



小分子醇对 PES/CDA 膜结构和性能的影响

金中茜^a, 王峰^b, 陈建勇^b

(浙江理工大学, a.材料与纺织学院; b.浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 杭州 310018)

摘要:以聚醚砜(PES)和二醋酸纤维素(CDA)为原料,二甲ethylacetamide(DMAc)为溶剂,用浸没沉淀相转化法制备出 PES/CDA 共混平板膜。研究铸膜液中添加的丙三醇质量分数和醇的种类对 PES/CDA 共混平板膜结构和性能的影响,表征了膜的微观形貌,测试了膜的纯水通量、水接触角、孔径等性能。结果表明:丙三醇作为添加剂时,质量分数为 6.0% 时综合性能最好,此时膜的平均孔径为 0.2104 μm ,最大孔径为 0.2230 μm ,纯水通量为 134.51 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),水接触角为 79.61°;质量分数相同时,添加乙二醇所得膜的纯水通量最大,添加异丙醇所得膜的水接触角最小。

关键词:聚醚砜;二醋酸纤维素;共混平板膜;小分子醇;浸没沉淀相转化法

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)05-0341-06

Effect of small molecular alcohol on structure and properties of PES/CDA membranes

JIN Zhongqian^a, WANG Feng^b, CHEN Jianyong^b

(a.College of Materials and Textiles; b.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The PES/CDA blend flat membranes were prepared with immersion precipitation phase inversion method by using polyethersulfone (PES) and cellulose diacetate (CDA) as raw materials and dimethylacetamide (DMAc) as the solvent. The effects of mass fraction of glycerin added in the casting solution and the type of alcohol on the structure and properties of PES/CDA blended flat membranes were investigated. The morphology of the membranes was characterized and the pure water flux, contact angle and pore size of the membranes were tested. The results showed that when 6.0 wt% glycerol was added, the membrane could get the best comprehensive performance with the mean pore size of 0.2104 μm , maximum pore size of 0.2230 μm , pure water flux of 134.51 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$) and the water contact angle of 79.61°. With the same mass fraction, the pure water flux was found to be largest by using ethylene glycol as an additive, while the use of isopropanol as an additive demonstrated the smallest water contact angle.

Key words: polyethersulfone; cellulose diacetate; blend flat membrane; small molecular alcohol; immersion precipitation phase inversion method

0 引言

膜分离是最节能的分离方法之一,污水及废气

处理、原材料的回收都离不开膜分离^[1-2]。以聚醚砜(PES)是一种性能优良的膜材料,其优异的机械性能、化学稳定性和耐热性使其广泛地应用于膜分离

收稿日期: 2018-11-05 网络出版日期: 2018-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21706238)

作者简介: 金中茜(1995—),女,湖南常德人,硕士研究生,主要从事膜分离材料方面的研究。

通信作者: 陈建勇, E-mail: c jy@zstu.edu.cn

领域,但是其结构中常见的指状封闭大孔影响了膜的通量^[1-3]。二醋酸纤维素(CDA)是一种亲水性能优异的高聚物^[4]。采用浸没沉淀相转化法制备PES/CDA共混平板膜^[5],在相分离阶段,溶剂和非溶剂发生交换,形成有致密表皮层的非对称膜。非溶剂的种类是影响膜的结构和性能的关键因素之一^[6-7],小分子非溶剂种类多、与膜材料亲和性差、容易去除干净、成本低、易于工业化生产,具有重要的应用价值^[8-9]。丙三醇是实验中普遍使用的一种亲水性小分子非溶剂,它能促进成膜过程中孔的形成,改善孔的连通性,增加水通量^[10]。

浸没沉淀相转化法是最常用的膜制备技术之一。Zheng等^[11]采用非溶剂致相转化法制备了PVDF-CTFE疏水膜,研究了多态性与相位反转的关系;Bhran等^[12]采用相转化法成功地制备了机械性能优异的PVC/PVP复合膜,通过膜蒸馏技术可应用于海水和微咸水处理;Akbari等^[13]采用相转化法制备了添加不同质量分数的氧化石墨烯纳米片的聚砜膜,提出Janus氧化石墨烯纳米片可用于改善膜的亲水性能、渗透性能和抗污染性。

