分数为1%时,抗张强度为7.25 MPa,断裂伸长率为11.6%.力学测试结果表明,纤维素晶体对于改善聚醚砜膜的力学性能起到了较好的作用.纤维素晶体尺寸小,存在较多的表面羟基,具有较高的活性,易于与聚醚砜形成氢键交联网络,形成较好的界面结合.同时PES的高分子链结构,使得纤维素晶体均匀的分

散于PES铸膜液中,降低了相转化过程中纤维素晶体团聚现象出现的可能性.但随着纤维素晶体质量分数进一步的增加,其自身的团聚现象严重,使得纤维素晶体对共混膜力学性能的影响并未起到应有的作用,反而导致抗张强度有所降低,相转化所成的共混膜均匀性较差,使得断裂伸长率降低.

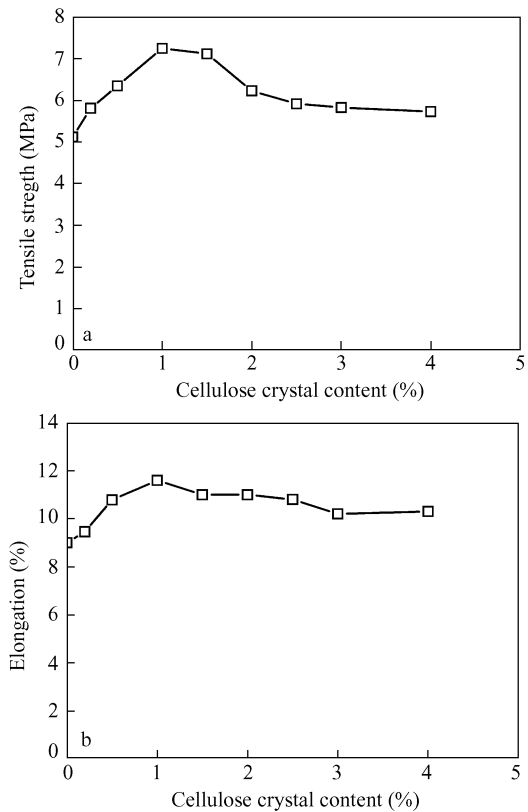


Fig. 3 Effect of cellulose crystal content on tensile strength (a) and elongation (b) of the blend membrane

2.4 共混膜抗污染性能

平均污染度 FR 值用来研究无压力驱动下蛋白吸附对膜污染的影响.衰减系数 m 值则评价了传质进行时,在压力驱动下蛋白内、外吸附及其产生的浓差极化现象对膜污染的影响.衰减系数 m 值和平均污染度 FR 值越小,表明膜材料的抗污染性能越好.此外,在压力驱动下,由于蛋白对膜的内、外双重吸附作用,及其产生膜表面的浓差极化现象使得计算的膜污染 m 值高于 FR 值.从图4可以看出,两种方法均表明加入1%纤维素晶体后,共混膜的 m 值和 FR 值均较纯PES膜减小, m 值从49.2%减小为35.8%, FR 值从40.5%降低至22.0%.即表明了共混膜受蛋白质污染程度低,抗污染性能好.这主要是由于存在大量表面

羟基的纤维素晶体的加入使得共混膜的亲水角下降,共混膜的亲水性得到了提高^[20],因而蛋白质不易于吸附在共混膜表面,膜污染程度较小,蛋白溶质进入膜孔几率也随之降低,从而使得共混膜的 FR 值和 m 值大幅度降低。

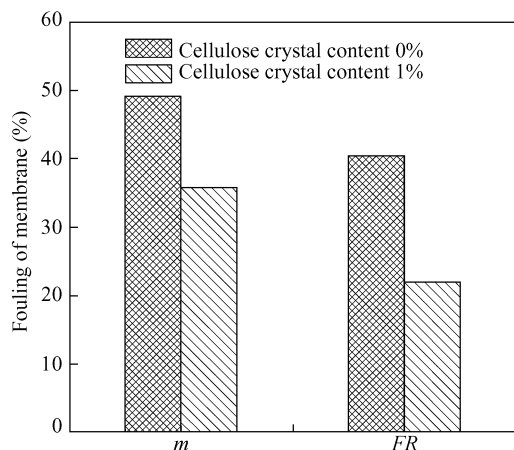


Fig. 4 m and FR of pure PES membrane and the blend membrane at cellulose crystal content 1%

