

热致相分离法制备聚苯硫醚微孔膜^{*}

郑泓俞炜^{**} 周持兴

(上海交通大学流变学研究所 上海 200240)

摘 要 采用热致相分离法,以己内酰胺为溶剂,制备得到了聚苯硫醚微孔膜并对薄膜性能表征.聚苯硫醚-己内酰胺体系制膜的优点之一是溶剂己内酰胺是水溶性的,可以采用纯水作为后处理的萃取剂.选择了合适的浓度,利用压制成型法制备聚苯硫醚平板膜;研究了体系冷却时的相行为,并考察了降温速率、聚合物浓度等因素对微孔形态与薄膜性能的影响.研究表明,聚苯硫醚-己内酰胺体系以固液分相为主,萃取后形成球晶状的微孔结构.降温速率对薄膜的微孔形态、孔径以及连通性有重要影响;当体系以较低降温速率冷却时,多孔形态为枝叶状,形成了更多的开孔结构并获得了更大的孔径,这是获得高通量微孔膜的主要原因.通过控制降温速率可以制备纯水通量大于 $100 \text{ L/m}^2\text{h}$,孔径约 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 且连通性良好的聚苯硫醚微孔膜;研究了聚合物浓度的影响,薄膜的纯水通量随着聚合物浓度的增大而减小,并且当聚苯硫醚浓度 $> 50 \text{ wt}\%$ 时,由于大于临界浓度而失去渗透性.

关键词 聚苯硫醚,己内酰胺,微孔膜,热致相分离

聚苯硫醚(poly(phenylene sulfide), PPS)是一种性能优异的高分子材料,具有超过 200°C 的耐热温度以及优异的阻燃及绝缘性能,其挤出、纤维、薄膜等制品已广泛应用^[1~4].同时,聚苯硫醚具有极其优异的耐化学腐蚀性,迄今为止尚未找到能在 200°C 以下将其溶解的溶剂.因此,聚苯硫醚微孔膜在实现过滤、分离功能的同时,具有耐高温、耐溶剂、阻燃、绝缘、高刚性等特性,使得近年来聚苯硫醚微孔膜的制备成为膜技术领域研究热点之一^[5~9].高温下,通常需要高于 250°C ,聚苯硫醚溶于某些高沸点溶剂;当温度降低时,聚苯硫醚与溶剂发生相分离,这是热致相分离法(thermally induced phase separation, TIPS)制备聚苯硫醚微孔膜的基础^[10].已见报道的聚苯硫醚高温下的溶剂仅包括二苯酮、二苯砜.丁怀宇等^[5~9]研究了 PPS/二苯酮、PPS/二苯砜两相体系的相分离行为及溶剂、相分离动力学参数对微孔形态的影响,但并未制备获得具有一定尺寸的微孔膜.同时,用于萃取二苯酮或二苯砜均的萃取剂均为有机溶剂,具有毒性而污染环境或回收成本高,不利于实现聚苯硫醚微孔膜的工业化生产.

本文采用了己内酰胺(ϵ -caprolactam,

CPL)作为溶剂,通过 PPS/CPL 体系在降温过程中的相分离,然后萃取去除己内酰胺溶剂而形成具有多孔性的聚苯硫醚薄膜.己内酰胺是一种常见的水溶性溶剂,因此可以选择纯水作为萃取剂.采用压制成型的方法制备聚苯硫醚平板膜.确定了 PPS/CPL 的分相方式,并研究了冷却速率、聚合物浓度等过程因素对最终薄膜微孔形态及性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

聚苯硫醚,呈粉末状,由日本宝理公司生产,商品名为 Forton[®],型号为 0316C1,熔体黏度为 $190 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (测试条件为 310°C , $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$).己内酰胺,常温下白色晶体状,分析纯;由国药化学试剂有限公司;熔点 70°C ,沸点 280°C .