本文采用PES和CDA为原料,二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,去离子水为凝固浴,利用浸没沉淀相转化法制膜。在研究醋酸纤维素对膜结构和性能影响的基础上,将丙三醇、乙醇、乙二醇、异丙醇等小分子醇加入到铸膜液中,共混溶解、制膜,分析丙三醇质量分数和醇的种类对膜的表面结构、截面结构、孔径、水接触角、纯水通量的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚砜(PES E6020P),分析纯,德国巴斯夫公司;二醋酸纤维素(CDA),分析纯,苏州甫路生物科技有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,98%),分析纯,韩国三星集团;丙三醇、乙醇、乙二醇和异丙醇,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-30),分析纯,攻碧克新材料科技有限公司。

1.2 实验仪器

HLK GM3125C台式涂膜机(苏州圣恩自动化科技有限公司),真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),DF-101S集热式磁力搅拌器(常州国宇仪器制造有限公司),HTP-312电子天平(上海花潮电器有限公司),JY-82B视频接触角测定仪(承德鼎盛试验机检测设备有限公司),毛细流动法孔径测定仪

(美国PMI公司),ultra55热场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司)。

1.3 PES/CDA膜的制备

将PES置于105℃的真空干燥箱中干燥2h,待用。将CDA在85℃的真空干燥箱中干燥2h,待用。按照表1所示,称取一定配比的原料置于250 mL锥形瓶中,在60℃水浴锅中磁力搅拌8h,得到均匀、稳定的铸膜液。将铸膜液置于40℃真空干燥箱中,静置脱泡24h后待用。

表1 铸膜液的组成

序号	PES /(wt%)	CDA /(wt%)	丙三醇 /(wt%)	DMAc /(wt%)
1	14.0	2.8	0	83.2
2	14.0	2.8	1.0	82.2
3	14.0	2.8	2.0	81.2
4	14.0	2.8	4.0	79.2
5	14.0	2.8	6.0	77.2
6	14.0	2.8	7.0	76.2

将脱泡完全的铸膜液倒在玻璃板上,用台式涂膜机涂膜(刮刀运行速度30 cm/min,涂膜间距140 μm)。初生膜在空气中静置10 s后迅速置于凝固浴(去离子水)中,待膜完成相转化过程,膜从玻璃板上自然脱落,将膜移置另一凝固浴(去离子水)中浸泡。在此期间,每隔3 h换1次水,重复8次,之后每隔6 h换1次水,重复4次,取出后置于40℃真空干燥箱烘干。

在PES质量分数为14.0%,CDA质量分数为2.8%的基础上,将丙三醇改为质量分数为4.0%的乙醇、乙二醇、异丙醇、聚乙烯吡咯烷酮四种不同的添加剂。

1.4 膜性能测试

1.4.1 膜的形貌观察

将膜静置于纯水中,2 min后取出置于液氮中脆断,获取膜截面测试样品,样品放在红外灯下干燥,镀金。用热场发射扫描电子显微镜观察膜的表面和截面形貌。

1.4.2 膜的孔径测试

用美国PMI公司毛细流动法孔径测定仪测试膜样品的平均孔径和最大孔径。

1.4.3 膜的水接触角测试

用JY-82B视频接触角测定仪测试膜的水接触角,每个样品测试5次,计算其平均值作为结果。

1.4.4 膜的纯水通量测试

本文中的纯水通量测量是指在室温下,压力为0.2 MPa时,测试单位时间内通过单位膜面积的纯

水流量^[2]。测试前先将膜预压 20 min, 流量稳定后按下式计算:

$$J_w = \frac{M}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中: J_w 为膜的纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; M 为渗透水的重量, L ; A 为样品有效面积, m^2 ; t 为测试时间, h 。

2 结果与讨论

2.1 丙三醇质量分数对膜结构和性能的影响

2.1.1 表面形貌分析

添加不同质量分数的丙三醇所得膜的表面形貌如图 1 所示。未添加丙三醇时, 膜表面仅有少量的微孔, 随着质量分数的增加, 膜表面的微孔数量逐渐增加; 丙三醇的质量分数为 6.0% 时, 膜表面的微孔数目较多且分布较均匀, 其表面形貌达到最佳; 质量分数为 7.0% 时, 膜表面呈现较大的交错状孔和一些颗粒状物质, 这是由于丙三醇添加量过多造成的溶解不均匀、微孔过大、聚合物团聚的现象。

