

· 研究简报 ·

芳杂环高分子分离膜分离、透过性能的研究

——聚苯基单醚喹啉 (PPQ) 超滤膜的研制

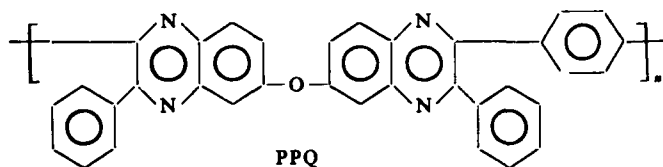
邢兰敏 白路娜 卢风才

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 聚苯基单醚喹啉、纯水透过率、截留率、超滤

随着超滤技术应用范围的不断开拓和新技术工业领域的相继出现, 极待开发机械强度高并具有优良的耐温性、耐生物侵蚀性、耐酸碱和耐有机溶剂性等高性能的超滤膜材料, 以满足在苛刻条件下的分离、提纯、浓缩与富集以及高温灭菌过程的需要。多年来, 国内外学者^[1-7]陆续将多种合成高分子材料用于超滤分离技术中, 特别是杂环高分子如聚酰亚胺等, 其优良的机械性能、耐温性和耐生物侵蚀性颇引人注目。但是, 在已开发的合成高分子超滤膜材料中, 由于某些分子的主链上含有一CN、—CONH—、—COOR、—CH₂O—、—CON—等基团, 在酸或碱的作用下易产生水解降解反应, 使膜本身耐水解性差, 致使性能遭到破坏。本文用聚苯基单醚喹啉制成了超滤膜并对其性能进行了考察, 此项研究文献报道较少^[6]。

PPQ 是由 3,3',4,4'-四氨基二苯醚和 1,4-双(苯乙二酮)苯缩聚而成^[7], 其结构式如下:



由于分子主链中含有苯环以及与氮杂环形成的大共轭体系, 使这类杂环高分子 (T_g 在 290℃ 以上) 不仅耐温性能好, 并具有优良的耐化学介质性、机械性能和电性能, 可作结构材料使用。此外, 它的优异的耐水解性更引起人们极大的兴趣。如果将 PPQ 与聚酰亚胺薄膜 (Kapton-H), 分别在 250℃ 水中处理 60h, 前者仍然完整且有弹性, 而后者呈黑色粉末状^[8]。

在各种工艺水和工业废水的处理中, 被处理对象的化学组份、分子量大小及 pH 值的差异都十分复杂, 特别是在超滤温度方面的要求也不相同。PPQ 做为一种新的超滤膜材料, 有可能在保证具有优良的机械强度、化学稳定性的同时, 在较高的超滤温度的操作中, 能表现出优异的耐水解性。由于 PPQ 是一种热塑性材料, 加工性能好, 可以制成各种需要的薄膜。用它制成的超滤膜, 经初步性能测试证明不仅有优异的截留性能, 并保持

了良好的水透过性,后者可能由于分子中存在极性的 >C=N- 键,对水分子有一定的亲合能力。

膜的制备

缩聚产物 PPQ (本实验室自制)^[9] 其 $\eta_{\text{比黏}}$ (0.5% 甲苯酚, 30℃) 为 2.02 ml/g, 以甲苯酚为溶剂, 按指定的百分含量将 PPQ 溶解于其中, 配制成树脂溶液, 浇铸于玻璃板上, 于 13—17℃、湿度 40—65% 环境中放置一定时间, 待其流平。然后于加热板上按指定的温度和时间进行加热处理, 再将膜板先后浸入乙醇和蒸馏水中, 以完成凝胶、脱膜和溶剂的脱除等步骤。制得的膜呈乳白色, 厚度一般为 100 μm 左右。将膜装入超滤器中, 以空气为驱动力, 在 3 kg/cm² 的压力下, 对膜预压 1.5h, 然后用 13—17℃ 的蒸馏水, 在 2.5 kg/cm² 的压力下测定膜的纯水透过率 (F), 依下式进行计算:

$$F = \frac{V}{S \cdot T} \quad F: \text{纯水透过率 (ml/cm}^2\text{h)};$$

V : 水透过的容积;