1.2 膜样品制备

称取一定比例的聚苯硫醚与己内酰胺放入一三颈瓶中,通氮气 5 min 以排除空气,然后用橡皮塞密封.三颈瓶装温度计与搅拌器.将三颈瓶置于电炉中加热,控制体系的温度为 $250 \sim 260^\circ\text{C}$,搅拌至聚苯硫醚完全溶解,得到微黄色澄清溶液.

^{*} 2012-09-12 收稿,2012-10-23 修稿;国家自然科学基金(基金号 50930002)、教育部新世纪优秀人才计划(项目号 NCET-11-0338)和上海交通大学晨星计划资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: wyu@sjtu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12293

压制成膜是用 2 块光滑铁板(尺寸 12 cm × 20 cm)压制成膜. 2 块铁板的压制面经过氟化处理, 以避免聚苯硫醚与金属面粘结而无法剥离. 两块铁板均装有加热圈, 可以被预先加热至设定温度. 将具有一定温度的铁板置于一模压机中, 将高温的澄清液体迅速倒在下板中央位置, 液体铺展成圆形; 然后将上板立即盖上, 以防止溶剂挥发. 启动模压机压制成型, 压力设为 10 MPa. 经压制成型得到厚度约为 0.2 mm 的薄膜. 取出铁板自然冷却. 冷却至常温后取出样品膜, 置入纯水中 12 h 以萃取己内酰胺; 最后用滤纸将薄膜表面擦拭干净, 置于烘箱中 80℃ 下干燥 12 h 即得到膜样品.

1.3 DSC 测试

取 1.2 节中经过高温混合并冷却后的样品 4 ~ 5 mg 放入 DSC (美国 Perkin-Elmer, DSC 7), 氮气保护, 加热至 330℃ 后保持 5 min, 然后以一定的降温速率冷却. 冷却过程中出现的放热峰的起点记为体系的动态结晶温度 (T_c). 再次加热至 330℃, 记录得到二次加热的熔融热, 其与聚苯硫醚的标准熔融热 (80 J/g)^[11] 的比值记为结晶度 (X_c).

1.4 浊点测定

取 1.2 节中经过高温混合并冷却后的样品 0.1 mg 左右置于两载波片之间, 放入热台偏光扫描显微镜 (德国莱卡公司, Leica DM LP) 的热台上以 20 K/min 的升温速率加热至透明, 然后以 10 K/min 速度降温, 记录出现液体浑浊现象时的温度, 每个试样重复 3 次.

1.5 膜孔形态观察

取膜样品用液氮脆断后, 置于离子溅射器中镀金, 然后在扫描电子显微镜 (日本 Hitachi 公司, S-2150) 对微孔形态进行观察.

1.6 多孔膜性能测试

采用压汞法 (美国马克公司, Demo AutoPore IV9500) 进行孔径大小与孔径分布测试, 测试压力为 3.45 ~ 206850 kPa, 测量得到平均孔径和孔隙率; 也采用了密度法测量膜的孔隙率, 取一定长度与宽度的 PPS 微孔膜, 用测厚仪测量膜的厚度, 根据薄膜质量计算出微孔膜的密度 (ρ_m), 然后按照式 (1) 计算薄膜的孔隙率^[12]:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_{PPS}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中, ρ_{PPS} 是 PPS 的密度, $\rho_{PPS} = 1.80 \text{ g/cm}^3$;

采用超滤杯 (上海摩速科学器材有限公司, MSC050) 测量平板膜的纯水通量, 跨膜压力为 0.1 MPa.

