

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.003

磺化聚砜/聚醚砜纳滤膜的制备及性能表征*

李浪^{1,2}, 张敏敏^{2,3}, 何颖¹, 钟金成^{1,2}, 苏相樵^{2,3}, 张凯舟^{2,3}, 姚勇^{2,3}, 秦舒浩^{2,3}

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014;

3. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550014)

摘要: 采用相转化法制备了磺化聚砜 (SPSF)/聚醚砜 (PES) 共混新型纳滤膜, 并研究了 SPSF/PES 共混质量比、水解的苯乙烯-马来酸酐共聚物 (H-PSMA) 的添加量、铸膜液预蒸发时间和温度对膜的脱盐率及水通量的影响。结果表明, 当 SPSF/PES 共混质量比为 4:6, 添加剂 H-PSMA 的质量分数为 2%, 铸膜液预蒸发时间为 3 min, 预蒸发温度为 70℃ 时, 在操作压力为 0.5 MPa, 料液温度为 25℃ 下, SPSF/PES 共混膜对 2 g/L 的 Na₂SO₄ 盐溶液脱盐率为 56.77%, 水通量为 24.45 L/(m²·h)。

关键词: 磺化聚砜; 聚醚砜; 纳滤膜; 共混**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0010-05

Preparation and Characterization of SPSF/PES Nanofiltration Membranes

Li Lang^{1,2}, Zhang Minmin^{2,3}, He Ying¹, Zhong Jincheng^{1,2}, Su Xiangqiao^{2,3}, Zhang Kaizhou^{2,3}, Yao Yong^{2,3}, Qin Shuhao^{2,3}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China; 3. Material Technology Innovation Base of Guizhou, Guiyang 550014, China)

Abstract: Sulfonated polysulfone (SPSF)/polyethersulfone (PES) nanofiltration membranes were prepared using phase inversion technique, during which the influence of blending ratios of SPSF/PES, adding of H-PSMA, pre-evaporating time, and temperature on desalination, and water flux of membrane were studied respectively. The results show that when the operation pressure is 0.5 MPa, and the temperature of solution is 25 °C, the desalinating rate of the membrane is 56.77% and water flux is 24.45 L/(m²·h) resulting from the rejection of 2 g/L Na₂SO₄ solution, with blending ratio of SPSF/PES is 4:6, the mass fraction of H-PSMA is 2%, pre-evaporating time is 3 min and pre-evaporating temperature is 70 °C.

Keywords: sulfonated polysulfone; polyethersulfone; nanofiltration membrane; blend

随着人类科技的不断进步,分离技术在人类日常生活中的应用日益广泛,膜分离技术日益受到人们的关注^[1]。纳滤(NF)是一种介于反渗透与超滤之间的新型压力驱动膜分离过程,因此在以前纳滤膜又常常被称为超低压反渗透膜(LPFO),或称选择性反渗透膜或松散反渗透膜(Loose RO)^[2-3]。众所周知,纳滤膜有比较特殊的分离性能,其原因就是纳滤膜特殊的孔径范围以及在制备纳滤膜时的特殊处理(如复合化、荷电化)。纳滤膜的一个很大特征是膜中或膜表面存在带电基团,这就使得纳滤膜分离具有两大特性,即筛分效应和电荷效应。筛分效应即当某离子的直径大于膜的孔径,则该物质将被膜截留,反之则透过;而膜的电荷效应则是指离子与膜所带电荷的静电相互作用。对不带电荷的分子的过滤主要是靠位阻效应即筛分效应,利用筛分效应可以将不同分子量的物质分离;而对于带有电荷的物质则主要靠荷电效应将其分离。纳滤膜表面分离

层可以由聚电解质构成,膜表面带有一定的电荷,大多数纳滤膜的表面带有负电荷,它们通过静电相互作用,阻碍多价离子的渗透,这也使得纳滤膜在低压下仍然能够达到很高的脱盐率^[4-5]。

笔者采用高分子荷电材料磺化聚砜 (SPSF) 与聚醚砜 (PES) 作为基膜制备材料,并以水解的苯乙烯-马来酸酐共聚物 (H-PSMA) 和无毒环保的聚乙二醇 400(PEG400) 作为添加剂,通过相转化法制备 SPSF/PES 共混纳滤膜,此外通过观察膜断面的结构与形态^[6]、测试膜的水通量以及膜对二价盐硫酸钠溶液的截留率等手段来考察制备 SPSF/PES

