

基于静电纺丝技术的 PET/PVA 复合超滤膜 制备条件的探索*

刘燕君^{1,2} 王娇娜^{1,2} 李从举^{1,2} **

(¹ 北京服装学院材料科学与工程学院 ²北京市服装材料研究开发与评价重点实验室 北京 100029)

摘 要 采用多喷头静电纺丝技术制备了复合超滤膜,该复合超滤膜是以聚对苯二甲酸乙二酯(PET)无纺布为支撑层,PET/PVA 复合纳米纤维膜为分离层,再用丙酮和水的混合溶剂处理得到致密分离层.采用扫描电镜法(SEM)、红外光谱法(FTIR)对复合膜表面进行表征,测试了复合超滤膜的抗水解性能. SEM 结果表明,复合膜表面的 PET 纳米纤维的直径为 960 nm,PVA 纳米纤维的直径为 320 nm,用不同比例的混合溶剂对复合超滤膜进行处理会产生不同的表面形貌,最佳的比例是 $w(\text{丙酮})/w(\text{水}) = 30/70$. 抗水解性能实验结果显示比较适宜的交联剂加入量为 2 wt%,用该含量对复合膜进行交联,复合膜具有较好的抗水解性能,其中重量损失率为 2.12%,溶胀度为 3.62%. 红外光谱分析表明,交联处理后,复合膜表面的一OH 量大大减少,耐水性能提高,交联前后膜表面在 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 处的吸收峰有很大的区别.

关键词 静电纺丝技术,超滤,复合纳米纤维膜,抗水解性能

超滤是现在应用最普遍的膜分离技术之一,是在较低的静压力驱动下靠机械筛分作用实现分离目的.一般超滤膜的孔径大小为 3 ~ 30 nm,截留的分子量为 500 ~ 300000. 同时由于超滤膜的操作压力很小,通常低于 0.5 MPa,因此被分离的液体的具有很小的渗透压,而且所需的能耗少.在超滤过程中,不会产生相变,可有效去除水中细菌病毒等微生物,溶液中的一些大分子、胶体、蛋白质、淀粉、颜料等也可有效的分离^[1,2],这种超滤技术已经被广泛用在水处理、医药、石油化工、食品等工业中.

超滤膜是否能达到所需的各种应用性能要求主要取决于膜表面的形态、膜表面的性质、孔隙率、机械强度和化学阻力.对于超滤膜而言,膜的纯水通量和截留率是两个主要的特征参数,这也是研究的主要问题^[3-5].近年来,静电纺丝技术为过滤提供了新的过滤介质,静电纺纳米纤维膜具有高孔隙率、高比表面积和互相联通的开孔结构^[6-9].与传统的过滤膜相比较,基于静电纺丝技术的过滤膜具有高通量高截留率的优点^[10-12].

另外,在超滤膜材料的选择上也是非常重要的,现在许多研究人员致力于膜材料的选择与开发.在众多的膜材料中,由于聚乙烯醇(PVA)分子链上具有大量的羟基,耐有机溶剂,因此具有很强的亲水性和很好的耐污性能,是制备薄膜的优良选材,尤其是作为复合膜的致密涂层更具有吸引力.它的化学性质稳定,材料的机械性能好,易成膜,而且可通过热处理或缩醛化等化学方法对其进行改性,使其赋予更优异的性能^[13-16].

本文所制得的复合超滤膜是以 PET 无纺布为支撑层,再利用混合静电纺丝技术制得的 PET 和 PVA 复合纳米纤维膜作为分离层,最后对上述复合纳米纤维膜进行溶剂处理得到致密分离层.对该复合超滤膜进行了扫描电镜,红外光谱的表征.测试了不同交联剂用量下复合超滤膜的抗水解性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂为聚对苯二甲酸乙二酯(PET,特性黏数

* 2012-11-30 收稿,2013-01-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073005,21274006)、北京市自然科学基金(基金号 2112013)、北京市教委科技发展计划重点项目(项目号 KZ201010012012)、国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2010CB933501)和北京市科技计划项目(课题)(项目号 Z111103066611004)资助.

