

非溶剂添加剂对共聚砜铸膜液体系及膜性能与结构的影响*

苏 仪 蹇锡高** 杨大令 李冬梅

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

摘 要 以含二氮杂萘酮结构的新型共聚砜为膜材料,通过浊点滴定法和特性粘数的测定研究了几种非溶剂添加剂对铸膜液体系的影响.并由共聚砜/NMP/添加剂三组分相分离曲线数据计算了共聚砜的 Θ 溶剂中NMP与添加剂的比例,考察了添加剂EGME用量对共聚砜超滤膜结构和性能的影响.发现当EGME/NMP接近 Θ 组成时膜性能发生突变,在EGME/NMP低于 Θ 组成时,膜的水通量随添加剂用量的增大而增大,截留率基本不变.

关键词 共聚砜,相分离,超滤膜,膜结构与性能

膜分离是60年代初新兴的分离技术,以其节能、操作简单等特点发展十分迅速,已使一些传统工业发生了根本改变^[1].超滤膜是目前使用最广泛的分离膜之一,不仅用于食品、医药、生物制品、污水处理等工业领域,而且在染料及其助剂的精制和加工、以及印染水处理方面也发挥了越来越大的作用.

目前多采用相转化法制备超滤膜.在此法制膜的过程中,常常通过调节非溶剂添加剂的种类和浓度来调整铸膜液配方,改变铸膜液体系中聚

合物/溶剂/添加剂三者的相容性,从而改善膜结构,获得高性能的超滤膜^[2,3].因此,研究非溶剂添加剂对铸膜液体系的影响是制膜的前提.

本文采用大连理工大学高分子材料系研制的含二氮杂萘酮结构的新型共聚砜(PPEs)为膜材料(结构式如图1),着重研究了5种非溶剂添加剂对共聚砜铸膜液体系的影响,并进一步运用Elias理论方法^[4],计算得到共聚砜 Θ 溶液中混合溶剂(NMP/添加剂)的 Θ 组成,将之与实验相结合,得到了适合制膜的添加剂用量的临界值.

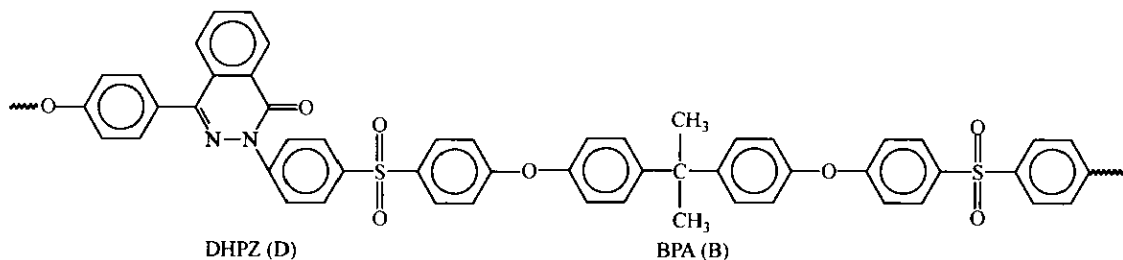


Fig. 1 Chemical structure of poly(phthalazinone ether sulfone) (PPES) (B:D = 1:1)

1 实验部分

1.1 原料和设备

共聚砜(DHPZ:BPA = 1:1)($\rho = 1.36$)自制^[5], N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、丁酮(BO)、乙醚(EE)、乙二醇甲醚(EGME)、甲醇(MeOH)、达旦黄(分子量696)均为市售分析纯试剂.751型分光光度计,上海分析仪器厂产;杯型平板膜超滤器,中国科学院生态环境中心产;791型磁力加热搅拌器,江苏江阴科

研器械厂产;超级恒温器,上海市实验仪器厂;KYKY1000B扫描电镜,中科院北京中科科仪公司.