2 结果与讨论

2.1 相行为

在所研究的浓度范围内, 即聚苯硫醚质量分数 (wt%, PPS) 为 20% ~ 60% 范围内, 通过浊点法没有检测到浊点温度, 因此聚苯硫醚/己内酰胺体系的相行为表现为 PPS 动态结晶温度与浓度的关系, 如图 1 所示, 体系主要发生了液-固相分离, 而非液-液相分离^[13,14]. 高温下, 即结晶线以上, 己内酰胺是聚苯硫醚的良溶剂, 形成均一的溶液; 当温度降至结晶线时, 溶液中的聚苯硫醚分子开始结晶, 形成一新相, 即聚苯硫醚固相. 随着温度的继续降低, 更多的聚苯硫醚分子发生结晶, 晶体也不断增长; 晶体在成核-增长过程中, 溶剂分子被排出晶区^[13], 晶体周围溶液中聚合物的浓度沿着相图中的结晶线逐渐变小. 当体系的温度降低至低于溶剂的熔点时, 体系被固化.

溶剂的加入, 致使聚苯硫醚结晶温度降低, 这一规律与其他半结晶聚合物类似^[13,15-17]. 降温速率对结晶线的位置有影响, 降温速率越大, 体系的结晶温度越低. 这一现象归因于过冷度的存在, 即在聚合物在发生结晶之前体系的温度已经被降低至平衡结晶温度以下; 冷却速率越大, 过冷程度越大, 测得的动态结晶温度也越低, 如图 1 所示.

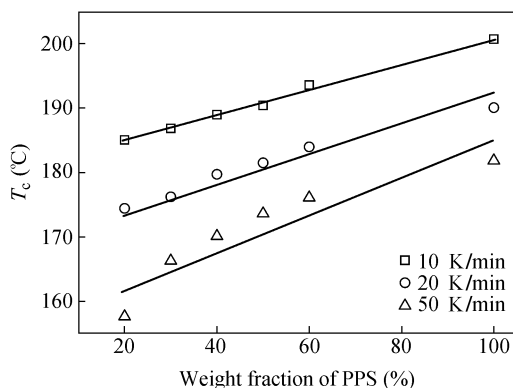


Fig. 1 Dynamic crystallization temperature versus weight fraction of PPS for PPS/CPL binary system at various cooling rates

2.2 冷却速率对微孔形态及膜性能的影响

实验表明,当聚苯硫醚浓度低于 25 wt% 时,薄膜容易破裂而无法使用;当浓度高于 50 wt% 时,薄膜几乎无渗透性. 因此为了得到具有较好力学性能与渗透性的微孔膜,选择 30 wt% PPS/CPL 体系作为研究对象. 对于 30 wt% 聚苯硫醚体系,压制成膜时,设定压板的初始温度分别为 25, 100, 150, 200 及 250℃,使得体系以不同的降温速率冷却. 制备得到的微孔膜的纯水通量如图 2 所示,发现压板初始温度越高,薄膜的纯水通量越大. 压板初始温度越高,意味着聚苯硫醚/己内酰胺溶液以越低的速率冷却. 对不同冷却速率下得到的薄膜样品的 DSC 测试表明,冷却速率几乎对聚合物的结晶度没有影响,因此聚苯硫醚结晶度的差异不是引起微孔膜通量差异的主要原因.