** 通讯联系人,E-mail:congjuli@gmail.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12383

0.8 dL/g, 上海远纺); 三氟乙酸 (TFA, 化学纯, 北京市兴津化工厂); 二氯甲烷 (DMC, 分析纯, 北京化腾化工有限公司); 聚乙烯醇 (PVA, 聚合度, 1750 ± 50 , 北京益利精细化学品有限公司); 盐酸 (HCL, 北京化工厂); 戊二醛 (GA, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS, 国药集团化学试剂有限公司)。

主要仪器为自行组装的静电纺丝装置; JSM-6360 LV 型扫描电镜 (SEM, 日本); 670 型红外光谱仪 (FTIR, 美国)。

1.2 复合膜的制备

1.2.1 PET 纺丝液的配制

称取 6 g 的 PET 溶解在 TFA/DMC (体积比 4:1) 的 30 mL 混合溶液中, 静置待完全溶解后磁力搅拌 1 h, 静置待用。

1.2.2 PVA 纺丝液的配制

配制质量浓度为 7 wt% 的 PVA 水溶液, 将其充分溶胀, 然后在 80℃ 水浴中加热搅拌 3 h 溶解, 冷却至室温, 在充分溶解了的 PVA 的溶液中加入 0.1 wt% 的表面活性剂 (SDBS), 再充分搅拌至均匀, 静置待用。

1.2.3 PVA/PET 复合膜的制备

以 PET 无纺布作为基底, 将配制好的 PET 纺丝液和 PVA 纺丝液分别加入 2 个纺丝管中, 同时在 PET 无纺布上进行 PVA 和 PET 的静电纺丝。其中 PET 和 PVA 同时混纺 4 h 后, 停止 PET 的静电纺丝, 然后再单独纺 PVA, 时间为 3 h。最后得到 PVA/PET 复合膜。

1.2.4 溶剂处理

将上述得到的 PVA/PET 复合膜放在一定比例的水和丙酮的混合溶剂中进行浸泡 2 h, 浸泡完后再在该混合溶剂中滴加一定量的交联剂戊二醛进行交联, 交联浸泡时间为 2 h, 最后将复合膜从

溶剂中取出, 自然晾干, 得到 PVA/PET 复合超滤膜。

1.3 抗水解性能测试

将复合超滤膜剪成 4 cm × 4 cm 试样, 然后将其放入沸水中浸泡 2 h, 取出试样用滤纸小心吸干其表面水分, 迅速称重 W_1 , 随后在室温下自然风干 24 h 后再次称重 W_2 , 每块试样的原始干重为 W_0 , 则按式 (1)、(2) 分别计算重量损失率 (W_L) 和溶胀度 (W_S)

$$W_L(\%) = (W_0 - W_2)/W_2 \times 100\% \quad (1)$$

$$W_S(\%) = (W_1 - W_2)/W_2 \times 100\% \quad (2)$$

测定混合溶剂中加入不同含量的交联剂处理后的复合超滤膜的抗水解性能

1.4 结构表征

用 FTIR 测定交联前后复合超滤膜表面的的红外光谱图; 用扫描电子显微镜 SEM 观察未经溶剂处理过的纳米纤维膜表面的表面形态, 测量纤维的直径, 同时也观察经过不同比例的混合溶剂处理过的复合超滤膜表面的微观形貌变化以获得最佳的溶剂比例。

2 结果与讨论

2.1 PET 与 PVA 静电纺丝

图 1 和图 2 分别是静电纺 PET 纳米纤维膜和 PVA 纳米纤维膜以及它们的纤维直径分布图。静电纺 PET 纳米纤维和 PVA 纳米纤维的纺丝条件如下: 电压 18 kV, 温度 35℃, 纺丝速度 0.001 mm/s, 接收距离 20 cm。从图中可以看出, 在该实验条件下进行静电纺丝, PET 和 PVA 成纤性都比较好, 无珠状物, 纤维直径分布比较均匀连续。使用专业的图像分析软件, 取样 SEM 照片中的 100 根纤维, 测量并计算纤维的平均直径, 得到 PET 纳米纤维的平均直径为 960 nm, PVA 纳米纤维的