S : 膜的有效面积;

T : 运转时间;

分别用牛血清白蛋白 (BSA, M.W 68,000, 0.1% 水溶液) 和 α -糜蛋白酶 (CMP, M.W. 25,000, 0.1% 水溶液), 在上述同样条件下测定原液和透过液的吸光度 ($\lambda = 280\text{nm}$, 日本 HITACHI 340 型紫外分光光度计), 其截留率依下式计算:

$$R = \left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right) \times 100\% \quad R: \text{截留率 (\%)};$$

A_1 : 原液吸光度;

A_2 : 透过液吸光度

试验前对膜进行预压是为了稳定膜的性能。本体系经预压后, 纯水透过率 (F) 与操作压力 (P) 成直线关系, 与一般实验规律相符, 见图 1。

Kesting^[10] 在 60 年代用溶胶-凝胶相转化机理阐述了膜的形成过程。超滤膜的制作就是采用相转化的特殊工艺, 使膜具有不对称的孔结构, 上层为很薄的致密层, 孔径小, 决定了膜的截留特性。下层为支撑层, 孔径大, 决定了膜的机械强度。由于材料本身化学结构的不同, 为了获得上述不对称孔结构且强度好的超滤膜, 其制作方法也不相同。PPQ 超滤膜的制作有两个特点: (1) 由于树脂溶液比较粘稠, 浇铸在玻璃板上以后, 室温蒸发时