* 贵州省工业攻关计划(黔科合 GY 字[2014]3010); 贵州省科技计划(黔科合省合[2014]7004); 贵州省高层次人才培养计划(黔科合人才[2015]4038)

联系人: 秦舒浩, 博士, 研究员, 主要从事聚合物结构与性能方面的研究

收稿日期: 2016-02-16

纳滤膜的最佳条件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PES: 德国巴斯夫化学公司;

SPSF: 磺化度 10%, 自制;

N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc): 工业级, 德国巴斯夫化学公司;

乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

PEG400: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

无水硫酸钠: 分析纯, 重庆川江化学试剂厂;

PSMA: 自制。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NEXUS670 型, 美国 Thermo Nicolet 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): QUANTA FEG250 型, 美国 FEI 公司;

接触角测量仪: DSA25 型, 大昌华嘉商业 (中国) 有限公司;

电导率仪: 雷磁 DDS-307A 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司;

膜性能测试装置: 自制。

1.3 PSMA 的水解

PSMA 可溶于碱性水溶液, 其钠盐作为阴离子型高分子表面活性剂, 不管是在医药载体等方面还是在乳化剂、增稠剂方面都已经大量应用^[7-9]。图 1 为 PSMA 在碱性水溶液下的水解反应式。

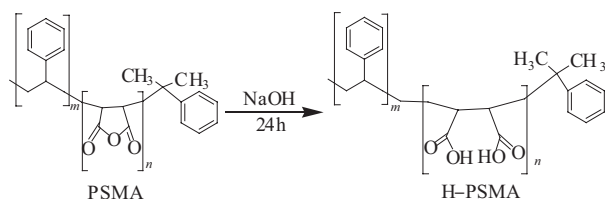


图 1 PSMA 的水解反应式

将 PSMA 加入到 1 mol/L 的 NaOH 溶液中常温下搅拌 24 h, 之后用去离子水洗净, 将得到的 H-PSMA 放入 70℃ 烘箱中烘 24 h 待用。

1.4 SPSF/PES 共混膜的制备

将 PEG400、无水乙醇、DMAc 以及 H-PSMA 加入三口烧瓶中, 在 60℃ 条件下用强力搅拌器搅拌大约 2 h 使 H-PSMA 完全溶解, 然后往三口烧瓶中加入 SPSF, 待 SPSF 完全溶解后再加入 PES, 之后一直搅拌大约 10 h, 保持 60℃ 用超声处理铸膜液

20 min 使得铸膜液形成均一、稳定的溶液, 恒温静置脱泡 12 h, 在洁净的铸膜室中将脱泡完全的铸膜液浇注在玻璃板上刮膜, 放入设定好温度的烘箱中一定时间后迅速放入一定温度的凝固浴 (纯水) 中, 形成液-固相转变, 固化成膜, 之后将膜取出放入去离子水浸泡保存, 并每 12 h 换一次去离子水。

1.5 FTIR 分析

将 PSMA 粉末与适量溴化钾混合均匀后压片, 将压好的样品放入 FTIR 仪器中, 在 4000~500 cm⁻¹ 波数范围内测试样品。

1.6 膜断面结构形态的表征

将膜用剪刀剪成长、宽适中的条状后放入液氮将其脆断, 然后用导电胶将样品固定在样品台上, 经喷射装置镀金处理后使样品具有导电性, 并通过 SEM 观察膜的断面形态。

1.7 水接触角的测定

通过固定小液滴的方法用接触角测量仪测试膜的接触角^[10], 该接触角用于表征膜的亲水性能。室温下用微量注射器将去离子水滴于材料表面, 液滴直径约 3~4 mm, 静止 3 min, 快速测得接触角^[11]。为了使测得的数据更加准确, 在膜上选取 3 处不同的位置来进行测试^[12]。

1.8 膜的水通量与脱盐率测试

本实验中水通量的测试是将制备好的 SPSF/PES 共混膜用去离子水洗净后, 将膜放入自制的膜性能测试装置中测试, 其中取圆形膜片直径为 5 cm, 测试所用溶液为去离子水配置的 2 g/L 的 Na₂SO₄ 盐溶液。在正式测试之前先在 0.5 MPa 下预压 30 min, 待水通量基本稳定后用小烧杯收集原料液和透过液, 记录好原料液和透过液的含量并计算水通量。

