

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.003

聚醚砜/乙烯-丙烯酸复合膜制备及性能

杨胜龙^{1,2}, 武晓^{1,2}, 罗筑¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要: 以聚醚砜(PES)为成膜基材, 乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)为添加剂, 同时添加聚乙二醇(PEG)作为致孔剂, 将 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)作为溶液, 通过非溶剂诱导相分离法制备了 PES/EAA 复合膜。研究了 EAA 的添加量对 PES/EAA 膜的渗透通量、抗污染性能、亲水性、拉伸强度等的影响, 并使用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱、孔径分布测试对膜的结构进行表征及测试。结果表明, EAA 有效改善了复合膜的亲水性和截留性能。当 EAA 的质量分数为 0.8% 时, PES/EAA 复合膜的综合性能最佳, 与 PES 基膜相比, PES/EAA 复合膜的接触角由 68.43° 降低至 51.81°, 纯水通量由 8.42 L/(m²·h) 提高至 153.68 L/(m²·h), 对 1 g/L 的牛血清蛋白溶液的截留率由 94.12% 提高至 99.32%。

关键词: 聚醚砜; 乙烯丙烯酸共聚物; 复合膜; 分离性能; 牛血清蛋白

中图分类号: TQ319 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0013-06

Preparation and properties of polyether sulfone/ethylene-acrylic acid composite membrane

YANG Shenglong^{1,2}, WU Xiao^{1,2}, LUO Zhu¹

(1. College of Materials & Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550014, China)

Abstract : Using polyethersulfone (PES) as the film-forming substrate, ethylene-acrylic acid copolymer (EAA) as the additive, polyethylene glycol (PEG) as the porogen, and *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) as the solution, PES/EAA composite membrane was prepared by non-solvent induced phase separation method. Effects of the amount of EAA on the permeation flux, anti-fouling performance, hydrophilicity and tensile strength of the PES/EAA composite membrane were studied. Scanning electron microscopy and fourier transform infrared spectrum, pore size distribution test, tensile strength, water contact angle were used to characterize and test the structure of the composite membranes. The results show that EAA effectively improves the hydrophilicity and retention performance of the composite membrane. When the mass fraction of EAA is 0.8%, the PES/EAA composite membrane has the best general properties. At this time, compared with the PES base membrane, the contact angle of the PES/EAA composite membrane is reduced from 68.43° to 51.81°. The pure water flux increases from 8.42 L/(m²·h) to 153.68 L/(m²·h), and the rejection rate of 1 g/L bovine serum albumin solution increases from 94.12% to 99.32%.

Keywords : polyethersulfone ; ethylene acrylic copolymer ; composite membrane ; separation performance ; bovine serum albumin

聚醚砜(PES)作为一种综合性能优异的热塑性高分子材料,具有优异的氧化稳定性、热稳定性、水解稳定性以及良好的力学性能^[1-3],是制备不同表面和孔径不对称膜的理想材料,在分离领域有着广泛

的应用^[4-6]。但是由于 PES 膜的疏水性会导致严重的膜污染^[7-9],从而导致渗透通量下降、膜寿命缩短,限制了其在水处理方面的应用^[10-11]。大量的研究报道了将亲水有机聚合物溶解在 PES 中^[12-13],肖锐

基金项目: 贵州省科技成果转化项目(黔科合成果[2024]一般 079、黔科合成果[2024]一般 069、黔科合成果[2024]一般 093),贵州省科研机构创新能力建设项目(黔科合服企[2023]001、黔科合服企[2024]002-1),中央引导地方资金项目(黔科合中引地[2023]035)

通信作者: 罗筑,教授,硕士生导师,研究方向为复合材料

收稿日期: 2024-07-23

引用格式: 杨胜龙,武晓,罗筑. 聚醚砜/乙烯-丙烯酸复合膜制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 13-18.

YANG Shenglong, WU Xiao, LUO Zhu. Preparation and properties of polyether sulfone/ethylene-acrylic acid composite membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 13-18.