1.2 膜的制备

将干燥的膜材料与溶剂、添加剂按一定比例混合溶解、减压脱泡、静置.在无尘环境和室温25℃的条件下,将已配好的铸膜液倒在玻璃板上,用玻璃刮刀刮制成一定厚度的膜(约0.2 mm),经过15 s后,转入<5℃的水中,浸渍成膜.再将膜放入室温水浴中浸泡36 h,使溶剂交换完全后,待用.

* 2002-12-19 收稿,2003-02-24 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号59473019);** 通讯联系人

1.3 性能评价

采用杯型超滤器、 N_2 气瓶、压力表和搅拌器等组成的测试装置进行,将膜在 0.2 MPa 的压力下预压 30 min,再在室温 0.1 MPa 的压力下,测去离子水的水通量.在相同条件下,测量 100 mg/L 达旦黄水溶液的截留率.

1.4 相分离曲线的测定

配置一系列不同浓度的共聚砜 NMP 溶液,采用浊点滴定法^[6]测出相分离时,共聚砜/NMP/添加剂三组份的质量百分含量,在三角形坐标中绘制相分离曲线.

1.5 特性粘数的测定

采用同一乌式粘度计,并保证混合溶剂流出时间 > 100 s,以忽略动能校正.具体方法见文献[7].

1.6 超滤膜结构的测定

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,在扫描电镜下观察膜结构.

2 结果与讨论

2.1 非溶剂添加剂对共聚砜特性粘数的影响

向铸膜液中加入非溶剂添加剂,聚合物在混合溶剂中的溶解性变差,这必然影响聚合物在溶液中的构象,从而影响成膜后的膜性能.在不同溶剂中高分子采取不同的构象,线团的扩张程度不同,特性粘数也不同.因此可以用特性粘数的变化来讨论添加剂对铸膜液中高分子构象的影响.

25℃ 时,共聚砜在四种不同混合溶剂体系—— H_2O /NMP、 $MeOH$ /NMP、 $EGME$ /NMP、 BO /NMP 中的特性粘数如图 2 所示.从图中可知,随混合溶剂中非溶剂添加剂数量的增加,特性粘数逐渐降低.这说明随非溶剂添加剂用量的增加,共聚砜分子链逐渐收缩,与混合溶剂的相容性下降,即混合溶剂质量变差.这种现象随添加剂种类的不同而不同,即不同添加剂对特性粘数下降速率的影响效力不同,强弱顺序为 $H_2O > MeOH > EGME > BO$.可见水是体系的“强凝胶剂”,甲醇次之,随着水和甲醇用量的增大,特性粘数迅速下降,共聚砜分子迅速收缩,少量的水和甲醇即可能导致铸膜液体系相分离.这一点还可以由 PPES 的相分离曲线进一步证明.

