

PSU/PES-C 相容性对合金膜结构和性能的影响

罗川南

杨 勇

(济南大学, 济南 250022) (烟台万华聚氨酯股份有限公司, 烟台 264002)

摘要 通过混合熔法预测并用相差显微镜表征了 PSU/PES-C 合金体系的相容性, 表明二者为相容合金体系, 合金膜中聚合物的组成影响 PSU 与 PES-C 间的相容性, 进而影响合金膜的结构和性能。研究表明, 随合金体系相容性的降低, 膜的平均孔径显著增加, 水通量增大而相应的截留率下降; 改变 PSU 与 PES-C 间的相容性是调节膜结构、提高膜性能的有效方法。

关键词 聚砜 酞侧基聚砜 合金膜 相容性 膜结构与性能

膜的结构决定膜的性能, 利用聚合物间的相容性来调节膜结构与性能是近年来膜结构设计的一种新思路^[1~3]。聚合物进行液相共混时, 根据其热力学相容性的差异, 在一定程度上改变铸膜液的热力学结构, 可在一定的动力学条件和工艺参数下实现膜结构和性能的设计。聚砜 (PSU) 由于具有优良的物化稳定性而成为当前主要的膜材料之一。近年来以酞侧基聚砜 (PES-C) 为组分之一制备合金超滤膜的工作也时有报道^[4]。笔者从 PSU 与 PES-C 间的相容性入手, 通过理论预测和相差显微镜表征了 PSU 与 PES-C 间的相容性及其变化规律, 并研究了 PSU 与 PES-C 间的相容性对合金膜结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料及试剂

PSU: $[\eta] = 0.63 \text{ dL/g}$, 上海曙光化工厂;

PES-C: $[\eta] = 0.46 \text{ dL/g}$, 吉林大学南湖中试化工厂;

二甲基甲酰胺: 北京化工厂;

N,N-二甲基吡咯烷酮: 北京西中化工厂;

聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP): 进口分装, 广州汕头新宁化工厂;

牛血清蛋白: 北京华美生物工程公司。

1.2 PSU/PES-C 合金膜的制备

将一定比例的 PSU、PES-C 混合, 溶于适当的溶剂中, 固定聚合物的总浓度为 16%, 于 40℃溶解后, 加入添加剂 PVP, 溶液静置脱泡后, 在一定温度下于特制平板玻璃上流延, 在一定温度的自来水凝胶浴中成膜。

1.3 PSU/PES-C 相容性的表征

将已配制的 PSU/PES-C 铸膜液涂于载玻片上, 于真空干燥器中干燥, 直接在 OlympusBH-2 型相

差显微镜上观察膜的相结构。

1.4 水通量的测定

新制备的 PSU/PES-C 合金膜先在 0.5 MPa 下以去离子水预压 1 h, 然后在 0.1 MPa 下测量单位面积合金膜在单位时间内透过的去离子水量。

1.5 截留率的测定

以紫外-可见分光光度计测定 0.1 MPa 下分离 0.1% 牛血清蛋白水溶液所得透过液的吸光度 $A(\lambda = 278 \text{ nm})$, 根据吸光度的变化计算截留率。

$$R = 1 - \frac{A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R ——膜的截留率;

A ——牛血清蛋白原液的吸光度;

A_0 ——透过液中牛血清蛋白的吸光度。

1.6 孔隙率的测定

将一定面积和厚度的凝胶膜用滤纸吸干表面附着的水分后称重, 然后将该膜置于真空干燥箱中干燥至恒重, 称取干膜重, 按下式计算该膜的孔隙率:

$$P_r = (W_{\text{湿}} - W_{\text{干}}) / (d_{\text{水}} \cdot A_{\text{膜}} \cdot L_{\text{膜}}) \quad (2)$$

式中: P_r ——膜的孔隙率;

$W_{\text{湿}}$ ——湿膜重;

$W_{\text{干}}$ ——干膜重;

$d_{\text{水}}$ ——水密度;

$A_{\text{膜}}$ ——膜面积;

$L_{\text{膜}}$ ——膜厚。

1.7 平均孔径的测定

测定膜的水通量、孔隙率和膜厚, 根据叶凌碧修正公式计算膜的平均孔径^[5]:

$$r = [(2.9 - 1.75P_r) 8 \eta_{\text{膜}} Q / (P_r \cdot \Delta P \cdot A_{\text{有效}})]^{1/2} \quad (3)$$

式中: r ——平均孔径;

η ——水的粘度;

Q ——水通量;

ΔP ——压力;

$A_{\text{有效}}$ ——膜的有效面积。

2 结果与讨论

2.1 PSU/PES-C 相容性的预测

聚合物材料的性能在很大程度上取决于聚合物分子水平上的相容性^[6]。热力学理论告诉我们, 聚合物共混时, 当混合自由能 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$ 时, 可形成完全相容的体系, 由于大分子混合时 S 变化很小, 因此可用混合焓 ΔH 来判断体系的相容性。Schneier 提出由 Gee 分式可推导出两组分共混聚合物的混合焓计算式^[7]:

$$\Delta H = \left\{ \chi_1 M_1 \rho_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \left[\chi_2 / (1 - \chi_2) M_2 \rho_2 + (1 - \chi_2) M_1 \rho_1 \right] \right\}^{1/2} \quad (4)$$