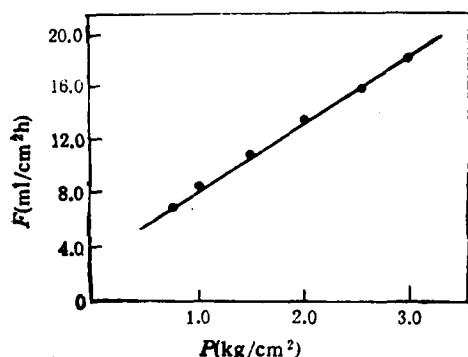


图 1 纯水透过率 (F) 与操作压力 (P) 的关系

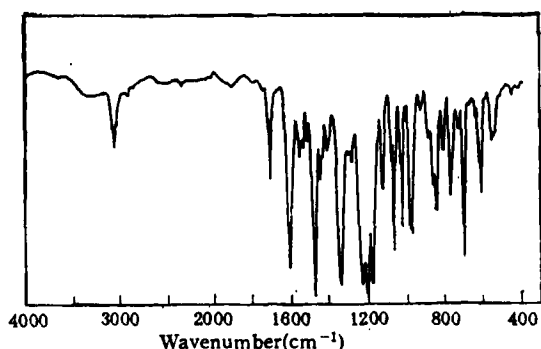


图 2 未经热处理膜的红外光谱

间比较长,以便充分流平,一般为 2—6h; (2) 经上述处理的膜,必须再经加热处理,才能获得强度好的不对称膜。

本文从膜的热处理(加热时间、加热温度和预热速度)、聚合物浓度对膜的制作和分离、透过性能进行了研究,并对膜的耐温性和耐水解性进行了初步考察。

加热时间对膜性能的影响

PPQ 是由含四个氨基和四个羧基的两种单体环化缩聚而成,由于是在室温进行反应,环化反应并不完全。树脂成膜后未经加热处理,其红外光

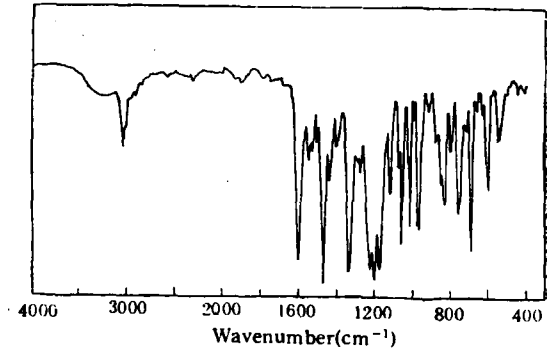


图 3 热处理后膜的红外光谱

谱在 1700cm^{-1} 处有明显的羧基吸收峰,见图 2;树脂成膜后经 80°C 加热 1.5h,其羧基吸收峰已消失,见图 3,实验结果表明,膜经加热处理后,其强度及截留性能得以明显提高。因为热能的导入不仅引起分子的热运动,使相邻分子彼此迁移而相互靠拢,分子间作用力增强,随着表面溶剂的蒸发使膜表面孔径变小而成为致密的表层;而且使分子内环化完全,形成了闭合的苯并杂环共轭体系,分子的刚性提高,致使分子的内旋转难以发生,容易维持一定的聚集态和织态结构,从而提高了膜的强度。在指定的加热温度下,加热时间的不同对膜性能的影响列于表 1。表 1 结果指明,在 80°C 时,随着加热时间的延长,其纯水

表 1 加热时间对膜性能的影响*

膜编号	加热时间 (h)	纯水透过率 ($\text{ml}/\text{cm}^2\text{h}$)	截留率(%)	
			BSA	CMP
I	0	720.0	7.39	—
II	0.5	377.1	—	—
III	1.0	62.9	87.69	26.83
IV	1.5	57.1	89.89	70.04
V	2.0	48.6	97.49	72.48
VI	2.5	40.0	95.07	70.91
VII	3.0	35.4	97.14	90.38
VIII	3.5	18.3	98.65	92.35
IX	4.0	18.9	97.35	93.36

* 室温蒸发时间: 6h; 加热温度: 80°C ; 聚合物浓度: 5%

透过率明显下降,而截留率变化不大; I 号膜由于未经热处理,仅于室温蒸发 6h,然后进行凝胶和脱膜,故表层孔径大,几乎没有截留性能,膜的强度也很差;在 80°C 对膜进行热处理 2—4h 后,就有良好的纯水透过率,对分子量 6 万以上的大分子有优异的截留性能;热处理 3h 以上,对分子量 25,000 以上的大分子也显示出良好的截留效果。

用扫描电镜 (SEM, S-530 日本)考察了 VII 号膜的形态结构,膜的表层孔径小,很致密,底层孔径大。图 4 与图 5 表明膜的剖面均为指状型孔结构,前者放大 600 倍,膜经过处理,孔径小;后者放大 300 倍,膜未经热处理,孔径大。