2.2 添加剂种类对相分离曲线的影响

选用不同类型的非溶剂添加剂水、甲醇、乙

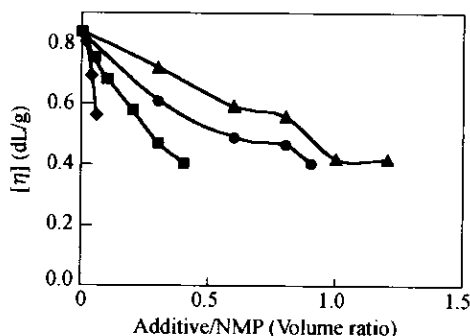


Fig. 2 Relationship between non-solvent additives and $[\eta]$ of PPES at 25℃

◆ H_2O ; ■ $MeOH$; ● $EGME$; ▲ BO

醚、乙二醇甲醚、丁酮,用浊点滴定法绘出了相分离曲线,如图 3 所示.由图可以看出,其中含“强凝胶剂”水的铸膜液的浊点线离 PPES-NMP 轴最近.含“弱凝胶剂”丁酮的浊点线离 PPES-NMP 轴最远. PPES/NMP/ H_2O 体系的浊点组成中,添加剂/NMP 质量比平均为 0.093. PPES/NMP/ BO 体系的浊点组成中,添加剂/NMP 质量比却平均高达 1.23,是 PPES/NMP/ H_2O 体系的 13 倍,说明相分离时 PPES/NMP/ BO 体系中可容纳更多的添加剂.也就是说,在相同条件下,达到相分离时所需沉淀剂的用量不同.随水、甲醇、乙醚、乙二醇甲醚、丁酮的顺序用量依次增加,说明添加剂对共聚砜的沉淀能力依次减弱.不同的非溶剂添加剂对铸膜液体系热力学性质的影响是不同的.浊点线靠近聚合物-溶剂轴则非溶剂-聚合物之间的相互作用参数值较大,非溶剂和聚合物的亲合性较差^[8].由此可以推断以上五种添加剂与共聚砜的相互作用参数大小顺序为水 > 甲醇 > 乙醚 > 乙二醇甲醚 > 丁酮.这与从特性粘度得到的结果是一致的.由以上两实验结果可知不易选择水和甲醇做添加剂,同时铸膜液中应尽量减少水的存在.因此,可以初步选择乙醚、乙二醇甲醚、丁酮为 PPES 膜的添加剂.

2.3 非溶剂添加剂/NMP 混合溶剂的 Θ 组成

尽管由相分离曲线得到了铸膜液中添加剂用量的最大值,但接近相分离曲线时的添加剂浓度并不适于制膜.因此,试想是否可以有一适于制膜的添加剂用量的临界值.据 Guiver 等报道^[6,9],在 PSI /溶剂/ H_2O 体系中,当溶剂/ H_2O 在某一比例时,溶剂/ H_2O 组成的混合溶剂成为聚砜的 Θ 溶剂,即此时溶剂/ H_2O 的比值为混合溶剂的 Θ 组

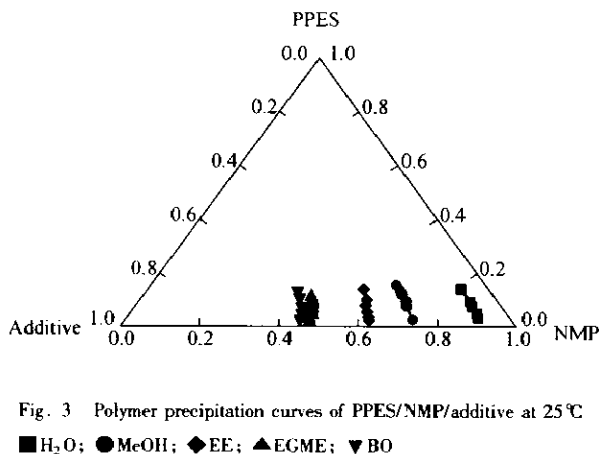


Fig. 3 Polymer precipitation curves of PPES/NMP/additive at 25°C
 ■ H₂O; ● MeOH; ◆ EE; ▲ EGME; ▼ BO

成.聚砜在此条件下处于无扰状态.⊙组成可由 Elias 法求得^[4].根据经验,膜性能在铸膜液的 ⊙ 组成区域附近发生突变^[9,10].相似的以 PPES 为研究对象,NMP 为溶剂,水、甲醇、乙醚、乙二醇甲醚、丁酮为非溶剂添加剂,依据前述相分离数据,推算不同添加剂时混合溶剂的 ⊙ 组成,如图 4(a) (b).图中以在相分离时的非溶剂添加剂的体积分数($\Phi_{N,S}$)对聚合物体积分数的对数($\ln\Phi_p$)做图,将所得折线从转折点延长至 $\Phi_{N,S}$ 轴(即 $\ln\Phi_p = 0$),此时的截距即为混合溶剂的 ⊙ 组成.其中 $\Phi_{N,S}$ 、 Φ_p 可由前述相分离曲线上的数据点换算得到,即由相分离时各物质的质量除以其密度即可得相分离时各物质的体积,从而计算出非溶剂添加剂和聚合物的体积分数 $\Phi_{N,S}$ 、 Φ_p .表 1 中列出了不同混合溶剂的 ⊙ 组成数据.

