

聚乙二醇对聚醚砜微孔膜致孔作用的研究*

陈忠祥** 张瑞丰 陈珊妹

(宁波大学膜分离实验室 宁波 315211)

摘 要 以聚醚砜/聚乙二醇/溶剂为铸膜液体系,采用干/湿相转化法制备微孔滤膜,研究了各种制膜条件对膜孔径结构的影响.实验发现聚乙二醇在体系中起到分散稳定的作用,只有到浓度大于70%时,才会对铸膜液的粘度产生明显影响,聚合物在铸膜液中的溶解状态也随之改变,进而影响膜的结构.不同溶剂 NMP、DMF、DMAc、DMSO 等极性溶剂或固体溶剂己内酰胺均可制得开孔率较高的微孔膜,但对膜的结构和性能影响差别不大.在本研究体系中,膜的结构取决于聚乙二醇、溶剂的浓度比例关系.

关键词 聚乙二醇, 聚醚砜, 微孔滤膜

相转化法是制备微孔滤膜的一个重要方法,其中湿法制膜受环境影响小、制膜方便,为近年来制膜工艺研究的一个热点^[1-4].用湿法制微孔膜时,采用的铸膜液组成一般较接近双节线(binodal),铸膜液不太稳定,对制膜工艺控制要求较高.为优化改进制膜体系,在体系中添加如聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙二醇等高分子以提高体系的粘度,改善体系稳定性.使用聚乙二醇作为制膜添加剂较为普遍^[5,6],但是其含量达到70%~80%,作为体系分散稀释剂的研究尚鲜见报道.

本文采用稳定铸膜液体系 PES/PEG/溶剂制备聚醚砜微孔膜,制膜工艺上采用水蒸气沉淀与凝固浴沉淀相结合、即干/湿相转化法制微孔膜.使用聚乙二醇作为分散组份,减少溶剂的用量,提高铸膜液相分离速度.此种聚合物/分散剂/溶剂的铸膜液其结构特性与一般的聚合物/溶剂/非溶剂的制膜体系会有较大不同,铸膜液在空气中发生液液相分离和在凝固浴中凝胶相分离的状况将会有所改变,最终对膜的结构性能产生影响.本文旨在使用聚乙二醇为分散剂,研究其对聚醚砜微孔膜的致孔作用.

1 实验部分

1.1 实验材料

膜材料用聚醚砜(polyethersulfone,简称 PES),吉林大学南湖化工厂生产,分子量 20 000,特性粘度为 0.27.分散稀释剂用聚乙二醇(PEG),分子量 400.各种溶剂为二甲基乙酰胺(DMAc),二甲基甲

酰胺(DMF),*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),二甲亚砜(DMSO),己内酰胺.

1.2 制膜过程

为保证聚合物的溶解,体系中占大量的聚乙二醇需要分批加入;先将占总量 50%的聚乙二醇、溶剂混和,然后加入一定量的聚醚砜,加热搅拌 24 h,温度控制在 60%~80%,待高聚物溶解完全后,向体系中加入剩余的聚乙二醇,搅拌得到均一稳定的铸膜液.经过静置脱泡后,在玻璃板上流涎成膜,在空气中放置一定的时间,得到已经相分离的湿膜,投入水浴中继续凝胶成膜,待膜中溶剂和添加剂去尽,膜在空气中晾干.

1.3 膜孔径性能测试

实验用膜的纯水通量来反映膜平均孔径大小,用泡点压力来表征膜的最大孔径.膜平均孔径采用液体滤速法测定,其中水通量在 GTL-D 型膜孔径测定仪上测定,测定压力为 0.1 MPa,测试面积为 9 cm²;泡点压力法测定膜最大孔径,测试前先用乙醇浸泡 30 min.

1.4 膜孔径结构的观察

膜微观结构用日本 JEDL 公司的 JSM-T20 型扫描电镜观测拍摄,观察膜表面孔径大小和开孔率变化情况.样品膜经乙醇脱水、环己烷脱乙醇,空气中晾干.在真空环境下用溅射涂膜仪(Sputter coating)涂一层金膜.处理好的样品用于观测和拍照.

