

聚合物浓度及凝固浴条件对 PES/PMMA 共混超滤膜结构及性能的影响*

李 魁^{1,2}, 朱 奇^{1,2}, 洪昱斌³, 丁马太², 何旭敏¹, 蓝伟光^{2,3}

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005;

3. 三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022)

摘 要: 探究不同聚合物浓度、外凝固浴温度、内凝固浴组成对干-湿相转化法所制备的聚醚砜(PES)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混中空纤维超滤膜的结构和性能的影响。结果显示,PMMA 的加入可以弱化 PES 膜的疏水性,提高膜的综合性能;总固含量增大,膜通量下降,截留率、拉伸强度增加;外凝固浴温度上升,膜通量增大,截留率、拉伸强度降低;随着芯液中 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)含量增大,膜截面结构由对称双指状孔结构向单排指状孔结构转化,膜通量先减后增,截留率先升后降,拉伸强度呈增大趋势。

关键词: PES; PMMA; 亲水改性; 聚合物浓度; 凝固浴
中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A
DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2014.11.009

1 引言

聚醚砜(PES)耐热、耐碱、耐压力、耐腐蚀,机械性能优异,但因疏水性,作为膜材料存在膜阻力大、通量小、易污染的缺陷^[1]。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)化学稳定,价格低廉,疏水性弱于 PES(与其偶极-偶极作用及诱导偶极-偶极作用有关^[2]),但成膜脆性较大^[3]。PMMA 与 PES 部分相容^[4],具一定性能互补性,二者共混,可望提高共混超滤膜的综合性能。

中空纤维膜的制备受到很多制膜工艺参数的影响,铸膜液的聚合物浓度是主要影响因素。聚合物在溶液中的聚集密度随其浓度的增大而增大,并直接影响膜的结构和性能^[5]。凝胶条件也是重要的控制因素。凝胶过程是溶剂、添加剂从膜内向凝固浴扩散和凝胶介质从凝固浴向膜内扩散的双向扩散过程,也就是“造孔”过程,双向扩散的速度对膜的结构和性能有极大的影响^[6]。中空纤维膜的凝固条件包括内凝胶(芯液)和外凝胶两部分,内凝固液和外凝固液的条件包括浓度、温度和组成等等。

本文以 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,以干-湿法制备 PES/PMMA 共混超滤中空纤维膜,考察不同聚合物浓度和不同外凝固浴温度和内凝固浴组成对膜结构及性能的影响。

2 实验

2.1 实验材料和器材

聚醚砜(PES) 美国苏威; 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 三菱丽阳高分子材料(南通)有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30),CP、牛血清蛋白(BSA),BR、聚乙二醇-40000,CP,均为国药集团化学试剂有限公司; 吐温-20,甘油,均 CP,汕头市西陇化工厂有限公司; N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),CP,杜邦中国集团有限公司; 纳米 Al₂O₃,德国 Evonik Degussa 公司。

中空纤维膜纺丝设备,三达膜科技(厦门)有限公司; 通量测试仪(自制); 场发射扫描电子显微镜,LEO1530 德国 LEO 公司; HD021NS 电子单纱强力仪,南通宏大实验仪器有限公司; DSA100 接触角测量仪,德国克吕氏有限公司。

2.2 膜的制备

按配方,高分子材料溶于溶剂 DMAc,加入添加剂,搅匀,静置脱泡 12 h,转入料液罐中。采用浸没沉淀相转化结合干-湿法纺丝。在铸膜液由高压 N₂ 从喷丝头挤出的同时,由 DMAc 和水组成的芯液也在高位槽压力下通过转子流量计从喷丝头的中心空穴进入中空纤维的空腔。原丝离开喷丝头后,经过喷丝头和凝固浴槽之间的空气间隙,进入凝固浴槽,卷绕。膜丝先后经纯水浸泡 48 h、30% 甘油水溶液浸泡 24 h 后,晾干,测试膜性能。

2.3 膜的性能测试

2.3.1 接触角测试

在溶剂 DMAc 中添加聚合物总量相同、比例不同的 PES 和 PMMA,制备平板膜,然后以接触角测试仪测量各组膜的水接触角(θ)。每样测量 3 次,取其均值。

2.3.2 通量

将长约 50 cm 的膜丝装在自制水通量测试仪上,测定纯水在水压 0.10 MPa 时一定时间 t (h) 内的透过体积 V (L)。

用下式计算膜通量 J (L/(m²·h))