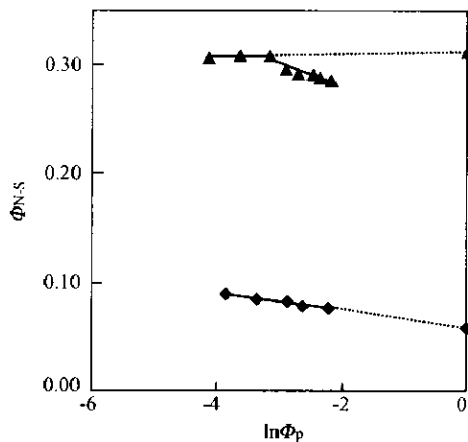


Fig. 4(a) Volume fraction of non-solvent $\Phi_{N,S}$ versus $\ln\Phi_p$ volume fraction of PPES at the polymer precipitation point
 ◆ H₂O; ▲ MeOH

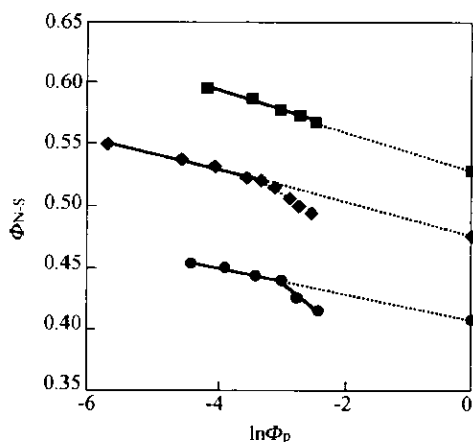


Fig. 4(b) Volume fraction of non-solvent $\Phi_{N,S}$ versus $\ln\Phi_p$ volume fraction of PPES at the polymer precipitation point
 ◆ EGME; ■ BO; ● EE

2.4 添加剂用量对膜性能与结构的影响

当 EGME 为添加剂时,依据上述相分离曲线及 ⊙ 组成数据可知,在 PPES 的质量含量为 15% 时,铸膜液中添加剂的最大质量含量约为 44.5%,⊙ 溶液中 EGME 的质量含量约为 39%.依据此数据,在 PPES 的质量含量为 15%,EGME 为添加剂的条件下,改变 EGME 的用量制备一系列超滤膜,并测试膜性能(如图 5).发现当添加剂质量含量小于 40% 时,随添加剂用量的增加,截留率基本不变,而当添加剂质量含量 $\geq 40\%$ 时,截留率骤然下降.采用相转化法制膜时,铸膜液涂覆于玻璃板后,要在空气中自然挥发一段时间,这段时间内形成了致密的皮层,然后,将之放入水中,浸渍成膜,这段时间形成疏松层.截留率的大小取决于皮层的孔径.因此当 EGME 用量达到一定值时,PPES 分子在铸膜液中足够卷曲,使分子之间空隙增大,从而膜表层孔径增大,截留率下降.对于水

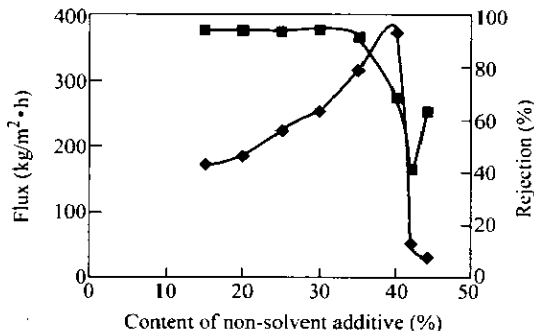


Fig. 5 The effect of content of non-solvent additive on properties of PPES UF membrane
 ◆ Flux; ■ Rejection