2.5 共混膜的热稳定性

图5是纤维素晶体(a)、纯聚醚砜膜材料(b)、聚醚砜/纤维素晶体共混膜材料(c)的TGA曲线。从图中可以看出,(b)曲线在500℃左右时发生大幅度失重,到达600℃时失重达54%,此过程可以理解为PES组分热分解过程。(a)曲线在285~380℃左右为明显失重阶段,主要是由于纤维素结构受到破坏而引起的热降解所致。(c)曲线具有两个失重区域,一个存在于320~400℃,共混膜材料失重14%,可以归结为共混膜中存在的纤维素晶体热降解引起的;另一个存在于500~600℃左右,即为PES失重过程。相比曲线(a)、(c),在相同条件下纤维素晶体从285℃开始失

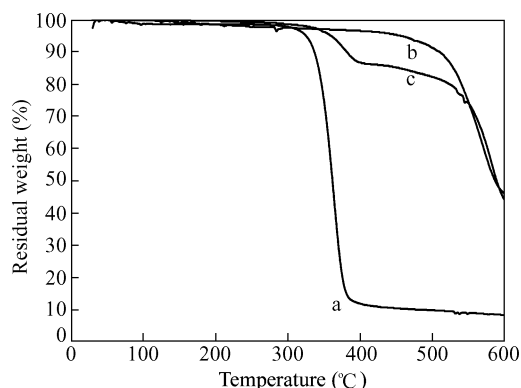


Fig. 5 TGA curves of cellulose crystal (a), pure PES membrane (b) and blend membrane (c)

重,在共混膜中失重温度升高了35℃左右,表明纤维素晶体与聚醚砜并非简单混合,由分子结构可知,纤维素晶体丰富的羟基易与PES中的醚键等产生氢键缔合作用,使得其热降解需要更高的温度,分散在膜材料中的纤维素晶体失重温度有所升高,表明共混膜材料中纤维素晶体的热降解滞后于纯纤维素晶体。共混膜在300℃以前,没有任何明显热失重现象发生,说明该膜材料具有非常好的热稳定性能,虽较纯聚醚砜膜热稳定性有所下降,但已远满足膜材料在实际应用中的耐热需求。

2.6 共混膜形貌结构分析

图6、7是AFM观察纯聚醚砜膜和共混膜的表皮层二维图和多孔支撑层的形貌三维图,真实反映了膜表面的整体形貌。表皮层图片为1 μm × 1 μm扫描范围,多孔支撑层图片为5 μm × 5 μm扫描范围,图中颜色的深浅亮度表示了膜表面纵向的轮廓,亮点表示膜表面的凸起,暗点表示膜表面的凹陷或膜孔。