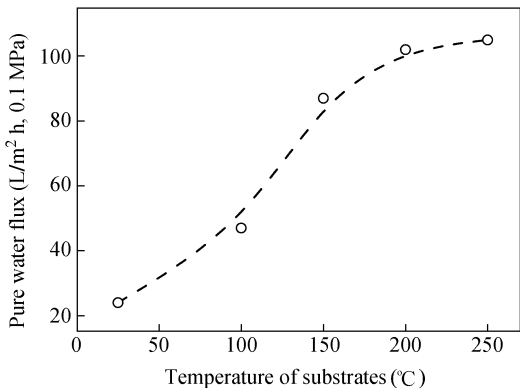


Fig. 2 Effect of substrates temperature on pure water flux of PPS membranes

如图 3 所示,分别采用了密度法与压汞法测量不同冷却速率下制备的微孔膜的孔隙率. 发现当压板温度为 250℃ 时,即最小的冷却速率,两种方法的测试结果基本一致;而在其他温度下,存在明显差异. 由于压汞法只能测试微孔膜内的开孔结构,因此从两种方法测试结果的差异,可以定性地判断微孔膜的开孔性. 从图 3 可知,对于 PPS/CPL 的固液相分离过程,快速冷却易形成更多的闭孔结构. 冷却时由于聚合物分子结晶而排出溶剂分子,溶剂分子先聚集于球晶表面. 同时体系的黏度迅速增大,逐渐增大了溶剂分子扩散的阻力. 通常冷却时,沿薄膜厚度方向上,相比于薄膜平面方向存在着更大的温度梯度,即薄膜外表面最先冷却,而薄膜内部温度却依然较高. 溶剂分子在厚度方向上的扩散比向平面方向更加困难,因此尤其在薄膜厚度方向上,溶剂分子更难形成通过扩

散而彼此连接的形态,也就难以形成贯通的孔通道. 而当体系缓慢冷却时,则让溶剂分子有足够的时间、并可能克服体系的黏度发生扩散而实现部分聚集,因此薄膜的微孔连通性得以改善.

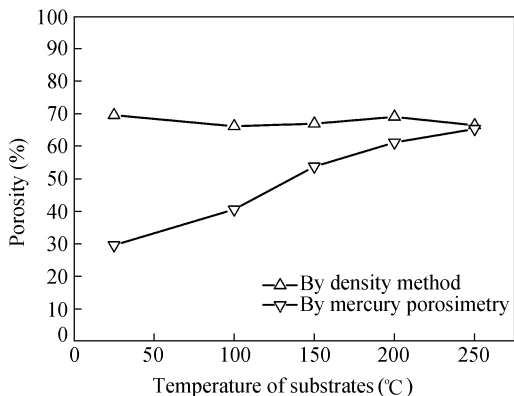


Fig. 3 Effect of substrates temperature on porosity of PPS membranes measured by density method and mercury porosimetry, respectively

不同冷却速率下薄膜具有不同的开孔率也能从微孔膜的孔形态得以证实. 图 4 是压板初始温度分别为 25℃ 与 200℃ 时形成的薄膜的微孔形态图. 快速冷却时,PPS 结晶形成了较大的球晶,如图 4(a) 所示. 在晶体成长过程中,溶剂被排出晶区. 当球晶生长速率很快时,晶片之间的富溶剂相很难被排出. 当球晶生长到较大尺寸时,球晶内部就会包含很多富溶剂微区,当溶剂被萃取后,可以看出球晶表面有很多微孔. 由于富溶剂相大量存在于球晶内部,球晶之间的富溶剂相较少,造成球晶内部有大量的低连通度微孔,而球晶之间连通的孔道少. 从图 3 的孔隙率可以估计快速冷却样品(压板温度为 25℃)中通孔与闭孔的比例约为 1:1. 当压板初始温度为 200℃ 时,体系的冷却缓慢、均匀地进行,聚合物发生结晶时可以沿任意方向自由地生长,晶片生长速度慢. 富溶剂相有充足的时间被排出晶区. 由于晶粒的尺寸很小,富溶剂相广泛存在于聚合物晶粒之间. 经过萃取后,形成了如图 4(b) 所示的枝叶状形态(leafy structure). 这种微孔形态与高密度聚乙烯(HDPE)发生液固分相后的形态相似^[13]. 图 4(b) 显示的树枝状形态是大量无规取向、相互连接、弯曲且堆砌的聚苯硫醚晶片. 这种晶体往往没有形成完善有序的球晶结构,在偏光显微镜下观察不到球晶特有的特征黑十字消光图像^[13]. 所形成的孔道基本上是由晶粒间富溶剂相在溶剂被萃取后形成,从图 4(b)

中也能直观地观察到具有这种枝叶状微孔相态的薄膜具有更多的开孔结构. 在纯 PPS 体系, 慢速降温时应该得到更少的晶粒以及更大的晶粒, 然而图 4(b) 却显示在溶液体系中缓慢降温能够产生更多的晶核. 这可能与体系中存在液液相分离有关, 只是液液相分离速度较慢, 在 10 K/min 的降温速率下用光学显微镜无法观察足够显著的液液相分离. 但在慢速降温时液液相分离所产生的浓度涨落会促进结晶的成核过程^[18], 从而导致晶粒密度大幅度上升.