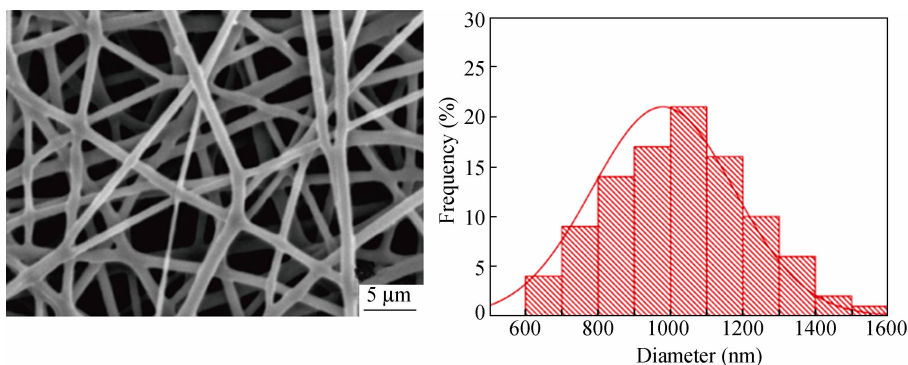


Fig. 1 SEM image of electrospun PET nanofibers and its diameter distribution

平均直径为 320 nm^[17]. 因此,所制得的 PVA/PET 复合纳米纤维膜是粗纳米纤维和细纳米纤维纵横交错搭接在一起,如图 3 所示,是复合超滤膜制备的整体思路,这样所得到的复合纳米纤维膜拥有更多的上下贯通的开孔结构,而且这种复合纳米纤维膜获得了更大的孔隙率,这在高效过滤上奠

定了基础. 同时,静电纺所得到的复合纳米纤维膜经过溶剂处理后,其中表面层的 PVA 纳米纤维会形成很薄的致密分离层,中间层的 PVA 纳米纤维会被溶胀交联,使得 PET 纳米纤维与 PVA 纳米纤维之间搭接更牢固,在一定程度上会增加复合超滤膜的力学性能^[18].