对于脱盐率的测试, 先用电导率仪测定原料液和透过液的电导率, 根据电导率及 Na₂SO₄ 物质的标准曲线计算出 Na₂SO₄ 的浓度。通过公式 (1) 计算膜对 Na₂SO₄ 盐溶液的脱盐率。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: R ——脱盐率, %;

C_p ——透过液浓度, g/L;

C_f ——原料液浓度, g/L。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 为 PSMA 和 H-PSMA 的 FTIR 谱图。从

图2可以看出,出现 1853 cm^{-1} 和 1774 cm^{-1} 这两个吸收峰说明该物质存在五元环的酸酐基团,从而证明了该物质中有马来酸酐基团^[13]。在 H-PSMA 的 FTIR 谱图中的 1695 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应膜中 C=O 基团, 3011 cm^{-1} 出现的吸收峰对应膜中羧基的—OH 基团。该结果说明了 PSMA 被成功水解。

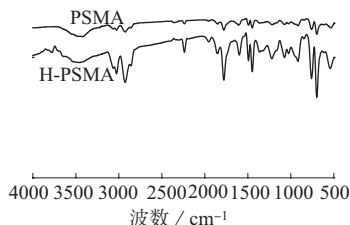
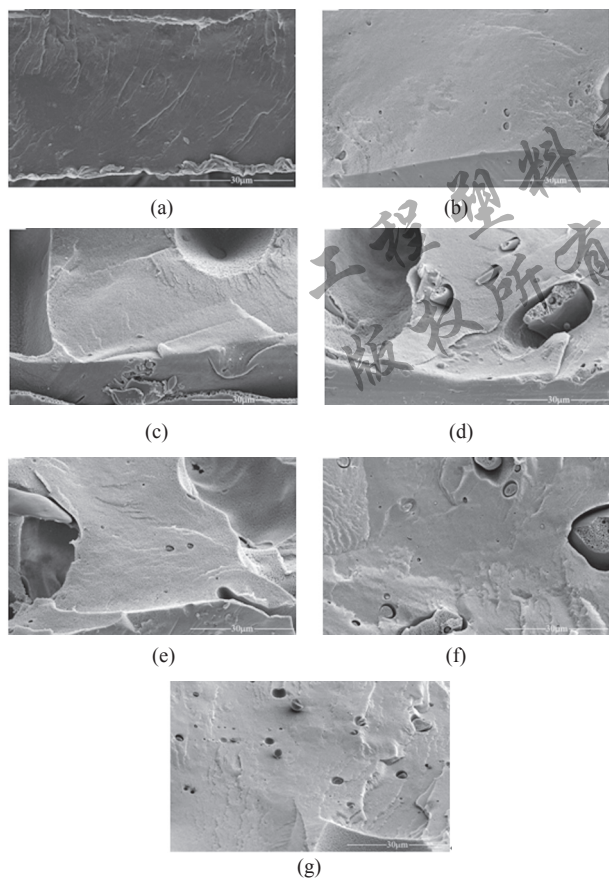


图2 PSMA 和 H-PSMA 的 FTIR 谱图

2.2 膜的结构形态分析

图3为不同 H-PSMA 含量的膜的断面结构图。



H-PSMA 质量分数: a—0%; b—0.5%; c—1%; d—1.5%; e—2%; f—2.5%; g—3%

图3 不同 H-PSMA 含量的膜的断面结构

从图3可以看出,膜孔径大约在几十纳米左右,随着 H-PSMA 含量的增加,膜断面层出现海绵状结构,从图3f和图3g这两张图上可以很明显地看到, H-PSMA 已经达到了溶解上限,在相转化法制膜过

程中,未溶解的 H-PSMA 会有部分扩散到凝固浴中去,这就使得这部分 H-PSMA 充当了成孔剂的角色,在没有破坏表面皮层的基础上提高了膜的水通量。

2.3 SPSF/PES 共混膜的亲水性测试

膜的亲水性能通过测试其接触角来表征,接触角越小,表明这种膜亲水性越好^[14]。通常情况下,提高膜的亲水性也能改善膜的抗污染性能。因 H-PSMA 含酸根,会使得膜带负电荷,最终会由于荷电效应不仅能提高膜的水通量,而且能改善膜的抗污染性。图4是往膜中添加不同含量的 H-PSMA 测得的接触角。从图4可以看出,在不添加 H-PSMA 的情况下,膜的接触角最大为 $(84.7 \pm 3)^\circ$,随着 H-PSMA 的质量分数从 0% 增加到 2%,接触角依次从 $(84.7 \pm 3)^\circ$ 逐渐减小到 $(77.43 \pm 3)^\circ$,之后随着 H-PSMA 含量的增加,接触角依次增大,这说明当 H-PSMA 的质量分数增加到 2% 时对膜水通量的提高达到了一个临界值。产生这一变化的原因可能是在 H-PSMA 含量很高的情况下,铸膜液中有极少部分的 H-PSMA 和溶剂乙醇发生了轻微的反应,这不但消耗了 H-PSMA,而且反应的部分产物还附着在膜表面,从而导致膜的亲水性下降。