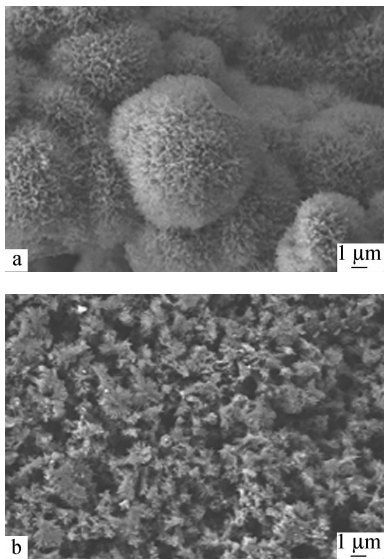


Fig. 4 Cross-section morphology of PPS membranes prepared at different substrate temperatures: (a) 25℃ and (b) 200℃

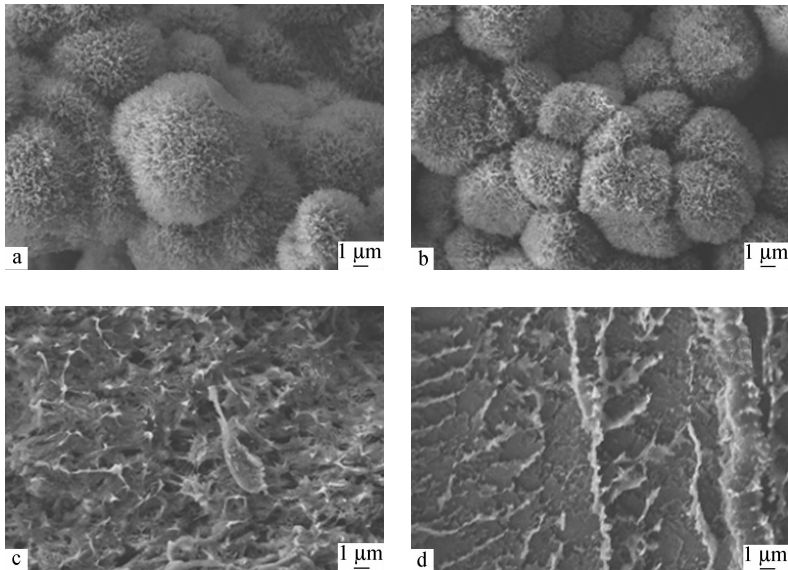


Fig. 6 Cross-section morphology of PPS membranes prepared from: (a) 30 wt% PPS, (b) 40 wt% PPS, (c) 50 wt% PPS and (d) 60 wt% PPS

The substrates temperature was 25℃.

与此对应, 冷却速率对聚苯硫醚微孔大小也会产生影响, 如图 5 所示. 孔径大小随着压板初始温度的升高而增大, 直至压板初始温度大于 200℃. 高冷却速率(较低的基板温度)下在球晶内部形成了大量低连通度的微孔, 导致平均孔径的下降; 而低冷却速率(较高的基板温度)下通道主要分布在晶粒之间, 孔径与晶粒尺寸接近. 由上述结果可以推断, 之所以聚苯硫醚/己内酰胺体系在较低冷却速率下具有更高的通量, 是由于体系在相对缓慢的冷却过程中形成了更多的开孔结构以及更大的孔径.