1.5 铸膜液的粘度测定

铸膜液的粘度通过旋转式粘度计测定.粘度

* 2004-04-12 收稿,2004-05-31 修稿;宁波市科技攻关项目资助项目(项目号 9912007);** 通讯联系人,E-mail: zxcbei@nbu.edu.cn

计型号 NDJ-1 型,上海天平仪器厂。

2 结果与讨论

2.1 成膜方法及机理分析

膜的形成研究方法常用三元相图进行,如图 1,三角形的三个顶点 NS、S、P 分别表示纯的非溶剂、溶剂和聚合物,Binodal 线左边为铸膜液的稳定均相区,Binodal 线与旋节线(spinodal)线之间为亚稳区,处于其中的溶液将以成核-生长机理分离成连接线(tie line)线连接的富聚合物相(PR)和贫聚合物相(PP),Spinodal 线右边为不稳定区,处于其中的溶液无需形成第二相的有限的核即可自动发生相分离。

组成为 A 的铸膜液进入凝固浴后,一般以来两种方式发生相分离,(1)液-液相分离(A→E 线),(2)凝胶转变(A→B 线)。使用成膜理论对研制聚醚砜微孔膜进行分析。

2.1.1 铸膜液无停留时间所制的膜 铸膜液直接进入凝固浴,膜表面层发生相分离方式为,凝胶转变,如图 1 所示铸膜液成份变化途径为 A→B。所得膜其表面皮层较为完整,尽管膜断面存在多孔结构,但表面没有形成微孔膜所需的开孔网状结构(见图 2)。

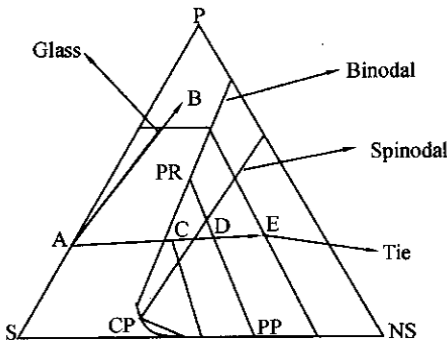


Fig. 1 Ternary Phase diagram
P: polymer; S: solvent; NS: nonsolvent;
AB: gelation; AE: liquid-liquid phase separation

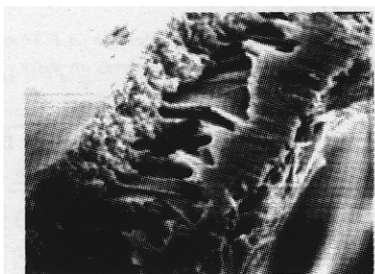


Fig. 2 SEM of PES membrane cross-section with no exposure time

2.1.2 采用干/湿法制膜 为保证铸膜液在整体上发生液-液相分离,以获得开孔网状结构的微孔膜,本实验采用干/湿法制膜工艺。铸膜液首先在空气中发生的部分相分离(dry process),而后再在凝固浴中完成彻底的凝胶相分离(wet process)。

铸膜液吸收空气中的水蒸气发生相分离,按液-液相分离成膜机理,即铸膜液组成变化路径为 A→E 线,用干法制得已经发生相分离的铸膜液,使之表面形成开孔结构。实验观察到流涎的铸膜液逐渐变白、变得不透明。溶剂及聚乙二醇的沸点高,无法完全蒸发,由聚乙二醇、溶剂、沉淀剂和低浓度聚合物构成的贫聚合物相把富聚合物相浸在其中,需要入凝固浴除去溶剂、聚乙二醇,进一步相分离后得到所要的微孔膜。