* 基金项目:福建省科技合作计划资助项目(2010I0012)

收到初稿日期:2013-10-24

收到修改稿日期:2014-02-27

通讯作者:何旭敏, E-mail: hejin@xmu.edu.cn, 蓝伟光

作者简介:李 魁 (1988-) 男,江西抚州人,在读硕士,师承蓝伟光教授,从事高分子膜材料研究。

$$J = \frac{V}{A_m t}$$

其中 A_m 为膜有效面积 μm^2 。

2.3.3 截留率

测定膜前、膜后牛蛋白的浓度 C_F 和 C_P (均为 mol/L)。用下式计算截留率 R (%)

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100\%$$

2.3.4 力学性能

室温下以 HD021NS 电子单纱强力仪测定长度为 9 cm 的试样在 20 mm/min 拉伸速率下的拉伸强度。每样测定 6 组数据,取其均值。

2.3.5 膜结构

选取膜丝,酒精浸泡,晾干,以液氮脆断,以 LEO1530 型扫描电子显微镜测试膜的微观结构。

3 结果与讨论

3.1 PES 膜的共混改性分析

接触角是膜表面性能的重要参数,用来表征膜的亲疏水性,表 1 为不同 PMMA 含量时, PES/PMMA 膜的表面接触角。由表 1 可见,随着 PMMA 含量增大,接触角减小,说明共混膜的疏水性有所减弱。

表 2 为铸膜液固含量同为 20% 时, PES 与 PMMA 组成比例不同时膜的性能。由表 2 可见, PMMA 的加入,共混膜的通量均有提高,截留率大幅增大,膜的综

合性能得以提高。但是在 PMMA 在聚合物中含量达到 40% ($m(\text{PES}): m(\text{PMMA}) = 6: 4$) 时,膜的力学性能出现大幅下降,因此,后续实验均选用固含量 20%, $m(\text{PES}): m(\text{PMMA}) = 8: 2$ 配比的实验方案。

表 1 不同 PMMA 比例时 PES 膜的接触角

Table 1 Effect of PMMA concentration on the contact angle of membranes

PMMA 含量/%	0	20	40	100
接触角 $\theta/(\circ)$	89.2 ± 0.3	82.2 ± 0.6	75.5 ± 0.7	58.4 ± 0.3

表 2 PES 膜及 PES/PMMA 共混膜性能

Table 2 The performance of PES membrane and PES/PMMA blend membrane

$m(\text{PES}):$ $m(\text{PMMA})$	通量 $/\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	截留率 /%	断裂强度 /MPa	断裂伸长率 /%
10: 0	153.6 ± 11.3	75.6 ± 1.3	3.2 ± 0.2	42.8 ± 3.4
8: 2	192.4 ± 13.2	94.7 ± 0.7	3.0 ± 0.1	42.4 ± 2.1
6: 4	237.6 ± 21.3	92.6 ± 0.2	2.1 ± 0.2	24.6 ± 5.3

3.2 聚合物浓度对 PES/PMMA 共混膜的影响

3.2.1 对膜形态的影响

图 1 为不同聚合物浓度时所制得 PES/PMMA 共混膜的横截面。可以看出,虽然均呈双层指状孔结构,但是固含量为 15%, 17% 时,都有贯通性的大孔,总固含量增大到 20%,膜外侧指状孔的孔径变小,排列也更加紧密。