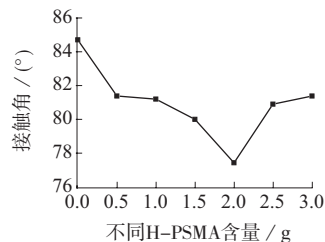


图4 不同 H-PSMA 含量的膜的接触角

2.4 SPSF/PES 共混膜的水通量和过滤性能分析

(1) SPSF/PES 共混比对膜性能的影响。

通过调整 SPSF 与 PES 的质量比分别为 0 : 1, 3 : 7, 4 : 6, 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3, 考察 SPSF 与 PES 共混比对膜性能的影响。当 SPSF 与 PES 共混比为 0 : 1 和 3 : 7 时,很难形成铸膜液进行刮膜。由图5中水通量和脱盐率的变化曲线可以看出,随着 SPSF 在 SPSF 与 PES 共混比中占的比例越大,膜的水通量从最初 4 : 6 时的 $24.45\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增加到 7 : 3 时的 $48.33\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而膜的脱盐率从最初 4 : 6 时的 56.77% 下降到 7 : 3 时的 36.17%,产生这一现象的原因可能是随着 SPSF 含量的增加,

SPSF/PES 共混膜的孔隙率随之增大,破坏了膜的致密性,也降低了膜表面的电荷密度,从而导致水通量增大,脱盐率下降;也可能是当 SPSF 含量增加之后抑制了 PES 凝胶化速率,这也会导致水通量增大,脱盐率下降。

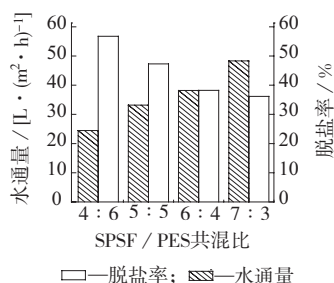


图5 不同 SPSF/PES 共混比下膜的水通量和对 Na₂SO₄ 溶液脱盐率

(2) 预蒸发时间对膜性能的影响。

预蒸发是溶剂从铸膜液中不断扩散的过程。对于挥发性溶剂体系,预蒸发时间是影响膜性能的重要因素之一^[15]。在 SPSF/PES 共混比为 4 : 6, H-PSMA 质量分数为 2% 时,将脱泡完全的铸膜液浇注在玻璃板上刮膜,放入 70℃ 烘箱中一定时间后迅速放入一定温度的凝固浴(纯水)中固化成膜,图 6 是不同的预蒸发时间下制得的膜的水通量和脱盐率。从图 6 可以看出,随着预蒸发时间的延长,膜的水通量下降,脱盐率提高,当预蒸发时间达到 3 min 时,此刻的脱盐率到达一个临界值,之后随着预蒸发时间的再次延长,膜的脱盐率逐渐下降直至趋于平缓。造成这一现象的原因可能是随着预蒸发时间的延长,铸膜液中的溶剂在不断地挥发,使得铸膜液表层聚合物浓度不断增大,从而在膜的表面形成致密层。膜表面致密层的致密程度越高,膜的水通量越小,脱盐率越高^[16]。

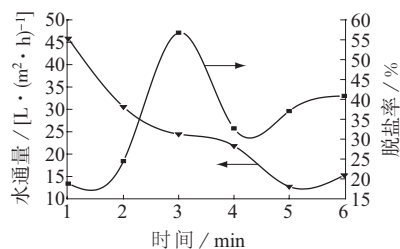


图6 不同预蒸发时间下膜的水通量和对 Na₂SO₄ 溶液的脱盐率

(3) 预蒸发温度对膜性能的影响。

通过调节预蒸发温度可以调节膜表层的致密性及膜结构,所以在保持 SPSF/PES 共混比为 4 : 6, H-PSMA 质量分数为 2%, 预蒸发时间为 3 min 的前提下,考察不同预蒸发温度对膜性能的影响。图 7 是不同的预蒸发温度下制得的膜的水