式中: χ_2 ——聚合物的摩尔分数;

$M_{1,2}$ ——单体单元分子量;

$\rho_{1,2}$ ——聚合物的密度;

$\delta_{1,2}$ ——聚合物的溶解度参数。

由式(4)计算的 PSU/PES-C 混合焓为 $3.35 \times 10^{-3} \sim 1.75 \times 10^{-2} \text{ J/mol}$ 。由式(4)估量混合焓变化来判断共混体系的相容性, 热力学相容临界 ΔH 值为 $4.19 \times 10^{-2} \text{ J/mol}$ 。当所有组分混合时, ΔH 处于临界 ΔH 值以下为完全相容体系; ΔH 处于临界 ΔH 值以上为完全不相容体系; 当 ΔH 与临界 ΔH 值相交则为部分相容体系。对 PSU/PES-C 合金体系不同共混组成的混合焓 ΔH 进行计算, 结果如图 1 所示。

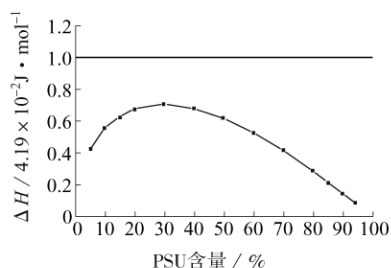
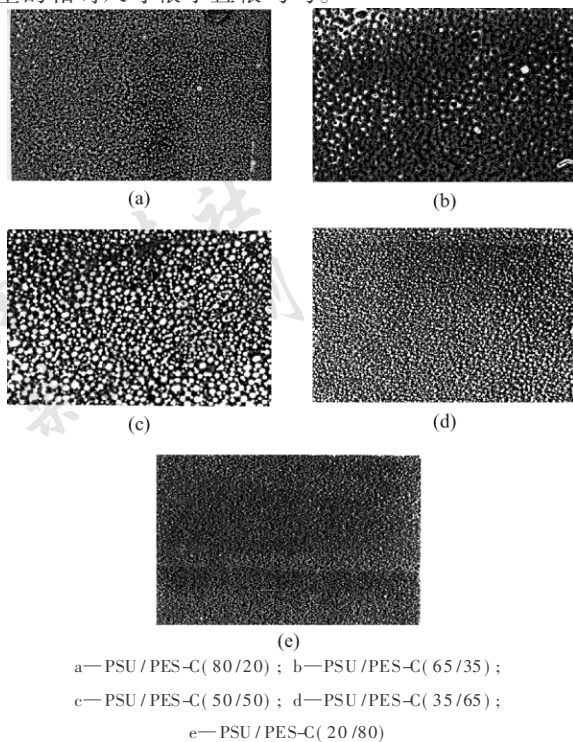


图1 PSU/PES-C 的组成与混合焓 ΔH 的关系

由图 1 可见, PSU/PES-C 合金体系的 ΔH 值在整个组成范围内皆低于临界 ΔH 的值 $4.19 \times 10^{-2} \text{ J/mol}$, 其 ΔH 在 PSU 含量为 20% ~40% 时较大, 表明虽然 PSU/PES-C 为相容性较好的合金体系, 在此范围内的相容性要比其它组成差, 其变化规律随 PSU 含量增大, 相容性由好先变差而后再变好。

2.2 PSU/PES-C 组成对合金膜相容性的影响

图 2 为不同组成的 PSU/PES-C 相差显微镜照片。从图 2 可见, 随组成中 PES-C 含量的增加, 相分离状况先变坏后好转, 相畴尺寸在 PSU/PES-C 组成为 5/5 时最大, 在 PES-C 含量小于 35% 或大于 65% 时变得很小, 相态变得细小且分散均匀。相分离的状况与 PSU/PES-C 热力学预测基本一致。但总的来看, PSU/PES-C 间的相容性还是较好的。虽然随着组成的变化相分离的程度也在变化, 但相分离产生的相畴尺寸很小且很均匀。



a—PSU/PES-C(80/20); b—PSU/PES-C(65/35);
c—PSU/PES-C(50/50); d—PSU/PES-C(35/65);
e—PSU/PES-C(20/80)

图2 不同组成的 PSU/PES-C 合金体系的相差显微镜照片

2.3 PSU/PES-C 组成对合金膜结构和性能的影响

膜结构及膜材料的性质决定膜的性能, 而铸膜液结构及脱溶剂速度又是影响膜结构的决定因素。在合金膜的制备过程中, 追求的是热力学上的不稳定与动力学上稳定性的共存, 以致于可以获得一个澄清透明的铸膜液并在成膜过程中产生相分离^[8]。这种铸膜液结构在初生态膜中随着溶剂的脱除产生大量的聚合物网络, 同时网络的聚集产生许多胶束聚集体, 这与通过液-固相分离而成孔的单一聚合物膜相类似。合金膜的特点在于溶剂的脱除使体系的固-固相分离成为可能, 由于溶剂蒸发从膜表面开始, 固-固相分离首先出现在膜的表面上, 并相应产生大量的相分离孔。因此液-固法制备的合金膜中聚合物间的相容性的变化主要影响膜的表层结