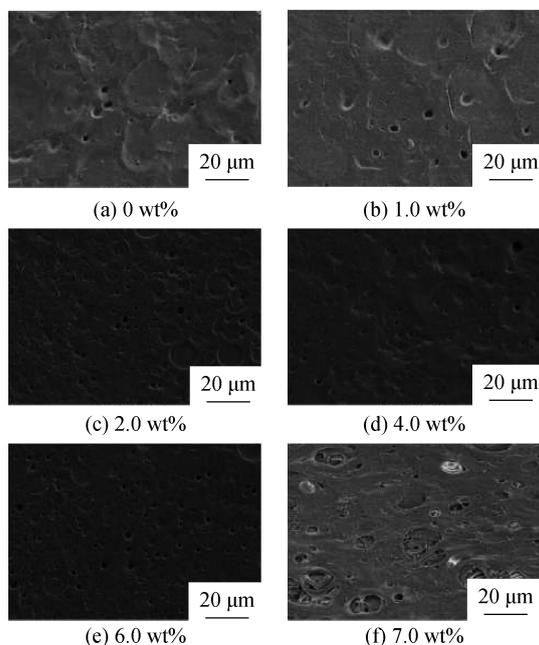


图 1 添加不同质量分数的丙三醇所得膜的表面形貌

2.1.2 截面形貌分析

添加不同质量分数的丙三醇所得膜的截面形貌如图 2 所示。未添加丙三醇时, 膜截面呈现明显的指状孔结构且连贯性好; 当丙三醇的质量分数为 1.0% 时, 膜截面的亚层开始出现大空腔结构; 随着质量分数的增大, 膜截面指状孔逐渐消失, 开始出现圆状的空腔结构。当丙三醇的质量分数为 6.0% 时, 圆状空腔结构的直径最小且最均匀, 是由于丙三

醇均匀分散于铸膜液中形成大量微孔, 凝固过程中铸膜液瞬间固化, 指状孔来不及长大即被固定, 形成均匀的圆腔状结构^[7]。当丙三醇的质量分数提高到 7.0% 时, 指状孔结构完全消失, 膜截面呈现不同直径大小的圆状空腔结构且分布杂乱无章。

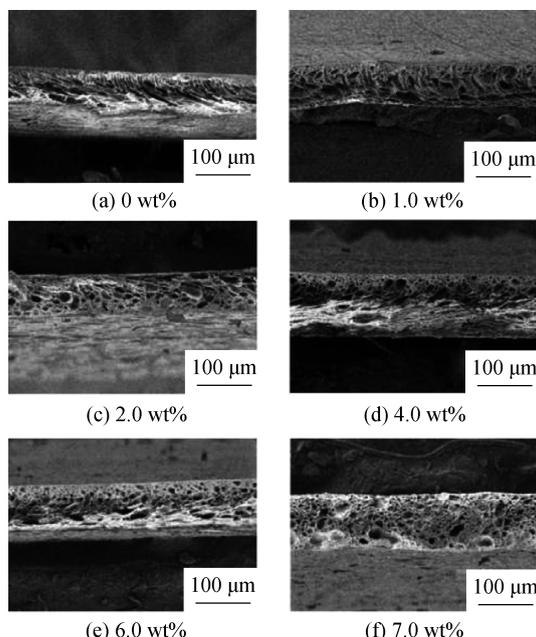


图 2 添加不同质量分数的丙三醇所得膜的截面形貌

2.1.3 孔径分析

不同的丙三醇质量分数对 PES/CDA 共混平板膜孔径的影响如表 2 所示。随着丙三醇质量分数的增加, 膜的平均孔径略有增大, 这是因为丙三醇在铸膜液中较为均匀地分布, 相转化过程中, 溶剂向凝固浴的扩散有限, 故膜的平均孔径仅有略微增大^[2]。丙三醇的质量分数为 7.0% 时, 由于成膜性差, 孔径偏大, 这与图 1(f) 观察到的结果一致。

表 2 孔径与丙三醇的质量分数的关系

丙三醇/(wt%)	平均孔径/ μm	最大孔径/ μm
0	0.0956	0.4342
1.0	0.1159	0.3983
2.0	0.1186	0.4356
4.0	0.1088	0.3332
6.0	0.2104	0.2230
7.0	4.4122	7.8570

2.1.4 水接触角分析

不同的丙三醇质量分数对 PES/CDA 共混平板膜水接触角的影响如图 3 所示。随着丙三醇质量分数的增加, 膜的水接触角减小, 且下降幅度平稳, 其原因是初生膜中的丙三醇在凝固浴中大部分溶解形成了微孔结构。质量分数为 7.0% 时, 水接触角最小, 这是因为 PES/CDA 共混平板膜表面出现较大