通量和脱盐率。从图 7 可以看出,当预蒸发温度从 60℃ 升高到 70℃ 时,膜的水通量从 18.33 L/(m² · h) 增加到 24.45 L/(m² · h),脱盐率从 20.67% 提高到 56.77%,之后随着预蒸发温度的升高,水通量和脱盐率都在下降。主要原因可能是由于当预蒸发温度较低时,在溶剂挥发的基础上,大分子链段的运动使得膜的孔径变大,同时皮层变得致密,所以当预蒸发温度从 60℃ 升高到 70℃ 时,膜的水通量和脱盐率都上升。但当继续增加预蒸发温度,链段运动加快,导致膜断面的孔径和数量变少,同时可能有极少部分的乙醇和 H-PSMA 发生酯化反应,而且温度升高,也可能破坏了膜的结构,从而水通量和脱盐率都下降。

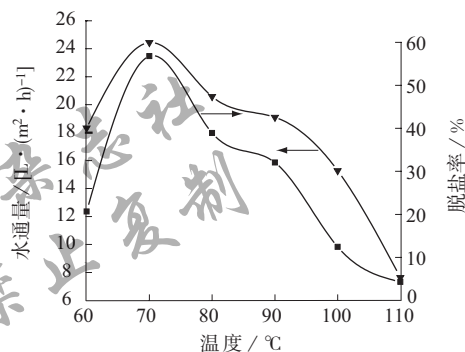


图7 不同预蒸发温度下膜的水通量和对 Na₂SO₄ 溶液的脱盐率

3 结论

(1) 随着 H-PSMA 含量的增加,膜的接触角随之降低,膜的亲水性能逐渐得到改善。当 H-PSMA 质量分数超过 2% 以后,膜的接触角开始增大,膜的亲水性能的改善在 H-PSMA 质量分数为 2% 达到临界值。

(2) 随着 SPSF 在 SPSF 与 PES 共混比中所占比例的增加,膜的水通量增加,脱盐率下降。当 SPSF 与 PES 共混比在 4 : 6 ~ 6 : 4 范围内时,膜的综合性能较好。

(3) 随着预蒸发时间的延长,膜的水通量下降,脱盐率提高,当预蒸发时间达到 3 min 时,脱盐率到达一个临界值,之后随着预蒸发时间的再次延长,膜的脱盐率逐渐下降直至趋于平缓。为使膜有较大的水通量的同时还保持高脱盐率,预蒸发时间为 3 min 最好。

(4) 当预蒸发温度从 60℃ 升高到 70℃ 时,膜的水通量和脱盐率都得到提高,之后随着预蒸发温度的升高,水通量和脱盐率都在下降。特别是在 100℃ 下降得尤为明显。

(5) 当 PEG400 质量分数为 5%,乙醇为 15%,

SPSF/PES 共混质量比为 4 : 6, 添加剂 H-PSMA 的质量分数为 2%, 铸膜液预蒸发时间为 3 min, 预蒸发温度为 70℃ 时, 在操作压力为 0.5 MPa, 料液温度为 25℃ 下, SPSF/PES 共混膜对 2 g/L 的硫酸钠溶液脱盐率为 56.77%, 水通量为 24.45 L/(m²·h), 在该配方和工艺下制得的 SPSF/PES 共混膜性能达到最好。