等^[15]和武晓等^[16]利用二氧化硅、单宁酸和羧甲基壳聚糖对PES进行亲水改性,增强了PES膜表面的亲水性并有效减少了膜污染。

乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)是由乙烯(C_2H_4)和丙烯酸(AA)利用自由基聚合方法共聚而成的^[17](结构式如图1所示,其中 n 和 m 是代表嵌段的数量),是一种有着极好的黏结性和热塑性的聚合物材料。乙烯主链上,AA单体无规分布在其中,因此大量侧链上有羧基存在。作为高支化度的聚合物^[18],侧链上的羧基降低了EAA的规整性,破坏了原有的结晶状态,使得EAA有着相对更低的结晶度、熔点和刚性。同时,由于主链的线性被破坏,聚合物链之间的距离加大,EAA有着更好的柔韧性和透明度。EAA还有着良好的耐候性^[19]、耐冲击性、黏结性^[20]、耐高低温性以及和填料的相容性^[21]。因此,为了提高PES膜的亲水性能^[22-23],笔者通过添加EAA来提高复合膜的亲水性能,以提高复合膜抗污染性。

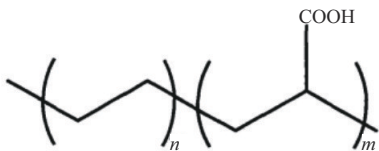


图1 EAA结构式

Fig. 1 EAA structural formula

目前,EAA在其他领域应用的研究较多,而在与膜结合的领域研究较少。相较于其他科研方法,添加EAA操作简单,经济且环保,因此,笔者采用非溶剂诱导相分离法制备了PES/EAA复合膜,并通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、毛细流孔径仪等方法系统研究了PES/EAA复合膜的结构和性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PES:E6020P,德国巴斯夫化学公司;

EAA:5980,AA质量分数>20%,熔体流动速率为300 g/10 min,密度为0.91~0.94 g/m³,美国DOW公司;

聚乙二醇(PEG):分子量为20 000,山东科源生化有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):工业级,德国巴斯夫化学公司;

牛血清蛋白(BSA):阿拉丁试剂(上海)有限公司;

去离子水:实验室自制。

1.2 主要仪器及设备

SEM:KYKY-EM6000,北京中科科仪技术发展有限责任公司;

FTIR仪:NEXUS670,美国尼高力仪器公司;

紫外-可见分光光度计:721G-100,上海仪电分析仪器有限公司;

孔径分析仪:3H-2000PB,贝士德仪器科技(北京)有限公司;

万能材料试验机:5567,美国英斯特公司;

台式刮膜机:HLK6N3125H,苏州圣恩自动化科技有限公司;

膜通量及截留率测量装置:实验室自制。

1.3 试样制备

首先称取一定量烘干干燥的PES,EAA和PEG置于三口烧瓶中,再加入一定量的DMAc溶液,将三口烧瓶置于80℃的恒温油浴锅中进行搅拌8 h,形成质地均匀的半透明铸膜液,同时在80℃下静置脱泡2 h。然后将铸膜液倒在刮膜机的玻璃板上,刮出一层厚度约为400 nm的复合薄膜,刮完薄膜后迅速将玻璃板放置在温度为30℃的凝固浴水溶液中静置2 min得到PES/EAA复合膜,最后取出将得到的PES/EAA复合膜放置于去离子水中以去除有机溶剂。其中根据添加EAA质量分数的不同将EAA质量分数为0%,0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1%,1.2%的膜分别命名为E0,E0.2,E0.4,E0.6,E0.8,E1,E1.2。每隔24 h进行换水处理。

1.4 测试与表征

1.4.1 SEM测试

取复合薄膜的表面和截面,利用导电胶将其固定于样品台上,通过喷射装置进行均匀的喷金处理,最后将复合薄膜置于SEM的样品仓中进行复合膜的形貌结构观察。

1.4.2 孔径测试

取合适尺寸的复合膜样品,将其放置于孔径分析仪装置中,进行孔径测试。

1.4.3 FTIR分析

将干燥的复合膜样品置于样品台上,使样品分离层表面朝上压好,在4 000~500 cm⁻¹波数范围内测试该样品FTIR谱图。

1.4.4 水接触角测试

剪取一小片干燥的膜样品固定于载玻片上,用微量注射器将去离子水滴于样品表面,通过显微镜

头与相机获得液滴图像并测量得到水接触角。3次测量取平均值。

1.4.5 拉伸强度测试

将制备的PES/EAA复合膜利用制样器制备出1 mm×10 mm的样条,利用万能材料试验机按GB/T1040.3-2006测出膜的拉伸强度。

1.4.6 膜的通量及截留率测定

剪取一片膜样品密封置于膜性能测量装置中,将料液桶中加入蒸馏水,打开装置开关,使蒸馏水充满装置,缓慢加压至0.1 MPa使水透过量趋于稳定,用小烧杯收集透过液,记录透过液的收集时间 t 和该时间段内收集到的透过液体积 V ,并通过公式(1)计算膜样品的纯水通量 J 。