而后,部分相分离的铸膜液入凝固浴凝固,富聚合物相构成了膜的骨架。贫相溶液也会发生凝胶转变,但由于贫相中聚合物浓度低,一般小于 7%^[7],不能形成较为完整、致密的皮层,而形成不完整、带孔皮层或颗粒分散到凝固浴中,或沉积在富聚合相形成的膜骨架上。实验中发现凝固浴变浑,其原因为贫聚合物相析出到凝固浴中所致。

2.1.3 采用干/湿法制 PES 微孔膜存在问题与解决方法 贫聚合物相形成是制微孔膜的先决条件,但是低粘度、与聚合物相容性差的贫相的形成使得膜表面出现皱纹,针孔增多。反映在制膜工艺上,停留时间控制不易,时间太短,膜表面无开孔结构;时间太长,膜变皱,有的铸膜液体系如 PES/DMAc/乙醇体系在空气中边相分离边收缩,或入凝固浴变皱。一般的解决方法有(1)在铸膜液中添加 PVP 等增稠成分,提高体系的粘度,同时增加膜的亲水性、抑制大孔的出现。(2)铸膜液中添加表面活性剂,如吐温-80 等,以改变聚合物浓相、稀相的界面张力差。(3)改变铸膜液体系,使用既不是溶剂、也不是沉淀剂的聚乙二醇作为体系的最大量组成,把溶剂含量降到最低,这样使铸膜液相分离时所需的沉淀剂也较少,引起膜结构恶化的低粘度、与聚合物相容性差的贫聚合物相减少,取而代之的是与聚合物相容性适中的由大量聚乙二醇构成的贫聚合物相,其体系制膜的影响因素正是本论文要研究的。

2.2 各种制膜因素对膜表面结构的影响

2.2.1 聚乙二醇含量的影响 我们发现在体系 PES/PEG/溶剂中,使用较多量的溶剂会造成微孔膜变皱,不利于制膜,同时为了使铸膜液在空气

中快速实现相分离,只能尽可能减少溶剂的含量,实验中溶剂含量从 5%变化到 10%,即分散剂聚乙

二醇的含量从 80%降到 75%。铸膜液中的聚乙二醇含量对膜表面孔径结构有显著的影响(如图 3)。

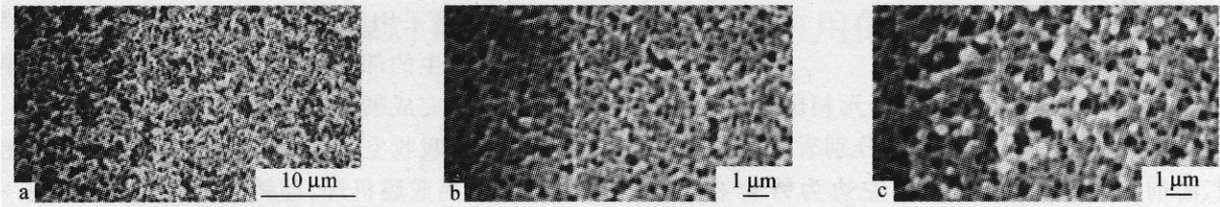


Fig. 3 The SEM photographs of PES membranes with different PEG concentrations
a) PEG 80%, b) PEG 77.5%, c) PEG 75%; Casting solution: 15 wt % PES; S: DMF; Casting procedure: 7 min exposure time to air, gelled in water at 25℃

当聚乙二醇浓度为 80%、聚合物 PES 浓度为 15%时,体系中溶剂浓度只有 5%,含量较低,造成聚合物 PES 在溶剂中溶解困难,聚合物以较大的微团形式存在,同时铸膜液的粘度较大.在空气中凝胶化时,相分离速度较快,且膜表面形成块状多孔结构,如图 3(a)所示(为了观察清楚膜表面整体结构,采用较低的放大倍数)。

当聚乙二醇浓度为 77.5%的时候,得到的膜其表面在微观角度高低不平的现象消失(与图 3a 和图 3c 比较),表面相当平整,孔径分布均匀,说明该铸膜液体系中溶剂含量的增加使得聚合物溶解比聚乙二醇浓度为 80%时溶解的彻底一些,但铸膜液的粘度还是较大,相分离时大分子链不能在垂直膜平面方向任意的运动,故膜表面较为平整。