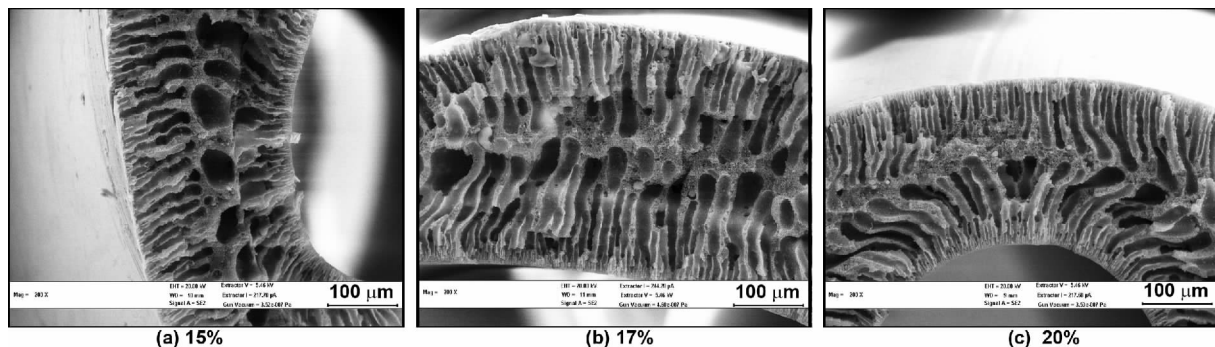


图 1 不同固含量 PES/PMMA 膜截面 ($\times 200$)

Fig 1 SEM images for the cross section of PES/PMMA membranes with different polymer concentration ($\times 200$)

3.2.2 对膜性能的影响

表 3 为聚合物浓度不同时共混膜的性能。

表 3 不同聚合物总浓度对 PES/PMMA 膜性能的影响
Table 3 Effect of polymer concentration on the performance of PES/PMMA membranes

总固含量 /%	通量 $/\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	截留率 /%	断裂强度 /MPa	断裂伸长率 /%
15	483.0 ± 28.4	85.6 ± 1.2	1.7 ± 0.2	31.9 ± 1.4
16	461.9 ± 19.2	91.4 ± 0.6	2.0 ± 0.1	37.3 ± 0.3
17	382.0 ± 15.5	92.0 ± 0.4	2.2 ± 0.1	39.7 ± 0.4
18	310.8 ± 11.4	93.7 ± 0.6	2.4 ± 0.2	39.2 ± 0.2
20	192.4 ± 13.2	94.7 ± 0.2	3.0 ± 0.2	42.4 ± 0.6

可见,聚合物浓度由 15% 增大到 20%,膜的通量下降,而截留率、断裂强度、断裂伸长率均上升。这是

因为,聚合物浓度增大,铸膜液粘度随之增加,凝胶过程的双扩散速度受到一定抑制;聚合物浓度增加还会增强铸膜液热力学稳定性。二者均使成膜速度下降,利于小孔径致密膜结构的形成^[7](与图 1 结果相符),从而导致上述结果。再者,聚合物浓度增加,聚合物缠结点密度增大,也利于断裂强度和伸长率的提高^[8]。

3.3 外凝固浴温度对 PES/PMMA 共混膜影响

3.3.1 对膜形态的影响

凝固浴温度 (coagulation bath temperature, CBT) 作为热力学和动力学因素,会极大地影响成膜时的相分离过程,从而影响膜的结构和性能^[9]。图 2 为不同外凝固浴温度时 PES/PMMA 共混膜的截面图。可见,浴温由 20 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 60 $^{\circ}\text{C}$,膜截面结构从双层指状孔结

构转变为单层指状孔加海绵状孔结构: 膜外侧由指状孔转变为疏松多孔的海绵状孔; 膜内侧的指状孔延长、尺寸变大, 排列更加疏松。

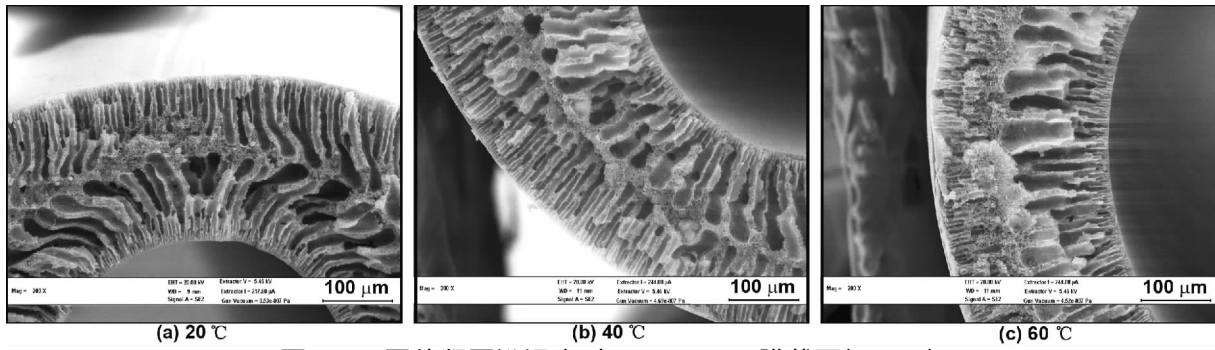


图 2 不同外凝固浴温度时 PES/PMMA 膜截面(×200)