$$J = \frac{V}{S \cdot t} \quad (1)$$

式中: S 为膜样品的面积,单位 m^2 。

将蒸馏水换成1 g/L BSA溶液,用上述方法收集透过液,再采用国标法稀释后分别测量出收集到的原料液和透过液的吸光度,根据BSA溶液的标准曲线换算出原液浓度 C_0 和透过液的浓度 C_t ,并通过公式(2)计算膜样品的截留率 R 。

$$R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 膜的结构分析

图2为不同EAA含量的PES/EAA复合膜SEM截面结构图。从图2可以看出,在未添加EAA时,膜的孔径基本呈现长条的孔状结构;随着EAA的加入,破坏了膜的原始结构使得膜的长条状出现断层,改变了膜的原始长条的孔状结构。结合图3 PES/EAA复合膜的SEM表面结构图还可以看出,当EAA含量少时,EAA在膜中的分散较好,没有发生团聚现象,随着EAA含量的增大,可以在E1.2复合膜的SEM图中看到明显的团聚现象,这使得膜的性能下降,降低了膜的水通量。

图4为不同EAA含量的PES/EAA复合膜的孔径。从图4的E0膜可以看出PES膜的平均孔径在0.025 μm ,在添加EAA后,复合膜的孔径有明显提高,提高为1~5倍;在EAA含量逐步上升的条件下,EAA在膜中的分散性较好,使得膜的孔径均增大,但是在EAA的质量分数为1.2%时,膜的孔径反而下降,这是因为EAA添加量过多时产生了团聚现

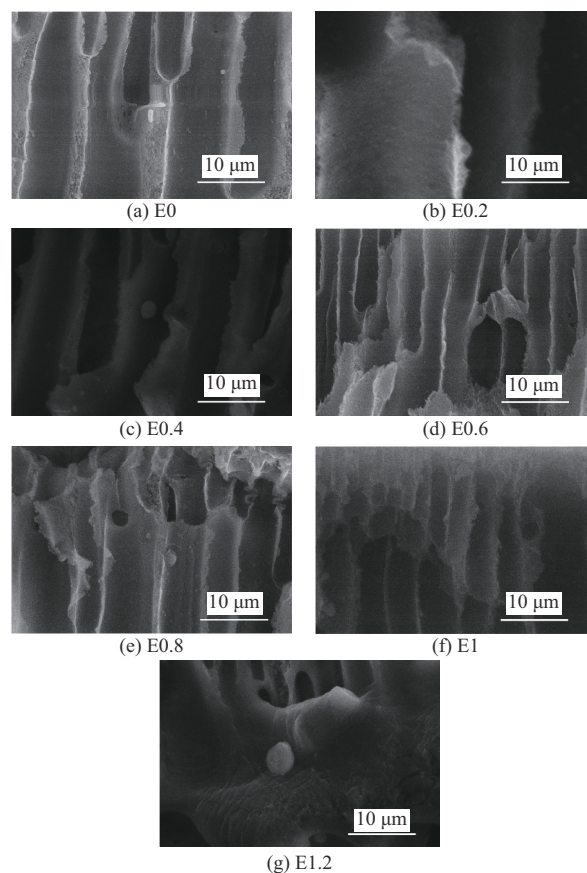


图2 不同EAA含量的PES/EAA复合膜SEM截面结构照片

Fig. 2 SEM cross section structural photos of PES/EAA composite membrane with different EAA contents