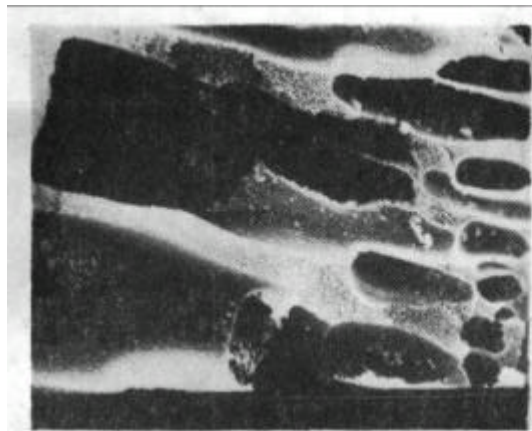


图 4 VII 号膜剖面的 SEM

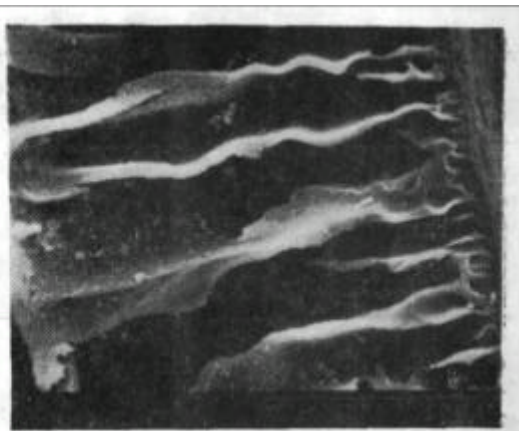
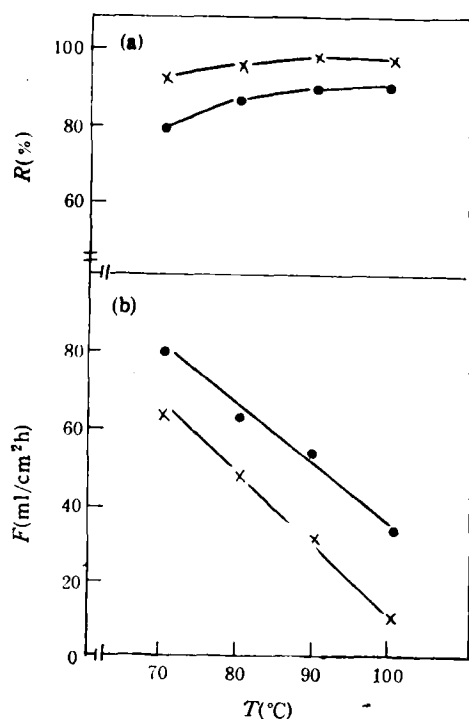


图 5 I 号膜剖面的 SEM

加热温度对膜性能的影响

固定膜的加热时间,改变加热温度所得的结果见图 8。将膜的加热时间固定为 1h,分别在 70、80、90、100℃进行热处理,其纯水透过率为 80.0—33.1ml/cm²h;加热时间为 2h,在上述同样条件下处理,其纯水透过率为 54.0—9.1ml/cm²h。图 8 指明,随着温度的升高

图 6 加热温度 (T) 对膜性能的影响

(a) ×: 加热 2h •: 加热 1h
(b) ×: 加热 2h •: 加热 1h

两条图线均呈明显下降趋势。相对于各段加热温度,加热时间的延长,纯水透过率降低 22.7—72.5%,在 100℃处理的膜降低率最高,可能是由于热处理温度愈高,溶剂挥发愈快,孔径减小的幅度增加,使膜表层更加致密的缘故。在指定的加热时间,膜对 BSA 的截留性能变化不大,经 2h 处理后的膜,具有优异的截留值,最高可达 99.26%。相对于各段加热温度,加热时间的延长,截留率提高 6.75—15.61%。

预热速度对膜性能的影响

热处理直接影响着膜的分离透过性能,为了寻找、获得最佳的制膜条件和膜性能,改变加热方式和加热速度,进一步考察热处理对膜性能产生的影响。将膜从 17℃ 开始至 80℃ 以不同的加热速度进行预热,然后在 80℃ 维持 2h,实验结果列于表 2。表 2 指明,改变预热速度对纯水透过率的影响不大,对分子量 25,000 以上的大分子,其截留率有上升趋势。

聚合物浓度对膜性能的影响

由于树脂溶液粘度较大,不易流平,将室温蒸发时间改为在 50℃ 预热 3h,然后于

表 2 预热速度对膜性能的影响*

膜编号	17—80℃ 预热速度 (°C/min)	纯水透过率 (ml/cm ² h)	截留率(%)	
			BSA	CMP
I'	0	41.0	98.48	81.98
II'	2.1	34.3	96.50	87.40
III'	1.1	33.1	99.53	89.17
IV'	0.7	31.4	99.07	94.07
V	0.5	32.0	99.90	94.48

* 室温蒸发时间 4h; 聚合物浓度 5%

表 3 聚合物浓度对膜性能的影响

膜编号	聚合物浓度 (%)	纯水透过率 (ml/cm ² h)	截留率(%)	
			BSA	CMP
I''	5	57.1	95.09	70.04
II''	6	41.1	99.90	82.45
III''	7	20.0	99.73	94.77
IV''	8	18.3	99.90	99.80

80℃加热 1.5h, 实验结果列于表 3。聚合物含量高, 大分子之间容易靠拢密集, 分子之间的空隙变小, 形成了较小的孔径和孔隙率, 所以纯水透过率随聚合物浓度的升高而降低, 对 α -糜蛋白酶的截留率有明显的升高。由于树脂溶液粘度大, 不易流平, 为了使沉淀剂和溶剂的萃取速度加快, 在保证良好的截留特性的同时, 尽量使膜有较大的孔径, 以提高纯水透过率, 因此聚合物的浓度以 5—6% 为宜。