通量来说,在添加剂质量含量小于 42% 时,随添加剂用量的增加水通量近乎线形增加,当添加剂质量含量 $\geq 42\%$ 时,水通量骤然下降.这是因为水通量的大小是表层和疏松层共同作用的结果.当添加剂浓度增大时,改变了混合溶剂与凝胶浴水的交换速度,从而可能导致膜疏松层结构发生变化,使水通量增大.而当添加剂质量含量 $\geq 42\%$ 时,铸膜液接近于相分离,膜涂覆于玻璃板上后,

空气中的水分使膜表层发生轻微相分离,产生大孔,这使下层溶剂得以继续挥发,相当于增厚了表皮层,因此水通量减小.综上所述,在添加剂质量含量为 40% 处,膜性能发生突变,此浓度与 Θ 组成时添加剂含量接近,这说明可以将 Θ 组成时非溶剂添加剂的浓度作为极限值,制膜时非溶剂添加剂的用量应小于此值.

为了进一步说明上述膜性能的变化原因,

Table 1 Volume fraction of additive/NMP mixtures at theta-conditions for PPES

Additive	H ₂ O	MeOH	EE	EGME	BO
Additive/NMP	0.0591/0.9409	0.3113/0.6887	0.4075/0.5925	0.476/0.524	0.5281/0.4719

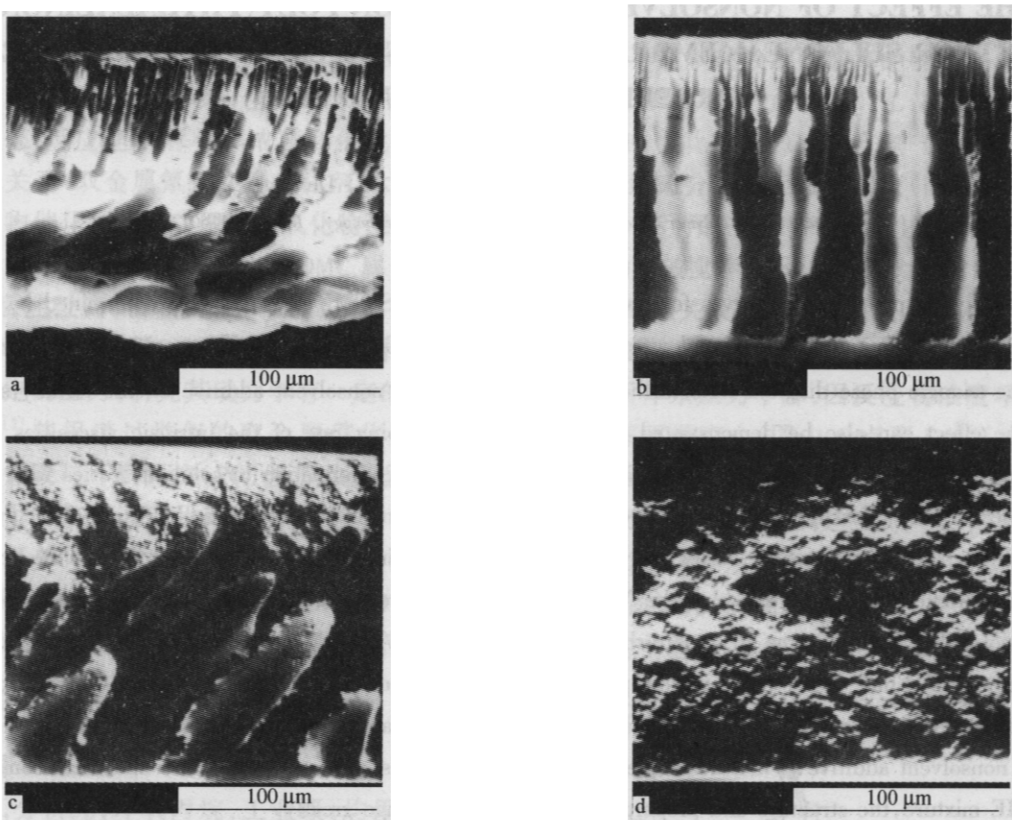


Fig. 6 The SEM photographs of PPES membranes with different EGME concentrations
a) EGME 15%; b) EGM 25%; c) EGME 40%; d) EGME 42%