象,影响了EAA在膜中的分散性,导致成膜效果不好,减小了膜的孔径。这与SEM图中的形貌特征变化趋势一致。

2.2 FITR分析

E0膜和E0.8复合膜的FTIR图谱如图5所示。从图5可以看出,PES基膜和PES/EAA复合膜的谱峰基本相似,添加了EAA的复合膜未明显改变PES基膜特征峰的位置和形状,两者主要官能团^[24]均为C—H (1 576.63, 1 484.83, 123.24, 1 148.39, 718.14 cm^{-1})。和E0基膜相比,E0.8复合膜的表面官能团主要增加了C=O (1 780.31 cm^{-1})。这说明在添加了EAA后,由于PES/EAA复合膜中含羧基基团,使得复合膜的亲水性得到提高。

2.3 EAA含量对PES/EAA复合膜亲水性能影响

水接触角的大小可以有效反映复合膜材料的亲疏水性能,通常情况下材料的水接触角数值越小,亲水性能越优异。不同EAA含量的PES/EAA复合膜的水接触角如图6所示。根据图6的规律可以看出,起初在EAA含量的增加下,PES/EAA复合

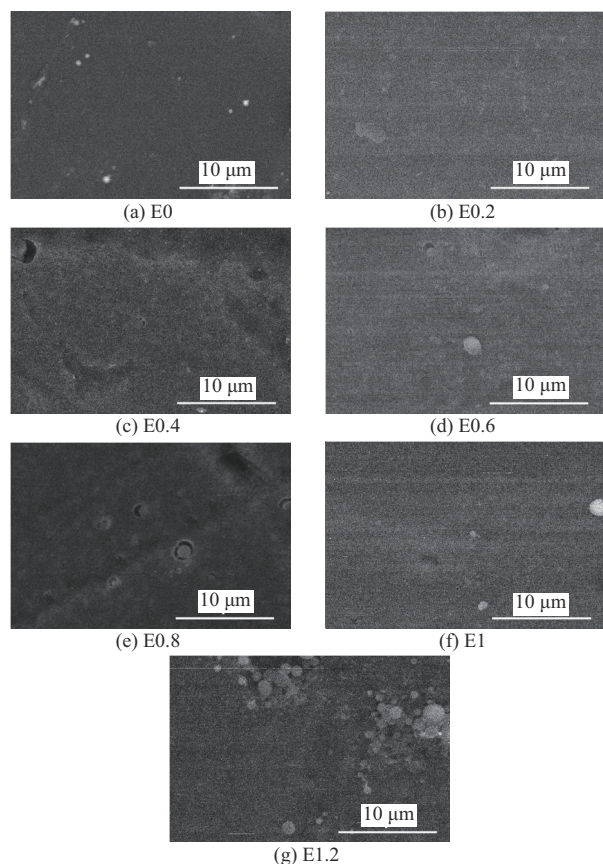


图3 不同EAA含量的PES/EAA复合膜SEM表面结构照片

Fig. 3 SEM surface structural photos of PES/EAA composite membrane with different EAA contents

膜的表面接触角逐步地减小,代表亲水性增加。在EAA质量分数为0.8%时,此时得到的PES/EAA复合膜的亲水效果最佳,接触角从基膜的 68.43° 降低至 51.81° 。这是由于随着EAA含量的增加,复合膜中羧基含量的提高,最终使得PES/EAA复合膜的亲水性提高。而当EAA质量分数大于1%时,PES/EAA膜的亲水性反而降低,这是因为EAA含量增加导致其在成膜过程中发生团聚,这与SEM图所得到的结果一致。

2.4 EAA含量对PES/EAA复合膜的通量影响

图7为不同EAA含量下PES/EAA复合膜的纯水通量。从图7可以得出,与E0膜相比,PES/EAA复合膜的纯水通量呈现先上升后下降的趋势。当EAA质量分数从0%增加到0.8%时,PES/EAA复合膜的纯水通量从 $8.42 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提升到了 $153.68 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,提升了将近18倍,这是由于EAA分散在PES/EAA复合膜的效果优异。但是当EAA质量分数大于1%时,PES/EAA复合膜的纯水通量反而降低,这是由于EAA含量的增加,使得EAA在PES/