Fig 2 SEM images for the cross section of PES/PMMA membranes with different CBT (×200)

3.3.2 对膜性能的影响

表 4 为内、外凝固浴均为反渗透(RO) 水, CBT 不同时所制得 PES/PMMA 共混膜的性能。可见, CBT 由 20 °C 升高到 60 °C, 共混膜的通量上升, 截留率、断裂强度、断裂伸长率均下降。

表 4 不同外凝固浴温度对 PES/PMMA 膜性能的影响
Table 4 Effect of CBT on the performance of PES/PMMA membranes

温度 / °C	通量 / L · h ⁻¹ · m ⁻²	截留率 / %	断裂强度 / MPa	断裂伸长率 / %
20	173.7 ± 6.3	94.7 ± 0.1	3.0 ± 0.2	42.4 ± 1.2
40	241.2 ± 9.2	93.8 ± 0.4	2.2 ± 0.4	25.9 ± 3.5
60	279.9 ± 8.6	91.6 ± 0.5	2.2 ± 0.3	22.5 ± 0.5

高的 CBT 主要是加速了双扩散过程, 使膜表皮层变薄且孔隙度增大^[10]; 高的 CBT 还使铸膜液的混溶性增强, 在相分离发生时, 高聚物富相中聚合物浓度下

降而贫相中聚合物浓度上升, 倾向于形成疏松的膜结构。因此, 高 CBT 所成的膜更加疏松、孔隙率更大, 使通量大幅增大, 断裂强度、断裂伸长率下降; 但是膜表面几乎不受影响, 仍较致密, 所以截留率仅略有下降。

3.4 内凝固浴溶剂含量对 PES/PMMA 共混膜影响

3.4.1 对膜形态的影响

芯液中溶剂质量分数的变化会直接影响铸膜液中溶剂和芯液中非溶剂水的交换速度。凝胶介质与溶剂间的化学位差是由浓度差造成的, 芯液中溶剂质量分数增加, 凝胶过程传质推动力降低, 芯液中非溶剂向膜内的扩散速度下降, 膜凝胶速度也随之下降, 膜的内表面变得疏松, 出现膜孔, 且内指状孔收缩变薄, 海绵层变得致密^[11]。