构^[9],更多的胶束聚集体孔和相分离孔的产生是合金膜水通量增大和截留率下降的原因,也与膜的平均孔径增大相一致,PSU/PES-C 的组成与合金膜的性能之间的关系见图3和表1。

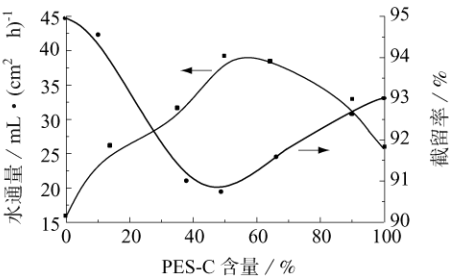


图3 PSU/PES-C 的组成与合金膜水通量和截留率的关系

表1 PSU/PES-C 合金膜的组成与膜的孔隙率及平均孔径的关系

PES-C 含量 / %	孔隙率 / %	平均孔径 / μm
0	75.4	296
10	74.9	392
35	72.4	430
50	74.5	567
65	74.2	449
90	74.9	330
100	74.0	310

从图3可看出,随着PSU/PES-C体系中PES-C含量增大,合金膜的水通量增加,截留率下降;当PES-C含量增至50%以后时,PES-C含量进一步增大,合金膜的水通量下降,截留率上升,这与PSU/PES-C合金体系的相容性的变化规律一致。由于PSU为憎水性材料,PES-C的亲水性比PSU强,因此合金膜渗透和分离性能的改变主要是膜结构变化和材料亲水性提高两方面作用的结果。PES-C单组分膜的水通量高于PSU单组分膜的事实即可以说明膜材料亲水性的影响。从表1可以看出,PSU/PES-C合金体系的组成基本上不影响膜的孔隙率,但膜

的平均孔径随之变化,其变化规律与体系相容性的变化规律一致。

3 结论

(1) 对于PSU/PES-C合金体系,采用混合熔法预测和用相差显微镜法表征二者的相容性结果一致,表明该体系为相容合金体系且相容性随合金体系的组成而变化。

(2) PSU/PES-C合金体系的组成影响合金膜中聚合物间的相容性,组成的改变为膜的结构设计及膜性能的优化提供了一种新的方法。在该合金体系中,如要得到好的分离效果,则选择PSU或PES-C含量较多的配方;如要获得好的水通量,则选择PSU与PES-C含量比较接近的配方。

参考文献

1 Suzana P, Peinemann N K V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends. *Journal of Membrane Science*, 1992, 73: 25

2 Blicke C, Peinemann N K V. Ultrafiltration membranes from poly(ether sulfonamide)/poly(ether imide) blends. *Journal of Membrane Science*, 1993, 79: 83

3 Wayne W Y L, Jiang Y. Performance of polysulfone/carboxylated polysulfone membranes. *Polymer International*, 1994, 33: 413

4 吴开芬, 李书申, 韩世荆. 聚芳醚砜-酞侧基聚砜共混超滤膜的研究. *膜科学与技术*, 1992, 12(4): 47

5 叶凌碧, 刘大真, 宇恒. 孔径为1.2 μm以下的微孔膜孔径测定方法. *膜分离科学与技术*, 1983, 3(1): 54

6 Singh Y P, Singh R P. Compatibility studies on solutions of polymer blends by viscometric and ultrasonic techniques. *Europe Polymer Journal*, 1983, 19(6): 535

7 Schneier B. Polymer compatibility. *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, 17: 3175

8 Strathmann H. *Materials Science of Synthetic Membranes*. Washington D C: American Chemical Society, 1985. 165

9 丁马太, 余乃梅, 何旭敏, 等. PVC/PAN共混超滤膜的研究. *水处理技术*, 1991, 17(4): 211

EFFECT OF COMPATIBILITY OF PSU/PES-C ON THE STRUCTURE AND PERFORMANCE OF ALLOY MEMBRANE

Luo Chuannan

Yang Yong

(Jinan University, Jinan 250022, China) (Yantai wanhua polyurethane Co. Ltd., Yantai 264002, China)

ABSTRACT The compatibility of PSU/PES-C is predicted by the entropy of mixing and characterized by the phase contrast microscope. It indicates that the system of both polymers is compatible. But the constitution of the alloy system affects the compatibility, structure and performance of PSU/PES-C alloy membrane. The results show that with the compatibility getting worse, the average aperture grows obviously, the flux increases and the retention rate declines. It is an effective method to adjust the structure, improve the performance of the membrane by changing the compatibility of PSU/PES-C.

KEYWORDS PSU, PES-C, alloy membrane, compatibility, structure and performance of membrane

特种脂环族环氧树脂研制成功

华东理工大学研制出特种脂环族 6269 环氧树脂, 该树

脂的环氧值大于 0.85, 可作为活性稀释剂用于湿法缠绕、浇注、罐装等成型工艺制备耐热环氧复合材料。(言柳)