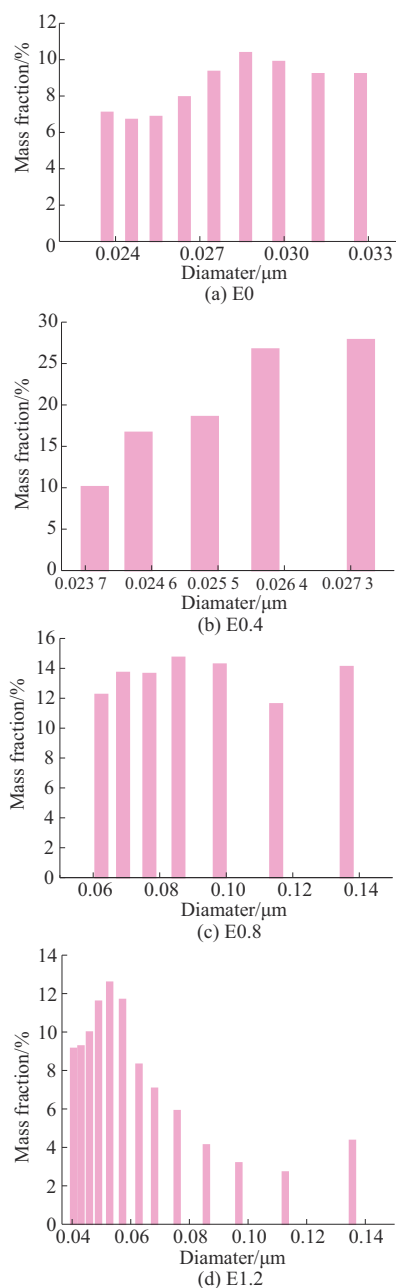


图4 不同EAA含量的PES/EAA复合膜的孔径

Fig. 4 Pore sizes of PES/EAA composite membranes with different

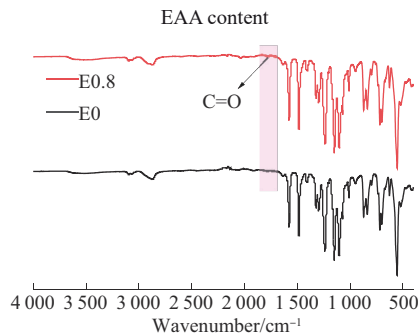


图5 E0膜与E0.8膜的FTIR图谱

Fig. 5 FTIR spectra of E0 and E0.8 membranes

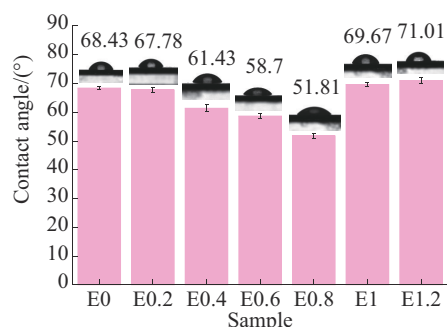


图6 不同EAA含量的PES/EAA复合膜的接触角

Fig. 6 Contact angles of the PES/EAA composite membranes with different EAA contents

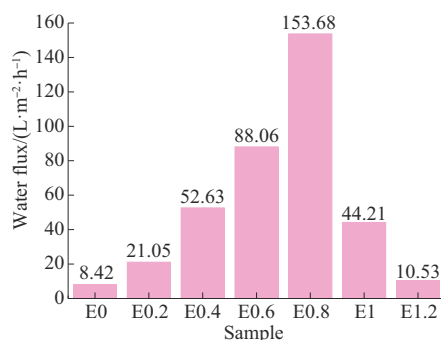


图7 不同EAA含量的PES/EAA复合膜的纯水通量

Fig. 7 Water flux of PES/EAA composite membranes with different EAA contents

EAA复合膜中发生团聚现象,堵塞了部分的膜孔,且随着EAA含量的增加,PES/EAA复合膜的孔径堵塞程度增强,因此复合膜的渗透性能下降。

2.5 EAA含量对PES/EAA复合膜截留率的影响

不同EAA含量下的PES/EAA复合膜对1 g/L BSA溶液的截留率如图8所示。由图8可以看出,与E0膜相比,在添加了EAA之后,PES/EAA复合膜对1 g/L BSA溶液的截留率明显增大,随着EAA含量的增加,当EAA质量分数为0.2%~0.8%时,此时PES/EAA复合膜对1 g/L BSA溶液的截留率都能稳