图 3 为芯液中 DMAc 含量不同时, PES/PMMA 共混膜的截面图。

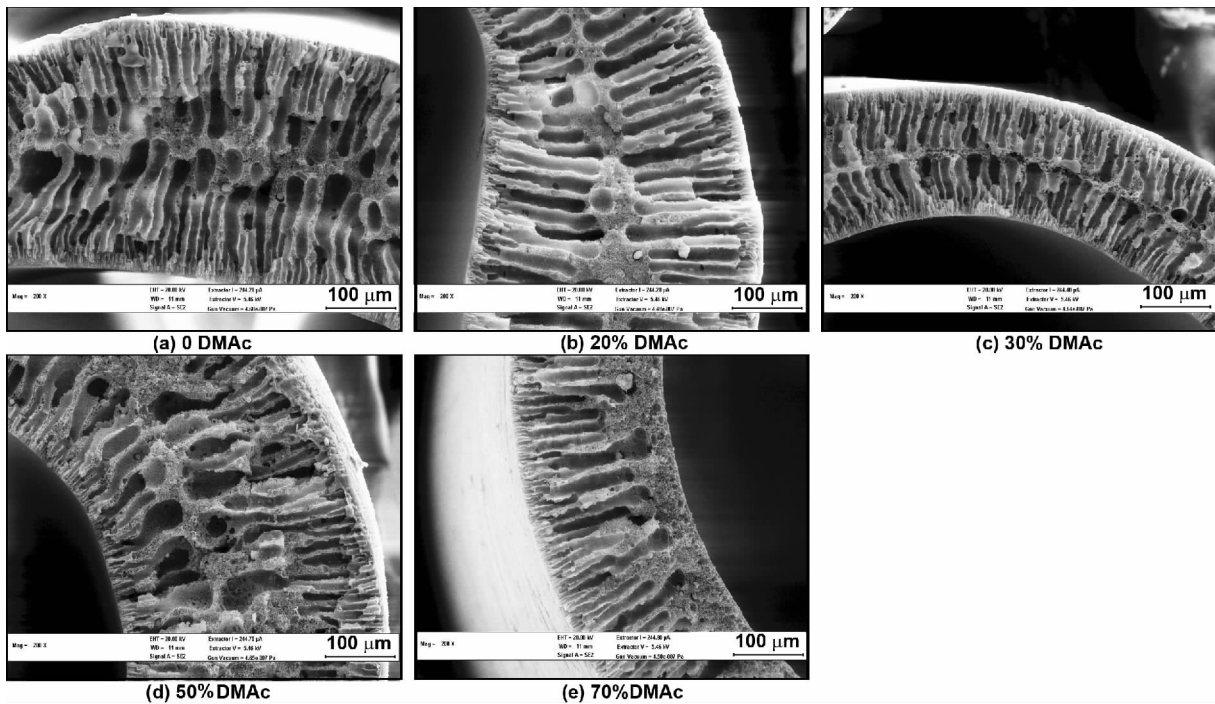


图 3 不同浓度 DMAc 作芯液时 PES/PMMA 膜截面(×200)

Fig 3 SEM images for the cross section of PES/PMMA membranes with different bore liquid concentration of DMAc(×200)

可见, DMAc 含量由 0 增到 20% 时, 双层指状孔排列变得紧密, 中间海绵层变厚, 且大孔隙消失, 膜通量下降; 当 DMAc 含量由 20% 增到 50% 时, 内指状孔变窄、变薄, 海绵层结构厚度增加, 且不断向膜的内侧靠拢, 膜的通量略有上升; 当 DMAc 含量增大到 70% 时, 内指状孔消失, 取而代之的是疏松多孔海绵状结构, 而膜外侧的指状孔排列疏松, 孔径增大, 通量增大。

图 4 为芯液中 DMAc 含量不同时, PES/PMMA 共混膜的内表面图。在以反渗透(RO)水为内凝固浴时,

膜内表面几乎致密无孔; 一旦在芯液中加入溶剂 DMAc 则成膜延迟, 且膜的内表面出现孔径不一的膜孔^[12], DMAc 含量增大, 孔径增大、孔数增多; 当 DMAc 含量到达 70% 时, 内表面孔转变为裂纹。这是因为芯液中过多的 DMAc 抑制了铸膜液中 DMAc 的溶出, 使其大量地停留在铸膜液/凝固浴的界面处, 阻碍了稠密内表层的形成, 出现膜孔; 且随着 DMAc 含量增大, 孔径增大^[13]。