参考文献

- [1] Matsumoto Y. Preparation of composite UF membranes of sulfonated polysulfone coated on ceramics[J]. J Membr Sci, 1999, 158:55-62.
- [2] 刘金盾, 高爱环, 万亚珍, 等. 纳滤技术及高分子纳滤膜的制备[J]. 郑州工业大学学报, 2001, 22(4):34-37.
Liu Jindun, Gao Aihuan, Wan Yazhen, et al. Nanofiltration and preparation of polymerized composite nanofiltration membrane[J]. Journal of Zhengzhou University of Technology, 2001, 22(4):34-37.
- [3] Li Xiang, Zhang Zhongguo, Ren Xiaojing, et al. Progress in nanofiltration membrane materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(5):1 210-1 218.
- [4] 曹明. 纳滤膜分离技术的研究及应用[J]. 广州化工, 2011, 39(18):13-26.
Cao Ming. The study and application of nanofiltration membrane[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(18):13-26.
- [5] 俞三传, 高从堦, 张建飞. 复合纳滤膜及其应用[J]. 水处理技术, 1997, 23(3):139-145.
Yu Sanchuan, Gao Congjie, Zhang Jianfei. Composite nanofiltration membranes and their application[J]. Technology of Water Treatment, 1997, 23(3):139-145.
- [6] 马冯, 张玉忠, 丁晓莉, 等. 磺化聚砜 / 聚砜共混非对称纳滤膜的制备与性能表征[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(1):46-50.
Ma Feng, Zhang Yuzhong, Ding Xiaoli, et al. Preparation and characterization of SPSF / PES blend asymmetric nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2012, 32(1):46-50.
- [7] Leckband D E, Borisov O V, Halperin A. Cold and hot denaturation of polysoaps[J]. Macromolecules, 1998, 31(7):2 368-2 374.
- [8] Shulkin A, Stover H D H. Microcapsules from styrene-maleic anhydride copolymers: study of morphology and release behavior[J]. J Membr Sci, 2002, 209(2):433-444.
- [9] Mukhamedova R F. Kinetics of immobilization of 1,2,5-trimethyl-4-dimethyl phosphonopiperid-4-ol with maleic anhydride-styrene copolymer[J]. Russina J Applied Chem, 2008, 81(9):1 645-1 647.
- [10] Padaki M, Isloor A M, Belavadi G, et al. Preparation, characterization and performance study of poly(isobutylene-alt-maleic anhydride)(PIAM) and polysulfone[PSF] composite membranes before and after alkali treatment[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50:6 528-6 534.
- [11] 杨刘, 王海涛, 戴海平, 等. 磺化聚砜 / 聚砜共混超滤膜的制备及性能表征[J]. 天津工业大学学报, 2009, 28(1):6-9.
Yang Liu, Wang Haitao, Dai Haiping, et al. Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone / polyethersulfone blending ultrafiltration membrane[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2009, 28(1):6-9.
- [12] Kumar R, Ismail A F, Kassim M A, et al. Modification of PSF / PIAM membrane for improved desalination applications using chitosan coagulation media[J]. Desalination, 2013, 317:108-115.
- [13] Haddadine-Rahmoun N, Amrani F, Arrighi V, et al. Interpolymer complexation in hydrolysed poly(styrene-co-maleic anhydride) / poly(styrene-co-4-vinylpyridine)[J]. Eur Polym J, 2008, 44:821-831.
- [14] Pereira V R, Isloor A M, Bhat U K. Preparation and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes with polyaniline(PANI) nanofibers and hydrolysed PSMA(H-PSMA)[J]. Desalination, 2014, 351:220-227.
- [15] 朱思君, 孙俊芬, 赵有中, 等. 凝固条件对聚砜膜结构和性能的影响[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2006, 32(6):128-132.
Zhu Sijun, Sun Junfeng, Zhao Youzhong, et al. Effect of coagulation conditions on morphology and performance of polyethersulfone membranes[J]. Journal of Donghua University: Natural Science Edition, 2006, 32(6):128-132.
- [16] 时钧, 袁权, 高从堦. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
Shi Jun, Yuan Quan, Gao Congjie. Handbook of membrane technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.

松下研发出可延长 LED 照明设备寿命的 PP 塑料

日本大阪松下公司宣布已研发出了光扩散型聚丙烯(PP)树脂模塑料, 名为“FULLBRIGHT”PP。该公司称该光扩散型 PP 模塑料可延长 LED 的使用寿命。该材料适用于注拉吹塑成型, 它使复杂形状的 LED 设备的成型加工成为可能, 而且有助于赋予客户更大的产品设计自由度。该 PP 材料能加工 0.5 mm 薄壁成型产品, 这在之前是无法实现的; 该材料能实现小于 10% 的加工厚度精度。公司之前使用的材料在产品被吹塑至 0.5 mm 厚度容易产生孔洞。

光扩散 PP 树脂模塑料克服了传统 PP 树脂模塑料的耐光性弱点, 并实现了优良的耐化学药品性, 有助于延长 LED 照明的使用寿命。光扩散 PP 树脂模塑料的耐光性: 在 90℃ 400 W 汞灯 30 cm 的条件下, 暴露 90 d 后 (约 2000 h) 褪色; 色差 (ΔE) 在 2.0 以下, 相当于在户外环境中 10 a, 人们才会注意到材料褪色; 公司之前的材料 ΔE 为 17。

材料的低密度特性有助于实现 LED 照明设备的轻量化设计。该材料有着广泛的应用, 可用于商店照明、户外广告牌、数字看板, 水景照明和汽车车内照明灯。(工程塑料网)