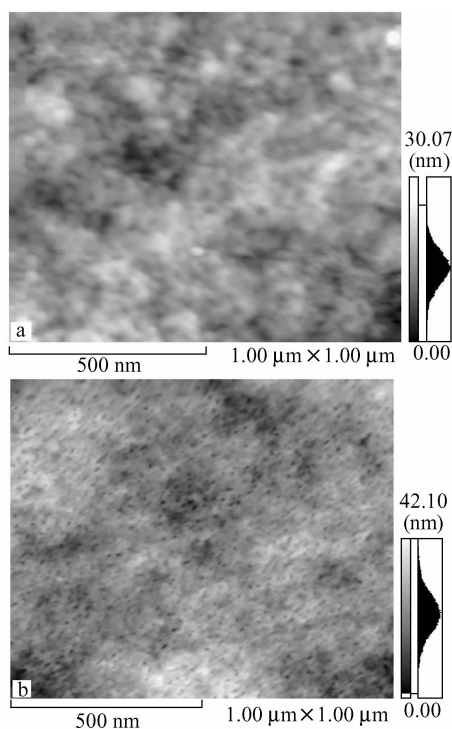


Fig. 6 AFM images of pure PES membrane and blend membrane surface layer

a) Pure PES membrane; b) PES/ cellulose crystal blend membrane

纯PES膜与共混膜皆具有典型的非对称膜结构,即由致密的表皮层和充满大孔径的多孔支撑层所组成,这是由浸入沉淀相转化制膜工艺所

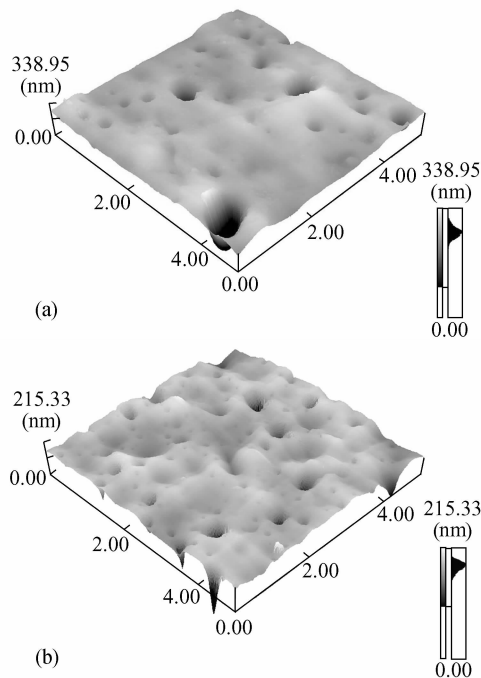


Fig. 7 AFM images of pure PES membrane and blend membrane support layer

a) Pure PES membrane; b) PES/ cellulose crystal blend membrane

产生. 纯聚醚砜膜与共混膜的表皮层均崎岖不平, 分布着众多山峰状凸起与山谷状凹陷及膜孔交替的形貌, 呈现较为致密膜结构, 表面较为粗糙不平整. 相比之下, 共混膜的表皮层孔隙率较大, 分布

均匀, 表面孔呈罗棋布. 纯聚醚砜膜与共混膜的多孔支撑层, 呈现较为疏松的膜结构, 且表面波动不大, 但共混膜孔的孔径较大较多, 均匀分布多孔支撑层表面, 这是由于聚醚砜/纤维素晶体共混膜在制膜过程中, 纤维素晶体与聚醚砜易形成氢键作用而较稳定分在铸膜液中^[20]. 纤维素晶体的强亲水性加快了水浸入铸膜液的速率, DMAc 溢出量相对较少, DMAc 的存在为 PES 贫相产生、生长提供了良好的条件, 形成凝胶微胞的尺度较大, 洗脱后形成的膜孔孔径增大. 因而, 共混膜孔径显著增加, 孔结构的通透性增加, 使得共混膜水通量增加, 从而提高了共混膜材料的超滤性能.

3 结论

浸没沉淀相转化法的制备聚醚砜/纤维素晶体共混膜材料, 随着纤维素晶体含量的增加, 共混膜的纯水通量、平均孔径、孔隙率、抗张强度、断裂伸长率均有所提高, 截留率保持在 91% ~ 95% 的较高水平. 共混膜平均污染度 FR 值和衰减系数 m 值均较纯聚醚砜膜大幅降低, 抗污染性能显著提高. 当纤维素晶体含量为 1% 时, 各项性能指标均达到最大值. 共混膜具有较高的热稳定性能, 具有两次明显失重阶段. 共混膜表皮层致密, 多孔支撑层孔径较大, 为非对称膜结构.