当聚乙二醇浓度为 75%以后,即溶剂浓度 10%,膜表面形成开孔网状结构,这是常见微孔滤膜的表面结构.说明体系中溶剂的进一步增加,溶解状况改善,相分离时大分子链有较大的活动自由度,其表面形成不平的开孔网状结构(见图 3c).当聚乙二醇浓度进一步小于 75%以后,得到的膜其表面结构与图 3(c)相似,但是微孔膜表面出现皱纹,孔分布变差。

从表 1 可以看出,随着体系中 PEG 浓度的降低,膜通量增加,泡点压力降低,膜孔径有所增加.膜孔径的变化与铸膜液中溶剂浓度有关,溶剂浓度越高,高分子在溶剂中的构型相对舒展,相分离时重构得到的膜孔径较大,反之,则较小。

Table 1 Effect of PEG concentration (wt%) on water flow and bubble point of membranes

PEG concentration (wt%)	Water flow Q/t ($\text{mL}/\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$)	Bubble point P (MPa)
80.0	400	0.082
77.5	450	0.072
75.0	470	0.060

2.2.2 体系中 PES 含量的影响 取高分子浓度分别为 12%、15%、18%、21%,得到如图 4 所示

的孔径结构的膜.当聚合物浓度较低时,膜表面孔径大开孔率高.聚合物浓度较高时,重量百分比为 18%、21%时,膜孔径变小,膜的水通量减小(见表 2),随着铸膜液体系中聚合物浓度的增加,大分子链之间缠绕的程度增加,造成体系粘度增大.在凝胶成膜时,一方面造成膜表面微观结构不能在垂直于膜面方向上充分生长,膜的微观上平整度增加;另一方面,相分离时对于形成膜骨架的聚合物富相增多,而可以形成膜表面孔及其通道的聚合物贫相相对减少,因此随着聚合物浓度的增加,膜表面孔径减小,膜表面孔数减少。

Table 2 Effect of PES concentration (wt%) on water flow and bubble point of membranes

PES concentration (wt%)	Water flow Q/t ($\text{mL}/\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$)	Bubble point P (MPa)
12	602	0.073
15	213	0.131
18	109	0.255
21	55	0.337

2.2.3 体系中溶剂种类的影响 分别选用不同的溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),二甲亚砜(DMSO)以及固体溶剂己内酰胺,使用相同的制膜条件(包括铸膜液体系中的其它成份和制膜控制条件),制得表面孔结构如图 5 所示的微孔滤膜,膜的孔径性能见表 3。

Table 3 Effect of various solvent on water flow and Bubble point of membranes

solvent	Water flow Q/t ($\text{mL}/\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$)	Bubble point P (MPa)
DMF	431	0.079
DMAc	372	0.074
NMP	350	0.085
DMSO	483	0.080
ϵ -Caprolactam	304	0.093

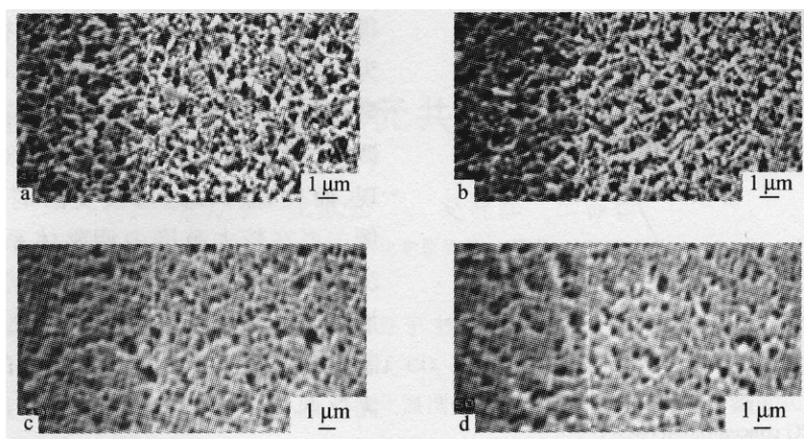


Fig. 4 The SEM photographs of PES membranes with different PES concentrations

a) PES 12%, b) PES 15%, c) PES 18%, d) PES 21%; Casting solution: concentration of PEG versus DMF(wt%) $W_{\text{PES}}:W_{\text{DMF}} = 3:2$; S: DMF; Casting procedure: 5 min exposure time to air, gelled in water at 25°C