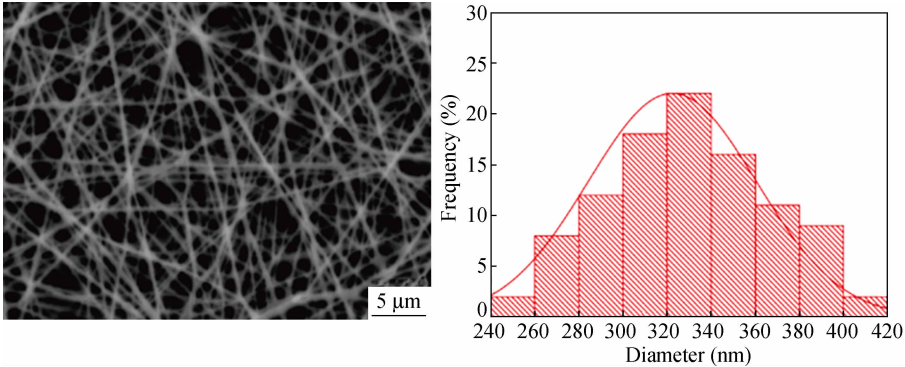


Fig. 2 SEM image of electrospun PVA nanofibers and its diameter distribution

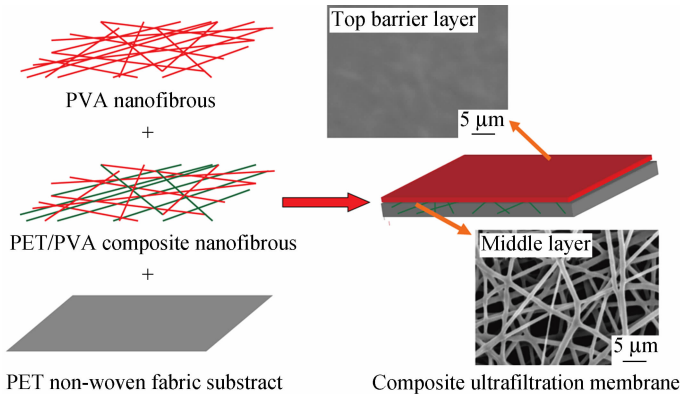


Fig. 3 Three-tier approach to fabricate high flux ultrafiltration membranes

2.2 不同比例的混合溶剂对复合超滤膜表面形貌的影响

从图 4 中可以看出,不同比例下的混合溶剂对复合膜表面产生了不同的形貌,随着丙酮的量减少,水的量增多,PVA 纳米纤维的溶解程度逐渐在增大. 样品(A)~(C)的表面形貌没有太明显的变化,PVA 纳米纤维没有充分溶解成膜,只是部分溶解,复合膜的表面仍然还有很多空洞,从样品(D)开始,可以从 SEM 图中看到,复合膜的表面已经形成一层膜,只是不同比例下的混合溶剂处理下,复合膜表面所形成的膜的状态不同. 样品(D)表面所形成的膜凹凸不平,说明溶解了的 PVA 还没有充分的铺展开来. 样品(E)的表面比较光滑,可以明显地看出 PVA 溶解后在复合膜的表面形成一层光滑、均匀的薄膜,说明这个比例下

的混合溶剂处理复合膜比较合适,PVA 纳米纤维可以充分的溶解并能在复合膜的表面充分铺展开. 样品(F)的表面也比较光滑,可以明显的看到 PET 纳米纤维的轮廓,说明 PVA 纳米纤维已经过多的溶解,这是由于水的比例加大,致使 PVA 过多的溶解. 因此从样品(A)~(F)的 SEM 图中可以看出最适合的混合溶剂的比例是 $w(\text{丙酮})/w(\text{水}) = 30/70$,在这个比例下处理复合膜,PVA 纳米纤维可以充分溶解并在膜的表面充分铺展开,在膜的表面形成一层光滑均匀的薄膜,这层薄膜作为超滤膜的分离层^[19].