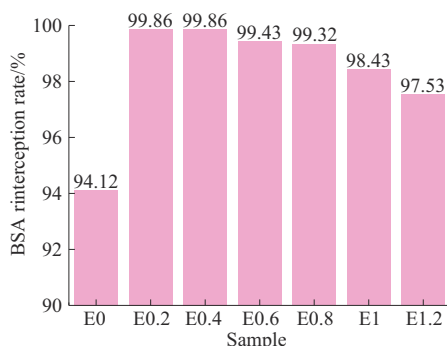


图8 不同EAA含量的PES/EAA复合膜的BSA截留率

Fig. 8 BSA interception rate of PES/EAA composite membranes with different EAA contents

定在99%以上,说明了添加少量EAA能够显著提升PES/EAA复合膜的截留性能;但在EAA含量过多时,PES/EAA复合膜的截留性能降低,这是因为EAA含量过多,其在膜中的分散性不好,破坏了膜的结构,使得PES/EAA复合膜的截留率降低。

2.6 EAA含量对PES/EAA复合膜拉伸强度影响

图9为不同EAA含量下的PES/EAA复合膜拉伸强度测试,从图9可以看出,原始的E0膜的拉伸强度为4.757 MPa,随着EAA含量的增加,EAA破坏了原始膜的结构,使得原本交联程度较好的结构发生了些许变化,从E0到E0.6膜的拉伸强度下降了46.9%,这是因为EAA的加入破坏了原本交联程度较好的原始结构。但随着EAA添加量的继续增多,由于EAA在PES复合膜的内部中发生团聚,增强了复合膜内部结构交联程度,因此复合膜的拉伸强度又逐渐增强。

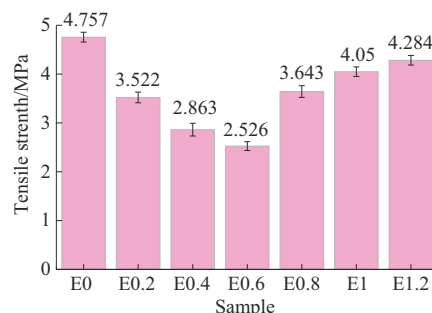


图9 不同EAA含量的PES/EAA复合膜的拉伸强度

Fig. 9 Tensile strength of PES/EAA composite membranes with different EAA contents

3 结论

(1)通过采用非溶剂诱导相分离法制备PES/EAA复合膜,制备的复合膜呈手指孔状结构,添加的EAA以小颗粒均匀地分散在膜的表面以及内部。

(2)EAA的添加使复合膜的结构发生变化;同时EAA中的羧基具有亲水性能,提高了复合膜的亲水性能。

(3)当EAA质量分数为0.8%时,制备得到的PES/EAA复合膜性能最佳。此时PES/EAA复合膜与纯PES基膜相比,水接触角由68.43°降低至51.81°,纯水通量由8.42 L/(m²·h)提高至153.68 L/(m²·h),对1 g/L BSA溶液的截留率由94.12%提高至99.32%。

参考文献

- [1] JIANG S, QIAN H, ZHANG P, et al. Facile membrane preparation strategy to reinforce permeability of polyethersulfone (PES) micro-ultrafiltration membrane for drinking water treatment[J]. Journal of