使用这些溶剂得到的微孔膜表面孔径结构相似,说明溶剂种类的变化对膜结构影响不显著,膜表面的结构主要取决于铸膜液中 PES-PEG-溶剂 3 者之间的含量.实验中,由于体系中聚乙二醇的含量较高,均为 75%,所以聚合物在体系中的溶解状态相近,也决定得到的膜其表面结构也相近.

2.3 聚乙二醇含量对体系粘度的影响

在 PES/PEG/Solvent 铸膜液体系中,改变溶剂与聚乙二醇的比例关系会对膜结构产生影响,尤其是体系中溶剂含量较低时.铸膜液的粘度随着

溶剂减少、PEG 增多而增加(见图 6).在体系中,影响体系粘度变化的有两方面原因.随着聚乙二醇浓度的增加,体系溶剂含量减少,使得高聚物实际浓度上升,高聚物分子线团间缠绕与叠合加剧,线团间作用增加,聚合物内摩擦力增加,溶液的粘度也相应增加.实验 PEG 含量对膜孔径结构的影响选择在 PEG 含量 70%~80% 范围内,体系的粘度随 PEG 含量变化正好线性变化的区域,膜结构也因此有显著变化.

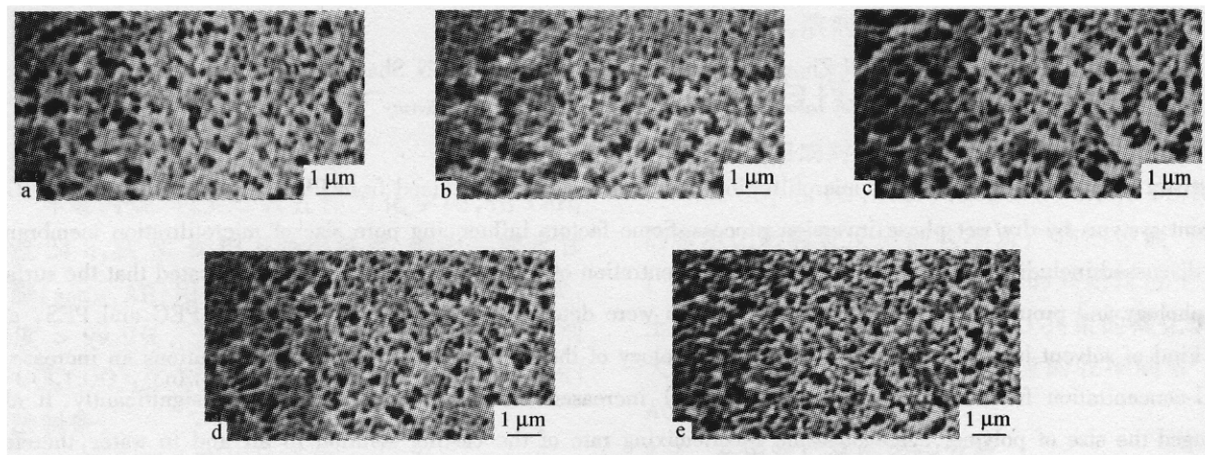


Fig. 5 The SEM photographs of PES membranes with different solvent

a) DMF, b) DMAc, c) NMP, d) DMSO, e) ϵ -Caprolactam; Casting solution: 15 wt% PES, 75 wt% PEG, 10 wt% solvent; Casting procedure: 5 min exposure time to air, gelled in water at 25°C

这一结果对制膜工艺有指导意义,一般来说,粘度控制在相转化制膜时有重要作用,通过控制粘度可以改变相分离时动力学状况,进而控制溶剂与非溶剂的交换情况,最终对膜的结构产生影响.本实验的一个特点是在不改变高聚物浓度的

条件下,通过调整铸溶剂与溶剂的比例关系,即可在较大范围内改变体系的粘度.