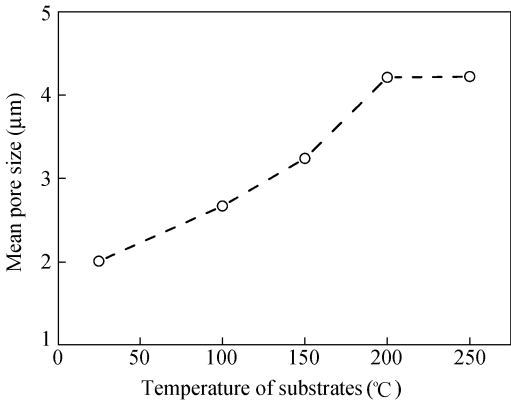


Fig. 5 Effect of substrate temperature on pore size of PPS membranes

2.3 聚合物浓度对微孔形态及膜性能的影响

聚合物的浓度是聚合物-溶剂相分离过程的重要因素之一. 图 6 考察了不同浓度的聚苯硫醚/

己内酰胺体系在相同的冷却条件下获得的微孔形态. 当聚苯硫醚浓度低于 40 wt% 时, 能够形成球晶状的微孔结构; 而且浓度增大, 晶体变小; 但当聚苯硫醚浓度高于 50 wt% 时, 由于孔隙率急剧降低, 基本观察不到明显的多孔结构. 对于慢速冷却过程, 影响规律是类似的. 因此, 随着聚苯硫醚浓度的增大, 微孔膜的纯水通量急剧下降, 如图 7 所示. 当浓度高于 50 wt% 时, 在跨膜压力 0.1 MPa 推动下, 纯水已无法渗透过微孔膜. 根据结果可以推断, 对于 PPS/CPL 体系, PPS 成孔的临界浓度小于等于 50 wt%, 当 PPS 浓度超过此临界值时,

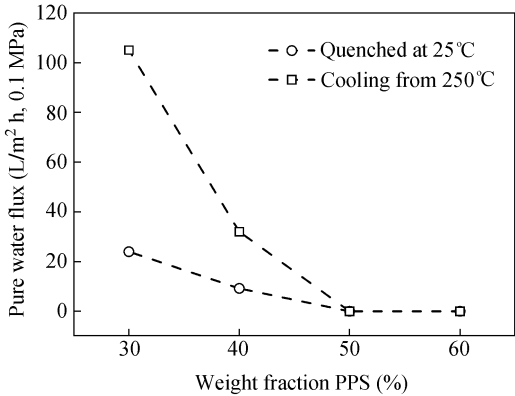


Fig. 7 Effect of weight fraction of PPS on pure water flux of PPS membranes under different cooling rates

由于溶剂萃取后形成的孔隙率过低而无法形成具有连通性的微孔结构.

3 结论

本文研究了聚苯硫醚微孔膜的制备并对薄膜的性能进行了表征. 采用了一种水溶性的溶剂——己内酰胺, 组成了聚苯硫醚/己内酰胺体系, 通过热致相分离法制备了具有一定尺寸的聚苯硫醚微孔膜. 研究表明, 己内酰胺是聚苯硫醚的良溶剂; 冷却时, 聚苯硫醚与己内酰胺的相分离方式是液-固相分离为主. 冷却速率是微孔膜的形态和性能重要的影响因素, 当体系以较低速率冷却时, 可以制备得到高通量的薄膜. 这种高通量薄膜具有枝叶状微孔形态; 与快速冷却情况相比, 慢速冷却时形成更多的开孔结构以及更大的孔径是高通量的主要原因. 研究了聚合物浓度对薄膜孔形态和性能的影响, 对于聚苯硫醚/己内酰胺体系, 当聚合物浓度大于 50 wt% 时, 几乎无法观察到微孔结构, 薄膜几乎检测不到纯水通量. 最后, 由于采用的溶剂是水溶性的, 使得后处理的萃取过程变得环保、低成本, 而且研究表明如果采用合适的工艺条件, 可以制备得到高通量的聚苯硫醚微孔膜, 因此本研究工作可以为聚苯硫醚微孔膜的产业化提供基础数据.