我们通过扫描电镜来观察膜结构.图 6(a),(b),(c),(d)分别表示添加剂质量含量为 15%,25%,40%,42% 的膜结构.由图可知当添加剂用量为 15% 和 25% 时,膜结构基本相同,表层为致密层,

下有指状孔.当添加剂用量达 40%,膜上层明显增厚,并呈现海绵状,下有较大的指状孔.这种现象随添加剂用量的增加而呈上升趋势.当添加剂用量为 42% 时,整个膜呈海绵状结构.

REFERENCES

- 1 Wu Linhua(吴麟华). Membrane Science and Technology(膜科学与技术), 1997, 17: 11 ~ 15
- 2 Dai Ying, Jian Xigao, He Gaozhong, Chen Guohua. J Membr Sci, 1999, 161: 185 ~ 191
- 3 Dai Ying, Jian Xigao, Zhang Shouhai, Guiver M D. J Membr Sci, 2001, 188: 195 ~ 203
- 4 Elias H G. Macromol Chem, 1961, 50: 1 ~ 19
- 5 Meng Yuezhong, Hay A S, Jian Xigao, Tjong S C. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 137 ~ 143
- 6 Lau W W Y, Guiver M D, Matsuura T. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 3215 ~ 3221
- 7 Li Zhansheng, Jiang Chengzhang. J Membr Sci, 2000, 174(1): 87 ~ 96
- 8 Alterra F W, Smolders C A. Macromolecules, 1982, 15 (6): 1491 ~ 1497
- 9 Lau W W Y, Guiver M D, Matsuura T. J Membr Sci, 1991, 59: 219 ~ 227
- 10 Li Zhansheng(李战胜), Jiang Chengzhang(江成璋). Membrane Science and Technology(膜科学与技术), 2001, 21 (5): 1 ~ 6

THE EFFECT OF NONSOLVENT ADDITIVES ON POLY(PHTHALAZINONE ETHER SULFONE) MEMBRANE-FORMING SYSTEMS AND MEMBRANE PROPERTIES AND STRUCTURE

SU Yi, JIAN Xigao, YANG Daling, LI Dongmei

(Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract Polymer precipitation curves for the ternary systems PPES/NMP/additive were determined by a titration method. Membrane-forming additives used were H₂O, MeOH, EE, EGME and BO. The position of the precipitation curve in the triangle phase diagram reflects the effect of the type of nonsolvent additive on the ternary systems. In addition, the effect can also be demonstrated by the different dropping rate of the intrinsic viscosities caused by various nonsolvent additives. These results indicate that the polymer conformation in solutions varies with the use of different additives. Besides the type of nonsolvent additive, the amount of nonsolvent additive can alter the polymer conformation in solution somewhere. Along the path leading from the initial starting point up to near the precipitation point, a stage would be reached in which the NMP/nonsolvent mixture becomes a theta-solvent for the polymer, and the macromolecules would assume an unperturbed conformation. NMP/nonsolvent theta-compositions were determined by the method of Elias using precipitation point data. A series of ultrafiltration membranes were made from poly(phthalazinone ether sulfone) with NMP as solvent. The membrane structure changes with the increase of the content of nonsolvent additive. When the content of EGME additive is close to 40 wt% — the theta-composition of NMP/EGME mixture, the structure and properties of membranes change greatly.

Key words Poly(phthalazinone ether sulfone), Precipitation, Ultrafiltration membrane, Membrane properties and structure