REFERENCES

- Ho C C, Zydney A L. *J Memb Sci*, 1999, 155: 261 ~ 275
- Madaeni S S, Rahimpour A. *Polym Adv Technol*, 2005, 16: 717 ~ 724
- Rahimpour A, Madaeni S S, Mansourpanah Y. *Polym Adv Technol*, 2007, 18: 403 ~ 410
- Lindau, J, Jönsson A S. *J Membr Sci*, 1999, 160: 65 ~ 67
- Mahendran R, Malaisamy R, Mohan D R. *Polym Adv Technol*, 2004, 15: 149 ~ 157
- Khulbe K C, Feng C Y, Matsuura T, Mosqueada-Jimenez D C, Rafat M, Kingston D, Narbaitz R M, Khayet M. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104: 710 ~ 721
- Kim I C, Choi J G, Tak T M. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 2046 ~ 2055
- Khulbe K C, Matsuura T, Singh S, Lamarche G, Noh S H. *J Membr Sci*, 2000, 167: 263 ~ 273
- Li, J F, Xu Z L, Yang H. *Polym Adv Technol*, 2008, 19: 251 ~ 257
- Ren Xiaoshan(任晓珊), Jiang Mei(江梅), Liu Yifei(刘毅飞), Lü Changli(吕长利). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (6): 594 ~ 599
- Li Jiansheng(李健生), Liang Shen(梁神), Wang Huiya(王慧雅), Sun Xiuyun(孙秀云), Wang Lianjun(王连军). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (5): 709 ~ 712
- Qiu Haixia(邱海霞), Yu Jiugao(于九皋), Lin Tong(林通). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (3): 419 ~ 423
- Klemm D, Schumann D, Kramer F, Heßler N, Hornung M, Schmauder H P, Marsch S. *Adv Polym Sci*, 2006, 205: 49 ~ 96
- Taniguchi T, Okamura K. *Polym Inte*, 1998, 47: 291 ~ 294
- Sun D P, Zhou L L, Wu Q H, Yang S L. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2007, 22(4): 677 ~ 680
- Andresen M, Johansson L S, Tanem B S, Stenius P. *Cellulose*, 2006, 13: 665 ~ 677
- Candanedo S B, Roman M, Gray D G. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1048 ~ 1054

- 18 Lima M M D S, Borsali R. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 771 ~ 787
- 19 Ruiz M M, Cavaillé J Y, Dufresne A, Gérard J F. *Compos Interfaces*, 2000, 7(2): 117 ~ 131
- 20 Tang Huanwei(唐焕威), Zhang Liping(张力平), Li Shuai(李帅), Zhao Guangjie(赵广杰), Qin Zhu(秦竹), Sun Suqin(孙素琴). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2010, 30(4): 1 ~ 5
- 21 Li Jingxian(李婧娴), Dong Shengxiong(董声雄), Zeng Zhenhui(曾振辉), Li Xiao(李晓). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 2005, 18(3): 420 ~ 424

POLYETHERSULFONE/CELLULOSE CRYSTAL BLEND MEMBRANES AND THEIR ULTRAFILTRATION PERFORMANCE

TANG Huanwei¹, ZHANG Liping¹, LIU Jiang¹, ZHAO Guangjie¹, QIN Zhu², SUN Suqin²

(¹ College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

(² Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The casting solution was obtained by blending polyethersulfone (PES) and cellulose crystal in dimethylacetamide (DMAC). PES/cellulose crystal blend membranes were prepared by the immersion precipitation phase inversion process. The effects of cellulose crystal content on the properties of blend membranes were discussed. The pure water flux, rejection ratio, porosity, mean pore size and anti-fouling property were tested in the ultrafiltration equipments. Also, the mechanical properties, thermal stability and morphology were characterized by tensile testing, thermogravimetric analysis (TGA) and atomic force microscopy (AFM). The results showed that at first, the pure water flux of blend membranes was greatly improved with the increasing of cellulose crystal content, but then it decreased to some extent. All the rejection ratios remained at 91% ~ 95%. The tendencies of tensile strength and elongation curves were the same as the one of pure water flux curve. The anti-fouling property of blend membrane had been improved. When the mass fraction of cellulose crystal was 1%, the pure water flux got to a maximum, $813.3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; porosity was 88.8% and mean pore size was 70.9 nm. At the same condition, tensile strength was 7.25 MPa and elongation was 11.6%. In addition, fouling degree (*FR* value) and attenuation coefficient of fouling (*m* value) were 22.0% and 35.8%, respectively. There were two weight loss stages in the blend membrane, due to thermal degradation of PES and cellulose crystal, respectively. The typical asymmetric membrane structure was displayed in the blend membrane. The surface layer of the blend membrane was dense, and the support layer had larger size pores. Both of them composed the typical asymmetric membrane structure.

Keywords Polyethersulfone, Cellulose crystal, Blend membrane, Ultrafiltration property