的交错状孔(如图1(f)),水滴渗透较快从而造成水接触角减小。

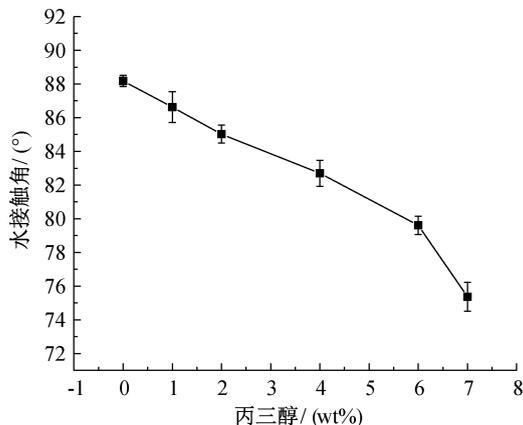


图3 水接触角与丙三醇的质量分数的关系

2.1.5 纯水通量分析

不同的丙三醇质量分数对 PES/CDA 共混平板膜纯水通量的影响如图4所示。随着丙三醇质量分数的增加, PES/CDA 共混平板膜的纯水通量增加, 这是因为相转化过程中, 丙三醇能溶于凝固浴中的水, 从而改善了膜的纯水通量。当丙三醇的质量分数低于 4.0% 时, 增长幅度较平缓; 质量分数在 4.0%~6.0% 时, 增长幅度较大。质量分数高于 6.0% 时, 出现大幅度增长。丙三醇的质量分数大于 7.0% 时, 形成的铸膜液均匀度差, 成膜性能差, 从而导致制备的平板膜表面有明显缺陷。故丙三醇作为添加剂时, 其质量分数不宜超过 6.0%。

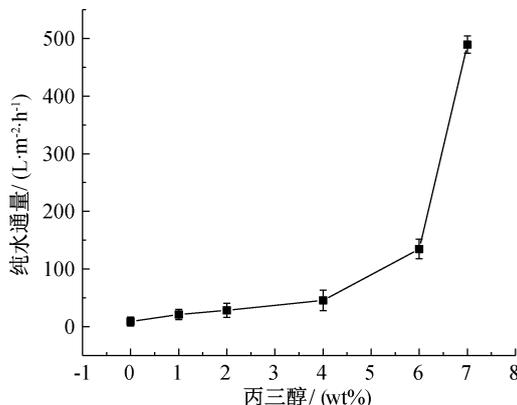


图4 纯水通量与丙三醇的质量分数的关系

2.2 醇的种类对膜结构和性能的影响

2.2.1 表面形貌分析

添加不同醇所得膜的表面形貌如图5所示, 添加乙醇所得膜表面的大孔数目较多, 这是因为对于相同质量分数的醇, 分子量小的醇致孔能力稍强, 这与其跟水的互溶性, 相分离时与水的交换速度有关, 醇的分子量越小, 与水的互溶性越大, 膜水界面上交

换速度越大, 易发生瞬时相分离, 生成的孔较大^[1]。添加乙二醇所得膜表面的微孔存在较多的大孔, 添加异丙醇所得膜表面的微孔孔径较小且分布最为均匀。添加丙三醇所得膜表面的大孔数目相对较少, 这是因为丙三醇中含有的羟基最多, 在铸膜液中会与聚合物和溶剂分子间产生氢键, 增大了溶液的粘度, 增大了传质阻力, 使得相分离速度变缓, 减少了大孔的形成^[2]。

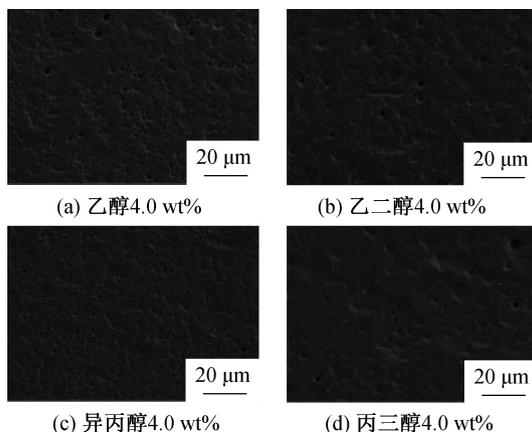


图5 添加不同醇所得膜的表面形貌

2.2.2 截面形貌分析

添加不同醇所得膜的截面形貌如图6所示, 质量分数相同时, 添加乙醇所得膜截面呈现倾斜的指状孔结构, 从表层到亚层呈现由小到大的趋势。添加异丙醇所得膜截面呈现由指状孔向圆腔状孔的过渡趋势, 膜表层已出现少量的圆腔状结构。添加乙二醇和丙三醇所得膜截面则呈现明显的圆腔状结构, 且分布紧密, 这说明羟基含量较多的醇更容易出现圆腔状结构。