耐温性和耐水解性

将 PPQ 超滤膜与市售 PS 超滤膜分别置于 120℃甘油中, 进行膜的耐温性考察, 结果列于表 4。膜经 120℃加热 3h 后, 仍保持良好的纯水透过率和优异的截留率。

表 4 膜在 120℃甘油中加热时间对膜性能的影响

加热时间 (h)		0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
纯水透过率 (ml/cm ² h)	PPQ	35.4	39.4	37.1	37.1	38.2	29.1
	PS	35.0	—	28.0	10.3	9.7	—
截留率(%) BSA	PPQ	97.14	96.62	95.60	97.60	99.23	98.55
	PS	97.00	95.50	95.41	77.97	80.46	—

将 PPQ 超滤膜与市售 PS 超滤膜分别在 100℃蒸馏水中浸泡 100h 后, 测试结果列于表 5。将浸泡后的 PPQ 膜, 作红外光谱分析, 其谱图与图 3 相同, 在 1400—1600 cm⁻¹ 间仍保留咪唑啉环的特征吸收峰, 说明该膜有良好的耐水解性。表 4、5 结果表明, 由 PPQ 制成的超滤膜, 经初步考察证明, 适于用在 120℃高温灭菌, 该膜的耐温性优于聚砜 (PS) 膜, 可在 100℃长期使用。

表 5 膜的耐水解性试验结果

样品 加热时间 (h)	PPQ		PS	
	纯水透过率 (ml/cm ² h)	截留率(%) BSA	纯水透过率 (ml/cm ² h)	截留率(%) BSA
0	27.4	98.70	29.1	97.00
100	26.9	99.04	经加热 35h, 膜发生破裂	

参 考 文 献

- [1] Cabasso, I., Klein, E., Smith, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, (21), 165
- [2] Iwama, A., Kazuse, Y., *J. Membrane Sci.*, **1982**, (11), 297
- [3] 刘忠洲、徐永生、刘福谅, 膜科学与技术, **1986**, 6(3), 1
- [4] 何昌生、朱娜珊, 膜科学与技术, **1990**, 10(1), 8
- [5] 武冠英、孙本惠、郭林、沈一兵、吕维素、戴卫国, 应用化学, **1988**, 5(5), 48
- [6] Wrasidlo, W. J., Spiegelman, S., *Ger. Offen.*, **1978** 2, 743, 673
- [7] Wrasidlo, W., Augl, J. M., *J. Polym. Sci., A-1*, **1969**, (7), 3393
- [8] 卢风才、梁德声、赖柱根、白路娜、高之明, 中国科学(B 辑), **1985**, (8), 687
- [9] 卢风才、睦秀楣、王百庚、张金彪、邢兰敏、王玉兰、高之明、白路娜, 高分子通讯, **1980**, (3), 146
- [10] Kesting, R. E., Barsh, M. K., Vincent, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1965**, (9), 1873 Kesting, R. E., Meneff, A., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **1969**, 230, 341

STUDY ON PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF POLYPHENYLQUINOXALINE ULTRAFILTRATION MEMBRANE

XING Lanmin, BAI Luna, LU Fengcai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

A novel polyphenylquinoxaline ultrafiltration (UF) membrane prepared by a phase inversion method was reported in this paper. The effects of some factors in preparation on membrane performance, such as temperature and duration of heat-treatment, and polymer concentration, were studied. The pure water flux and retention of bovine serum albumin (BSA) and chymotrypsin (CMP) used as ball standard matters by membrane have been quantitatively determined. The morphological structure of polyphenylquinoxaline UF membrane was observed by SEM.

The results of experiments showed that the membrane exhibited better permeability and high selectivity, particularly useful for the separation of BSA. When suitable preparing condition were employed, the membranes showed good strength, high hydrolytic stability and high heat-resistant qualities. The upper limit of working temperature could reach 120°C.

Key words Polyphenylquinoxaline, Ultrafiltration membrane Flux, Retention