2.3 交联剂浓度对复合超滤膜抗水解性能的影响

采用最佳的混合溶剂比例进行交联处理,其中加入质量浓度为 0.5%~4% 的交联剂戊二醛

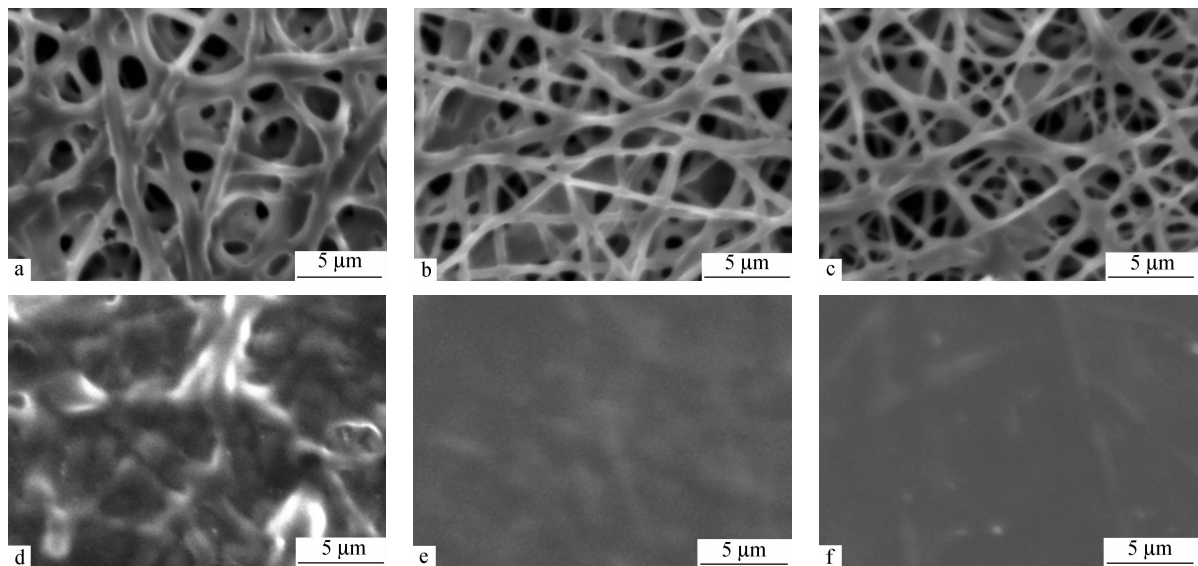


Fig. 4 SEM images of ultrafiltration membranes treated by mixed solvent with different ratios of acetone and water (by weight): (a) 70/30, (b) 60/40, (c) 50/50, (d) 40/60, (e) 30/70 and (f) 20/80

(GA),将所制得的复合膜进行抗水解性能测试,测试结果如图 5 和图 6. 从图 5 和图 6 中可以看出,随着交联剂含量的加大,膜的重量损失率和溶胀度的总体趋势都减小,经过交联处理,复合超滤膜的抗水解性能大幅度提高. 图 5 可以显示出,比较少的 GA 含量就可以达到较好的耐水性能. 从图 6 复合膜超滤膜的溶胀度变化趋势来看,随着 GA 含量的增加,膜的溶胀度变小,这意味着 GA 含量的增加使复合超滤膜形成了更加致密的结构. 但是当含量增加到 2% 后,重量损失率和溶胀度的变化趋势都变的比较缓慢. 这说明 2% 是一个较合适的加入量,其中重量损失率为 2.12%,溶胀度为 3.62%. 另外,由于上述已经证实交联剂含量会影响到复合膜表面结构的致密性,因此,复合超滤膜通量和截留率也是确定合适交联剂含

量的一个重要依据,这方面的工作将在以后的研究中进行.

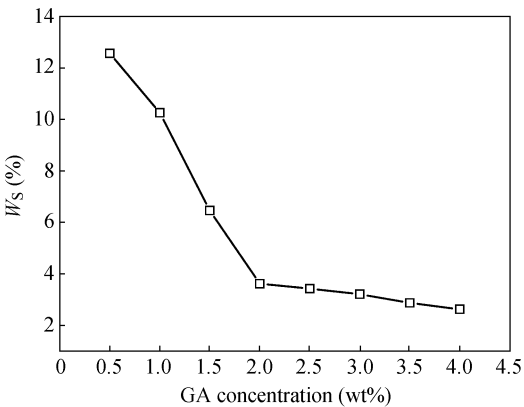


Fig. 6 Changes in swelling ratio of ultrafiltration membranes with GA concentration

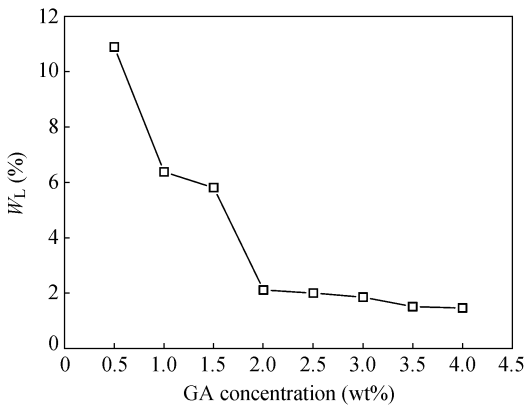


Fig. 5 Changes in weight loss ratio of ultrafiltration membranes with GA concentration