综上所述,采用与溶剂互溶的聚乙二醇为铸膜液的主要成份,聚乙二醇在体系中起到分散稀释聚合物的作用.其含量为 70%~80% 时,可制

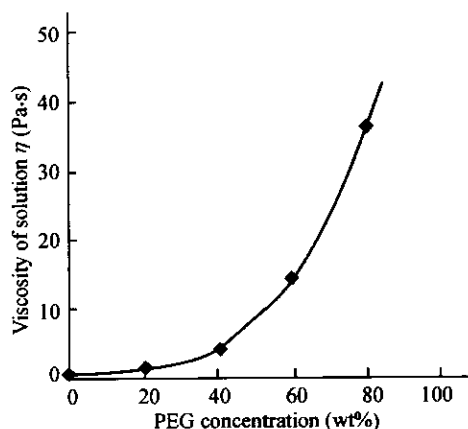


Fig. 6 Effect of PEG concentration on the viscosity of casting solution

Casting solution: 15 wt% PES, solvent: DMF; The temperature of casting solution is 25 °C

得高开孔率的聚醚砜微孔膜,微孔膜的孔径范围为 0.1 ~ 0.45 μm ,孔径的尺寸可以通过铸膜液中聚合物的浓度进行控制.铸膜液体粘度大小的调整,不仅可以通过体系中高聚物浓度大小来实现,而且还可以通过改变溶剂、助溶剂 PEG 的比例关系在较大范围内调整体系的粘度.前一种方法会影响微孔膜表面的开孔情况,而后者在不增加高聚物浓度的条件下,选择适合的粘度,以满足制膜工艺需要,并且对微孔膜的表面孔结构进行优化调整.

REFERENCES

- 1 Reuvers A J, Smolders C A. *J Membrane Sci*, 1987, 34: 67 ~ 86
- 2 Reuvers A J, Berg W A, Smolders C A. *J Membrane Sci*, 1987, 34: 45 ~ 65
- 3 Zhang H, Wayne W Y, Sourirajan S. *Separation Science and Technology*, 1995, 30(1): 333 ~ 340
- 4 Chen L X, Shen X Y. *Membrane Science and Technology*, 1997, 17: 1 ~ 5
- 5 Lucie Y L, Frank D F. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26: 2385 ~ 2389
- 6 Boom R M, Wienk I M, Smolders C A. *J Membrane Sci*, 1992, 73: 277 ~ 292
- 7 Mulder M. *The Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991. 138 ~ 139

EFFECTS OF PEG ON PORE FORMATION OF POLYETHER SULFONE MICROPOROUS MEMBRANES

CHEN Zhongxiang, ZHANG Ruifeng, CHEN Shanmei

(Ningbo Key Laboratory of Membrane Separation, Ningbo University 315211)

Abstract Polyethersulfone(PES) microfiltration membranes can be produced from PES/polyethylene glycol(PEG)/solvent systems by dry/wet phase inversion process. Some factors influencing pore size of microfiltration membranes are discussed including kinds of solvent and the concentration of PEG and PES. The results indicated that the surface morphology and properties of microporous membranes were determined by the concentration of PEG and PES, and the kind of solvent had little influence on the morphology of the membrane. In such casting solutions an increase of PEG concentration from 70% to 80% (by weight) increased the viscosity of the solution significantly. It also changed the size of polymer aggregates and the demixing rate of the casting solution in air and in water, therefore PES membranes having different morphologies were obtained. By adjusting the concentration of PES and PEG, microfiltration membranes with various average pore size can be produced.

Key words PEG, Polyethersulfone, Microfiltration