REFERENCES

- 1 Gao Yong(高勇), Dai Houyi(戴厚益). China Plastics Industry(塑料工业), 2010, (38): 6 ~ 8
- 2 Cui Xiaoming(崔小明). China Chemicals(中国化工), 2007, (3): 43 ~ 45
- 3 Cai Jianli(蔡建利). M-Sized Nitrogenous Fertilizer Process(中氮肥), 2009, (1): 1 ~ 6
- 4 Tang Qinghua(唐清华), Li Wei(李伟), Wang Xiaojun(王孝军), Wu Yan(吴艳), Yang Jie(杨杰). China Plastics Industry(塑料工业), 2006, (34): 14 ~ 17
- 5 Ding H Y, Zeng Y M, Meng X F, Tian Y, Jiao Q Z, Shi Y Q, Zhang S M. J Funct Polym, 2005, (18): 551 ~ 555
- 6 Ding H Y, Zeng Y M, Meng X F, Tian Y, Jiao Q Z, Shi Y Q, Zhang S M. J Funct Polym, 2005, (18): 556 ~ 560
- 7 Ding H, Zhang Q, Wang F, Tian Y, Wang L, Shi Y, Liu B. J Appl Polym Sci, 2007, 105: 3280 ~ 3286
- 8 Ding H, Zeng Y, Meng F, Tian Y, Shi Y, Jiao Q. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 2959 ~ 2966
- 9 Ding H, Zhang Q, Tian Y, Shi Y, Liu B. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 1523 ~ 1530
- 10 Castro A J. US patent, 4,247,498. 1981-01-27
- 11 Brady D. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 2541 ~ 2551
- 12 Kim S, Min B, Perk H, Wong J, Kang Y. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 3481 ~ 3488
- 13 Lloyd D, Kinzer K, Tseng H. J Membr Sci, 1990, 52: 239 ~ 261
- 14 Lloyd D, Kim S, Kinzer K. J Membr Sci, 1991, 64: 1 ~ 11
- 15 Kim S, Lloyd D. J Membr Sci, 1991, 64: 13 ~ 29
- 16 Gu M, Zhang J, Wang X, Tao H, Ge L. Desalination, 2006, 192: 160 ~ 167
- 17 Saeid R, Tatsuo M, Tomohiro S, Hideto M. Separation Purifi Tech, 2008, 63: 415 ~ 423
- 18 Zhang X, Wang Z, Dong X, Wang D, Han C. J Chem Phys, 2006, 125: 24907 ~ 24910

POLY(PHENYLENE SULFIDE) MICROPOROUS MEMBRANES PREPARED *via* THE THERMALLY INDUCED PHASE SEPARATION METHOD

Hong Zheng, Wei Yu, Chi-xing Zhou

(Advanced Rheology Institute, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract A water-soluble solvent, *i. e.*, epsilon-caprolactam (CPL), was used as the diluent and microporous poly(phenylene sulfide) (PPS) membranes were prepared through the thermally induced phase separation method. One of the greatest advantages of using CPL is that the solvent is soluble to water and is able to be extracted by water, which is very clean and friendly to environment. By selecting a suitable composition, the pour-pressing process was used to make PPS flat membranes for performance and morphology characterization. The phase behavior of PPS/CPL blend was first depicted to identify the phase separation process of this binary system. The effects of cooling rate and polymer concentration on the morphologies and performances of PPS membranes were then investigated. The studies showed this binary system underwent solid-liquid phase separation via nucleation and growth of polymer crystals and then produced a structure described as “polymer spherulite-like”. The process upon slow cooling permits the system to develop into a leafy structure with more open pores and larger pore size than the rapid cooling process, which endows the membranes with a large permeation water flux. It was indicated through experiments that there was an operative window to prepare a poly(phenylene sulfide) membrane with pure water flux greater than 100 L/m² h and pore size about 4 ~ 5 μm. The effect of polymer concentration was also studied and it was found that the permeability of microporous membranes decreased as the concentration of PPS increased. The membranes without any permeability were prepared when the polymer concentration was greater than 50 wt% due to too low porosity of the membranes.

Keywords PPS, CPL, Microporous membrane, TIPS