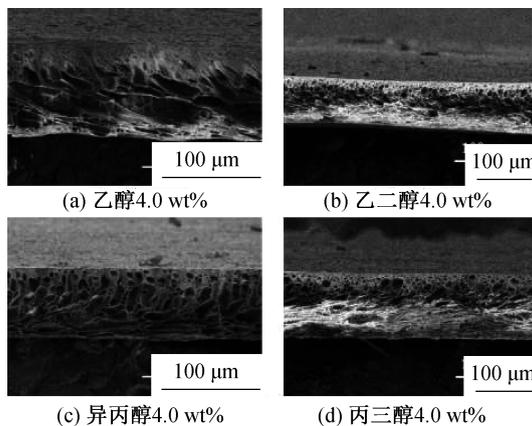


图6 添加不同醇所得膜的截面形貌

2.2.3 孔径分析

不同的添加剂对 PES/CDA 共混平板膜孔径的影响如表3所示, 质量分数相同时, 添加小分子醇所

得膜的平均孔径均小于添加聚乙烯吡咯烷酮所得膜的平均孔径。添加小分子醇所得膜的平均孔径按大小排序为:乙醇、乙二醇、丙三醇、异丙醇。乙醇的最大孔径最大,异丙醇的最大孔径最小,这与图5观察到的结果一致。

表3 不同添加剂所得膜的孔径

添加剂种类	平均孔径/ μm	最大孔径/ μm
乙醇	0.1327	0.6683
乙二醇	0.1146	0.6501
异丙醇	0.0726	0.1048
丙三醇	0.1088	0.3332
聚乙烯吡咯烷酮	0.2111	0.2237

2.2.4 水接触角分析

不同的添加剂对 PES/CDA 共混平板膜水接触角的影响如图7所示,添加剂的加入改善了膜的水接触角。添加小分子醇所得膜的水接触角大于添加聚乙烯吡咯烷酮所得膜的水接触角。质量分数相同时,添加小分子醇所得膜的水接触角按大小排序为:乙醇、丙三醇、乙二醇、异丙醇。异丙醇的水接触角为 79.42° ,对膜的亲水性能改善效果最好;乙醇的水接触角为 86.01° ,对膜的亲水性能改善效果最差,其原因是乙醇的分子量最小,相转化法制膜时,凝胶速度太快,膜表面应力未能消除,从而得到的膜平整性较差^[14]。

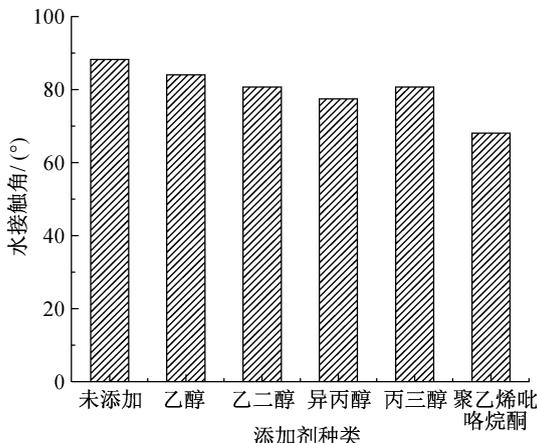


图7 不同添加剂所得膜的水接触角

2.2.5 纯水通量的分析

不同的添加剂对 PES/CDA 共混平板膜纯水通量的影响如图8所示,小分子醇和聚乙烯吡咯烷酮均提高了膜的纯水通量,这是因为带有强亲水性羟基的物质有助于纯水通量的提高。质量分数相同时,小分子醇对 PES/CDA 共混平板膜的纯水通量的提高效果,略低于常用的致孔剂聚乙烯吡咯烷酮。可能的原因是聚乙烯吡咯烷酮是高分子,而醇是小分子。质量分数相同时,添加小分子醇所得膜的纯

水通量按大小排序为:乙二醇、异丙醇、丙三醇、乙醇。乙二醇对 PES/CDA 共混平板膜的纯水通量的提高效果最为显著,为 $75.48 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。丙三醇和乙醇的提高效果相近,分别为 $45.47 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $42.07 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