2.4 交联前后复合膜超滤膜表面的 FTIR 分析

图 7 是表征了复合超滤膜表面经过交联剂 (戊二醛) 处理前后的化学结构的变化,从图中可以看出,未经过交联剂处理过的复合超滤膜表面的红外光谱在 3356.19 cm^{-1} 处显示一个较强的吸收峰,这是 PVA 中的一OH 伸缩振动引起的. 相比之下,在交联后的复合超滤膜表面的红外光谱上,代表一OH 振动的吸收峰 3410.33 cm^{-1} 大大减弱,这是因为 PVA 与戊二醛发生缩醛化反应,消耗了大量的—OH,这也就是复合超滤膜耐水性提高的原因^[20]. 但是,由于缩醛反应的几率效应,膜表面还存在一定量的—OH,这也就正解释了在抗水解性能测试中复合超滤膜重量有损失的原

因. 两个谱图上 2936.25 cm^{-1} 和 2946.49 cm^{-1} 是 PVA 上亚甲基 ($-\text{CH}$) 不对称伸缩振动的吸收峰. 交联后的谱图上 1724 cm^{-1} 一个很强的吸收峰是羰基 ($-\text{C}=\text{O}$) 的吸收峰, 说明交联剂的存在. 另外, 交联后的复合超滤膜表面的图谱上在 1140.89 cm^{-1} 和 1022.37 cm^{-1} 处出现了缩醛 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 分子中的 2 个 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键振动耦合的特征峰^[21], 这说明复合超滤膜表面的交联反应的成功.

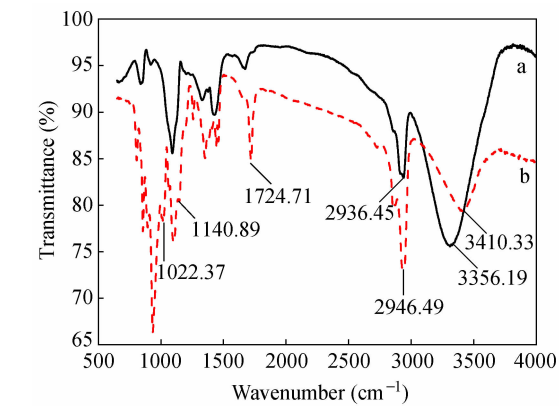


Fig. 7 FTIR spectra of ultrafiltration membranes: (a) non-crosslinked and (b) crosslinked

3 结论

采用混合静电纺丝技术将直径较粗的 PET 纳米纤维和直径较细的 PVA 纳米纤维混合搭接在一起, 再经过溶剂处理制得的纳米纤维复合超滤膜不仅会拥有更多联通的开孔结构, 而且会在一定程度上增加复合超滤膜的力学性能.

通过观察不同比例混合溶剂处理过的膜表面的 SEM 图, 可以得到最适合的混合溶剂的比例是 $w(\text{丙酮})/w(\text{水}) = 30/70$, 经过这个比例的混合溶剂处理后表面会形成一层光滑均匀的薄膜, 这层薄膜是复合超滤膜的致密分离层.

通过对复合超滤膜进行抗水解性能的测试, 得出比较合适的交联剂用量是 2 wt%, 用这个含量对复合膜进行交联, 复合膜具有较好的抗水解性能, 其中重量损失率为 2.12%, 溶胀度为 3.62%.

红外光谱分析表明, 交联后复合膜表面 $-\text{OH}$ 大大减少, 耐水性提高, 复合膜交联前后在 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 处的吸收峰有很大的区别.