- Materials Research, 2023, 38(9):2 369–2 378.
- [2] GOWRIBOY N, KALAIVIZHI R, KALEEKAL N J, et al. Fabrication and characterization of polymer nanocomposites membrane (Cu-MOF@CA/PES) for water treatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6). DOI: 10.1016/j.jece.2022.108668.
- [3] OUALD F, ZINADINI S, ZINATIZADEH A A, et al. Development and investigation of high - flux antifouling NF PES membranes decorated by aniline oligomers and application for wastewater treatment[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2024, 35(1). DOI: 10.1002/pat.6234.
- [4] JIANG S, XIAO S, CHU H, et al. Intelligent mitigation of fouling by means of membrane vibration for algae separation: Dynamics model, comprehensive evaluation, and critical vibration frequency [J]. Water Research, 2020, 182. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115972.
- [5] ZIOUI D, TIGRINE Z, ABURIDEH H, et al. Membrane technology for water treatment applications[C]//Proceedings of the International Conference on Communication, Computing and Electronics Systems, Istanbul: International Journal of Chemical and Environmental Engineering, 2015:9–12.
- [6] YANG X, HUANG J, YANG F, et al. Metal-organophosphate biphasic interfacial coordination reaction synthesizing nanofiltration membranes with the ultrathin selective layer, excellent acid-resistance and antifouling performance[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 653. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120521.
- [7] ABDALLAH H, EL-GENDI A, KHEDR M, et al. Hydrophobic polyethersulfone porous membranes for membrane distillation[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2015, 9:84–93.
- [8] MOUSAVI M A, REZA MORTAHEB H, BAGHBAN S M. Hydrophobizing polyether sulfone membrane by sol-gel for water desalination using air gap membrane distillation[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, 60(1):47–59.
- [9] ZHANG C, WU H, FENG S, et al. Fluorination as a powerful tool for improving water/salt selectivity of hydrophilic polyethersulfone [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 687. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.122030.
- [10] RIAZI H, ARABI SHAMSABADI A, GRADY M C, et al. Method of moments applied to most-likely high-temperature free-radical polymerization reactions[J]. Processes, 2019, 7(10). DOI: 10.3390/pr7100656.
- [11] PETERS C D, LI D, MO Z, et al. Exploring the limitations of osmotically assisted reverse osmosis: Membrane fouling and the limiting flux[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(10):6 678–6 688.
- [12] SAEKI D, YONAMINE G, MATSUYAMA H. Effect of hydrophilic polymer modification of reverse osmosis membrane surfaces on organic adsorption and biofouling behavior[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 609. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125680.
- [13] DELRE C, HONG H, WENY M B, et al. Design principles for using amphiphilic polymers to create microporous water[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(36):19 982–19 988.
- [14] 肖锐. 基于单宁酸和羧甲基壳聚糖对聚醚砜超滤膜表面亲水改性的研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2022.
- XIAO Rui. Study on surface hydrophilic modification of polyethersulfone ultrafiltration membrane based on tannic acid and carboxymethyl chitosan[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2022. DOI: 10.27805/d.cnki.gccgy. 2022.000713.
- [15] 武晓, 姚勇, 张敏敏, 等. 纳米 TiO_2 /聚醚砜复合膜的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(2):58–61, 75.
- WU Xiao, YAO Yong, ZHANG Minmin, et al. Study on the preparation and property of nano- TiO_2 /PES composite membranes[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(2):58–61, 75.
- [16] 武晓, 邵会菊, 韦福建, 等. 壳聚糖交联苯乙炔马来酞酐/聚醚砜纳滤膜的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(6):19–22, 55.
- WU Xiao, SHAO Huiju, WEI Fujian, et al. Study on preparation and properties of chitosan crosslinked SMA/PES nanofiltration membranes[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(6):19–22, 55.
- [17] RAPHAEL B, SÉBASTIEN P. Hyperbranched polymers with high degrees of branching and low dispersity values: Pushing the limits of thiol-ene chemistry[J]. Macromolecules, 2016, 49(4): 1 296–1 304.
- [18] GARDI S, GIANNONE L, SARTI G, et al. Influence of initial season on PVC weathering[J]. Polymer Testing, 2023, 125. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2023.108123.
- [19] HEINS K, KIMM M, OLBRUECK L, et al. Long-term bonding and tensile strengths of carbon textile reinforced mortar[J]. Materials, 2020, 13(20). DOI: 10.3390/ma13204485.
- [20] SHAN B, CUI R, ZHANG S, et al. Synthesis and application of poly (vinylamine-co-acrylic acid) macromolecule dyes with high light fastness[J]. Textile Research Journal, 2020, 90(2):156–165.
- [21] LIU X, WW J, ZHANG S, et al. Amidoxime-functionalized hollow carbon spheres for efficient removal of uranium from wastewater[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(12):10 800–10 807.
- [22] WANG Y, LIN Z, LIU Q, et al. Ultra-high mechanical property and multi-layer porous structure of amidoximation ethylene-acrylic acid copolymer balls for efficient and selective uranium adsorption from radioactive wastewater[J]. Chemosphere, 2021, 280. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130722.
- [23] HASHEESH M, EL-KASHIF E F, MOHAMED A, et al. The effect of activated carbon nanoparticles (ACNPs) on characterization and mechanical properties of polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81:14 855–14 874.