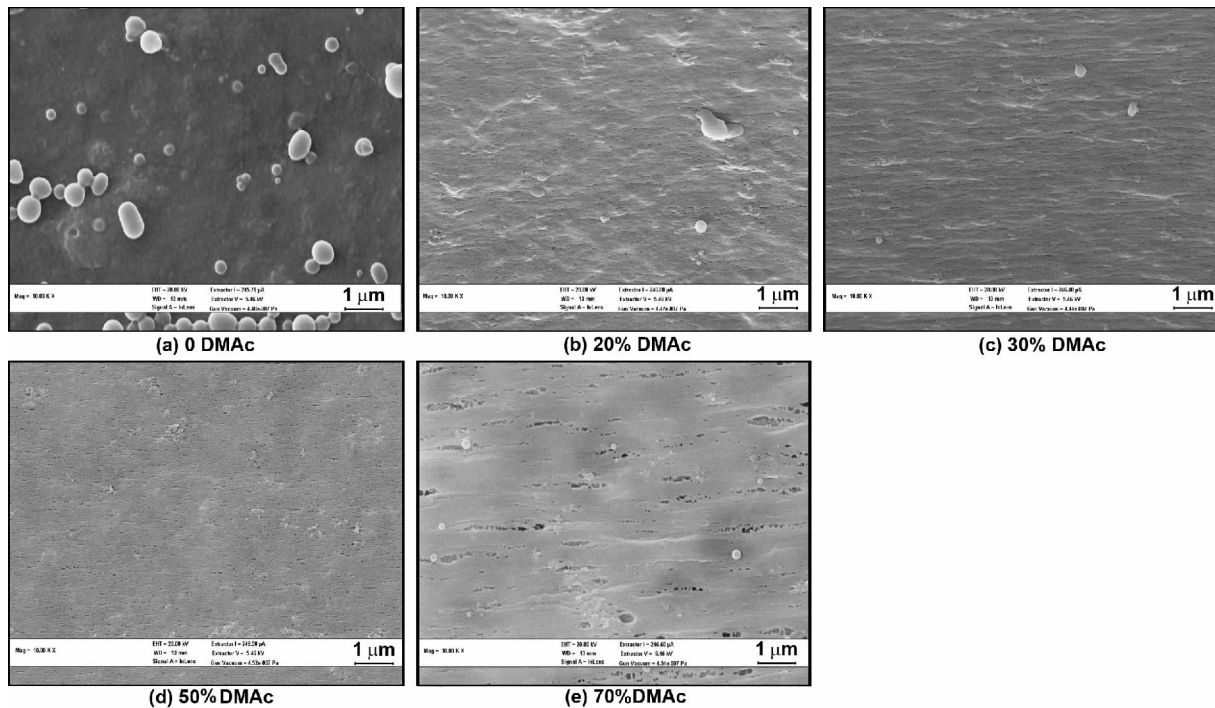


图 4 不同浓度 DMAc 作芯液时 PES/PMMA 膜内表面(×10 000)

Fig 4 SEM images for the inner surface of PES/PMMA membranes with different bore liquid concentration of DMAc (×10 000)

3.4.2 对膜性能的影响

表 5 为芯液中 DMAc 含量不同时, PES/PMMA 共混膜的性能。可见, 随着 DMAc 含量增大, 膜通量呈先降后升趋势; 截留率先略有上升然后大幅下降; 断裂强度和断裂伸长率均呈增长趋势。

表 5 不同浓度 DMAc 作芯液对 PES/PMMA 膜性能的影响

Table 5 Effect of bore liquid concentration on the performance of PES/PMMA membranes

DMAc 浓度 /%	通量 / $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	截留率 /%	断裂强度 /MPa	断裂伸长率 /%
0	394.4 ± 22.3	92.0 ± 0.1	2.1 ± 0.2	37.3 ± 2.1
10	324.6 ± 15.4	94.1 ± 0.1	2.3 ± 0.3	38.1 ± 1.4
20	308.9 ± 12.3	96.3 ± 0.4	2.3 ± 0.1	49.9 ± 4.1
30	333.3 ± 9.4	89.9 ± 0.8	2.3 ± 0.2	51.6 ± 5.4
40	334.6 ± 8.9	85.6 ± 0.2	2.7 ± 0.4	54.0 ± 1.4
50	339.0 ± 8.8	79.8 ± 0.6	2.8 ± 0.4	58.7 ± 0.6
70	388.9 ± 14.4	68.4 ± 1.2	2.9 ± 0.2	58.4 ± 0.4

由图 3 的分析可以解释膜通量随着芯液中 DMAc 含量变化的规律。随着 DMAc 含量增大, 膜的内表面

会出现孔径不一的膜孔甚至裂纹, 进而直接影响膜的截留率。DMAc 含量由 0 增大到 20% 时, 浓度还不高, 内表面膜孔少, 而膜结构因成膜速度下降变得更加致密, 因此膜截留会有一个小幅上升阶段; DMAc 含量一旦大于 30%, 内表面膜孔径增大、数量增多, 且膜表层越加疏松, 因而截留率逐渐下降。另外, DMAc 含量增大, 成膜速度下降, 膜的结构更加致密, 因此膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈增加趋势。

4 结论

考察了聚合物浓度、凝固浴条件对 PES/PMMA 共混中空纤维超滤膜结构及性能的影响, 结论如下:

(1) 在 PES 铸膜液中加入 PMMA, 接触角下降, 膜的疏水性有所弱化, 通量增大, 截留率升高, 但拉伸强度略有下降。

(2) 铸膜液中两种聚合物的比例不变、总浓度由 15% 增大到 20%, 膜通量下降, 截留率、断裂强度、断裂伸长率增加。

(3) 外凝固浴温度由 20 °C 升高到 60 °C, 共混膜

的通量上升,而截留率、断裂强度、断裂伸长率下降。

(4) 内凝固浴中 DMAc 含量由 0% 增大到 70% ,膜截面由对称的双层指状孔结构过渡到单层指状孔和海绵状孔结构,且膜的内表面出现孔径不一的膜孔或者裂纹;膜通量先减后增,截留率反之,断裂强度和断裂伸长率增大。

参考文献:

- [1] Zhao Changsheng, Xue Jimin, Ran Fen, et al. Modification of polyethersulfone membranes—a review of methods [J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58: 76-150.
- [2] Ochoa N A, Masuelli M. Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 226: 203-211.
- [3] Xu Jingjing, Wang Jun. The preparation of PVC/PVDF/PMMA blend membrane [J]. *Membrane Science and Technology*, 2011, 31(4): 1-5.
- [4] Clara M, Gbmez Juan E, Figueruelo, et al. Evaluation of thermodynamic parameters for blends of polyethersulfone and poly(methylmethacrylate) or polystyrene in dimethyl formamide [J]. *Polymer*, 1998, 39(17): 4023-4032.
- [5] Zhou Jinsheng, Chen Guanwen. Investigate of influence factors in preparation of CA/CTA blend asymmetric nanofiltration membrane [J]. *Membrane Science and Technology*, 1999, 19(2): 22-26.
- [6] Wang Zheng, Dai Haiping, et al. Development of high intercept ability hollow fiber ultrafiltration membrane [J]. *Water Purification Technology*, 2000, 18(2): 6-9.
- [7] Pereira C C, Nobrega R, Borges C P. Membrane formation with presence of lewis acid-base complexes in polymer solution [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83: 2022-2034.
- [8] Li Hao, Chen Jianbo, Liu Zhanhong, et al. Investigate of PVDF/PVC/PMMA blend hollow fiber membrane with orthogonal method [J]. *Membrane Science and Technology*, 2007, 27(6): 32-36.
- [9] Amirilargani M, Saljoughi E, Mohammadi T, et al. Effects of coagulation bath temperature and polyvinylpyrrolidone content on flat sheet asymmetric polyethersulfone membranes [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2010, 885-893.
- [10] Peng Jinming, Su Yanlei, Chen Wenjuan, et al. Effects of coagulation bath temperature on the separation performance and antifouling property of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49: 4858-4864.
- [11] Gao Chunmei, Mei Yanbin, Xu Danli. Effect of gel conditions on the performance of PVDF/PVC ultrafiltration membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2008, 28(2): 38-42.
- [12] Chen Guie, Li Jingfeng, et al. Preparation of micro-porous polyethersulphone hollow fibre membranes using non-solvent vapour-induced phase separation [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2010, 19(11): 863-873.
- [13] Rahbari-sisakht M, Ismail A F. Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO₂ absorption [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 88: 99-106.

Effect of polymer concentration and coagulation bath on the performance of PES/PMMA ultrafiltration membranes

LI Kui^{1,2}, ZHU Qi^{1,2}, HONG Yu-bin³, DING Ma-tai²,
HE Xu-min¹, LAN Wei-guang^{2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co. Ltd., Xiamen 361022, China)

Abstract: The effect of polymer concentration, coagulation bath temperature and bore liquid concentration on the performance of PES/PMMA blend hollow-fiber membranes, which were fabricated by phase inversion process were investigated. The addition of PMMA could improve hydrophilicity and overall performance of PES membrane. The results demonstrated that the pure water flux decreased gradually when the polymer concentration increased from 15% to 20%. However, the rejection and tensile strength increased. With the increase of coagulation bath temperature from 20 to 60 °C, the pure water flux gradually increased, whereas both the rejection and tensile strength gradually decreased. In addition, with the increase of DMAc content in bore liquid, double finger-shaped voids on the cross-section of PES/PMMA hollow fiber membranes gradually transformed to a single row of finger voids. Meanwhile, the pure water flux first decreased and then increased. On the contrary, rejection decreased after slightly increasing, but tensile strength increased gradually.

Key words: PES; PMMA; hydrophilic modification; polymer concentration; coagulation bath