REFERENCES

- 1 She Qianhong(余乾洪), Chi Lina(迟莉娜), Zhou Weili(周伟丽), Zhang Zhenjia(张振家). Membr Sci Technol(膜科学与技术), 2010, 30(1): 39 ~ 43
- 2 Ebersold M F, Zydney A L. Biotechnol Prog, 2004(20): 543 ~ 549
- 3 Chang I S, Lee C H. Water Sci Technol, 1999, 34(9): 1743 ~ 1758
- 4 Ma H Y, Burger C, Hsiao B S, Chu B. Mater Chem, 2011, 21: 7507 ~ 7510
- 5 Barhate R S, Loong C K, Ramakrishna S. Membr Sci, 2006, 283: 209 ~ 218
- 6 Gao Xiaoyan(高晓艳), Pan Zhijuan(潘志娟). Technical Textiles(产业用纺织品), 2008, (3): 6 ~ 11
- 7 Aussawasathien D, Teerawattananon C, Vongachariya A. Membr Sci, 2008, 315: 11 ~ 19
- 8 Agarwal S, Greiner A, Wendorff H J. Prog Polym Sci, 2013, 38(6): 963 ~ 991
- 9 Yoon K, Hsiao B S, Chu B. Mater Chem, 2008, 18: 5326 ~ 5334
- 10 Wang X F, Fang D F, Yoon K, Hsiao B S, Chu B. Membr Sci, 2006, 278: 261 ~ 268
- 11 Yoon K, Hsiao B S, Chu B. Membr Sci, 2009, 338: 145 ~ 152
- 12 Yoon K, Kim K, Wang X F, Fang D F, Hsiao B S, Chu B. Polymer, 2006, 47: 2434 ~ 2441
- 13 Zhao D Y, Jaroniec M, Hsiao B S. Mater Chem, 2010, 20: 4476 ~ 4477
- 14 Wang X F, Min M H, Liu Z Y, Yang Y, Zhou Z, Zhu M F, Chen Y M, Hsiao B S. Membr Sci, 2011, 379: 191 ~ 199
- 15 Liu B C, Chen C, Zhang W. Desalination, 2012, 307: 26 ~ 33
- 16 Bian Xiaokai(卞晓锴), Shi Liuqing(施柳青), Liang Guoming(梁国明), Lu Xiaofeng(陆晓峰). Membr Sci Technol(膜科学与技术), 2004, 24(2): 12 ~ 14
- 17 Li N, Liu Z Z, Xu S G. Membr Sci, 2000, 169: 17 ~ 28
- 18 Charernsriwilaiwat N, Opanasopit P, Rojanarata T, Ngawhirunpat P. Carbohydr Polym, 2010, 81: 675 ~ 680
- 19 Polotskaya G A, Meleshko T K, Novoselova A V. Pet Chem, 2012, 52(7): 527 ~ 532
- 20 Ma H Y, Burger C, Hsiao B S, Chu B. Am Chem Soc, 2011, 12: 970 ~ 976
- 21 Ahn S M, Ha J W, Kim J H, Lee Y T, Lee S B. Membr Sci, 2005, 247(1-2): 51 ~ 5721

STUDIES ON PREPARATION CONDITIONS OF PET/PVA COMPOSITE ULTRAFILTRATION MEMBRANES BASED ON ELECTROSPINNING TECHNOLOGY

Yan-jun Liu^{1,2}, Jiao-na Wang^{1,2}, Cong-ju Li^{1,2}

(¹ College of Material Science and Engineering, ² Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,
Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract A composite ultrafiltration membrane containing poly(ethylene terephthalate) (PET) non-woven fabric substrate and a PET/PVA composite nanofibrous barrier layer based on electrospinning technology and solvent treatment was demonstrated. And this solvent is a mixture of different ratios of acetone and water. The chemical structures of the ultrafiltration membranes surface were characterized in detail by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and surface morphology changes of the top barrier layer after solvent treatment were observed by scanning electron micrograph (SEM). Besides, the influence of the glutaraldehyde (GA) concentration on the hydrolytic resistance of ultrafiltration membrane was also studied. Results reveal that the surface of membranes shows different morphology under the mixed solvent with different ratios of acetone and water, and the optimum proportion of acetone and water was 30/70 (by weight); The average diameters of the PET fibers and PVA fibers were about 960 nm and 320 nm, respectively. The optimal hydrolytic resistance (weight loss ratio 2.12% and swelling ratio 3.62%) can be obtained when the dosages of crosslinker was 2 wt%. In addition, the result of FTIR indicated that the hydroxyl amount decreased and the groups such as —C=O , C—O—C were introduced to the surface of composite ultrafiltration membrane by cross-linking between PVA and GA.

Keywords Electrospinning technology, Ultrafiltration, Nanofibrous composite membrane, Hydrolytic resistance