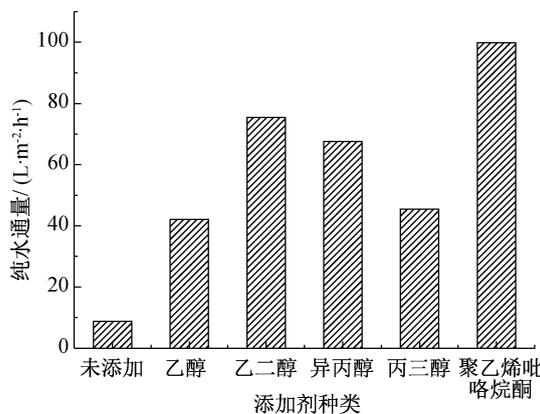


图8 不同添加剂所得膜的纯水通量

3 结论

以 PES 和 CDA 为原料,通过浸没沉淀相转化法,制备出 PES/CDA 共混平板膜,并研究小分子醇对膜的结构和性能的影响,主要结果如下:

a)小分子醇对 PES/CDA 共混平板膜的结构产生了较大影响,随着丙三醇质量分数增加,膜表面微孔数目增多且分布越来越均匀,膜截面的指状孔逐渐消失,开始出现圆状空腔结构。添加相同质量分数的醇,异丙醇所得膜表面的微孔分布最为均匀,羟基含量较多的小分子醇膜截面更容易出现圆腔状结构。

b)采用丙三醇作为添加剂时,质量分数为 6.0% 时, PES/CDA 共混平板膜的纯水通量为 $134.51 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,水接触角为 79.61° ,膜表面微孔分布均匀,膜截面呈现均匀的圆状空腔结构。当质量分数大于 7.0% 时,形成的铸膜液均匀度差,成膜性能差,故丙三醇的最佳质量分数为 6.0% 。

c)质量分数相同时,添加小分子醇所得膜的平均孔径大小排序为:乙醇、乙二醇、丙三醇、异丙醇;纯水通量大小排序为:乙二醇、异丙醇、丙三醇、乙醇;按水接触角大小排序为:乙醇、丙三醇、乙二醇、异丙醇。

参考文献:

- [1] 范为. 聚醚砜超滤膜结构的影响因素与性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2007:4-6.
- [2] 董曲, 钱建华, 秦刘伟, 等. 聚乙二醇对聚醚砜超滤膜的

- 结构和亲水性能的影响[J]. 现代纺织技术, 2017, 25(2):10-16.
- [3] 刘闪闪, 金建波, 韩玉, 等. 聚醚砜和磺化聚醚砜膜结构及性能研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(7):17-20.
- [4] 顾如茜, 高英, 何春菊. PVDF/PES/CA 平板式共混超滤膜的研究[J]. 材料导报, 2011(S2):386-389.
- [5] 王广东, 胡小玲, 管萍, 等. 溶剂/非溶剂组合对聚醚砜分离膜结构与性能的影响[J]. 材料导报, 2006, 20(1):132-134.
- [6] Guillen G R, Pan Y, Li M, et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation; A review [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2011, 50 (7): 3798-3817.
- [7] Jasiewicz K, Pietrzak R. The influence of pore generating agent on the efficiency of copper and iron ions removal from liquid phase by polyethersulfone membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228(14):449-454.
- [8] 涂凯, 李健, 樊波, 等. 非溶剂调控铸膜液制备海绵状结构聚醚砜超滤膜[J]. 化工新型材料, 2015(12):73-75.
- [9] 李井峰, 许振良, 杨虎. 溶剂/非溶剂体系对聚醚砜微孔膜性能和结构的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(1):20-25.
- [10] 刘楠楠, 卢彦越, 廖安平. 两种不同的添加剂对 PVDF 平板膜结构和性能的影响[J]. 材料导报, 2015(S1): 272-276.
- [11] Zheng L, Wang J, Yu D, et al. Preparation of PVDF-CTFE hydrophobic membrane by non-solvent induced phase inversion; Relation between polymorphism and phase inversion [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 550(3): 480-491.
- [12] Bhran A, Shoab A, Elsaedq D, et al. Preparation of PVC/PVP composite polymer membranes via phase inversion process for water treatment purposes [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(4): 715-722.
- [13] Akbari M, Shariatyniassar M, Matsuura T, et al. Janus graphene oxide nanosheet: A promising additive for enhancement of polymeric membranes performance prepared via phase inversion.[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 527: 10-24.
- [14] 陈忠祥, 周美娟, 肖通虎, 等. 停留时间对聚醚砜微孔膜的作用[J]. 宁波大学学报(理工版), 2001, 14(1): 14-18.

(责任编辑:唐志荣)