

文章编号: 1007-8924(2005)03-0005-05

聚砜/聚醚类高聚物共混相容性及超滤膜的研究

柯林楠 吴光夏* 续曙光

(中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘 要: 研究了由聚砜(PSf)和自制的聚醚类高聚物制备的共混超滤膜的组分相容性、性能及膜结构. 利用差示扫描量热仪(DSC)测定了纯 PSf、纯聚醚类高聚物以及不同 PSf/聚醚类高聚物共混配比制得的超滤膜的玻璃化转变温度(T_g). 实验结果表明, PSf 与聚醚类高聚物组分在整个配比范围内完全相容. 所测定的共混膜的 T_g 与利用 Fox 方程得出的理论计算值相一致. PSf/聚醚类高聚物共混膜的水通量要高于纯 PSf 和纯聚醚类高聚物且截留率几乎没有变化. 通过扫描电子显微镜(SEM)观察了膜的形态并对膜的超滤性能进行了解释.

关键词: 超滤; 聚砜; 相容共混膜; 膜性能; 膜结构

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A

与接枝或嵌段共聚等化学改性方法相比, 共混是一种对膜材料改性、扩大膜材料品种简单易行的方法^[1]. 迄今为止, 许多国内外研究者对利用共混法制膜进行了研究^[2-6]. 聚合物中加入其它性能良好而且热力学上又能与之相容的高聚物可以对膜的性能进行改进^[2]. 高聚物之间的相互作用力不仅影响共聚物的性能, 还影响它们的结构. 不相容的高分子共混物由于相与相之间缺少必要的粘接力导致其力学性能差, 应用受到限制. 目前大量的工作都集中在寻找相容的共混体系或者通过有效的手段改善不相容高分子的相容性^[2, 3].

PSf 以其优异的化学稳定性、机械稳定性以及耐热性, 被广泛用于制备超滤膜以及反渗透膜的支撑材料. 但由于 PSf 膜的疏水性, 膜材料本身易与料液中疏水性物质, 比如蛋白质通过疏水键产生的非特异性结合吸附于膜表面, 导致严重的膜污染, 最终损害膜性能. 另外, 疏水膜水不易润湿的性质需要相对高的压力梯度使水通过膜孔^[3]. 因此, 人们考虑在疏水膜中增加亲水性物质来改善膜性能. 本研究合成了一种聚醚类高聚物(文中简称“A”), 它是一种亲水性的高聚物, 其机械稳定性、化学稳定性可以满足超滤膜、反渗透膜的需要. 本研究将 PSf 和高聚物 A 共混, 试图提

高 PSf 的亲水性, 考察了在共混体系中调节 PSf 和高聚物 A 两种高聚物的相对比例, 相容性变化情况, 膜性能作用规律以及相容性对共混超滤膜结构、性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

聚砜(PSf): 大连聚砜塑料有限公司.

聚醚类高聚物: 本实验室自制.

二甲基乙酰胺(DMAc): CP, 上海向阳化工厂.

牛胰蛋白: Sigma 化学公司.

1.2 实验仪器

差示扫描量热仪(DSC): 美国 Perkin Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪.

752 型紫外分光光度仪: 上海精密科学仪器公司.

扫描电子显微镜: JEOL JSM-6301F.

接触角仪: KYOWA KAIMENKA GAGU 公司.

1.3 膜的制备

在强力搅拌下, 将 PSf 和 A 以一定比例溶于 DMAc. 铸膜液中高聚物质量分数维持在 17%, 不断搅拌, 放置在 55 °C 大约一周直至溶解成均一、稳定、透明的铸膜液. 经过脱泡、熟化, 在玻璃板上流延, 刮匀, 快速投入凝固浴成膜, 膜片在蒸馏水浸泡 48 h

收稿日期: 2003-12-02; 修改稿收到日期: 2004-03-29

基金项目: 北京自然科学基金资助项目(2021002); 科技部重大基础研究专项(2003CCA02500)

作者简介: 柯林楠(1977-), 女, 北京市人, 硕士, 从事共混超滤膜研究. * 通讯联系人

以上, 将其中的溶剂除尽. 共混膜组成如表 1 所列.

表 1 各种 PSf/A 共混超滤膜样品高聚物的组成

Tab. 1 The compositions of PSf/A blend membranes

膜号	高聚物质量分数为 17 %	
	PSf 质量分数/%	A 质量分数/%
1	0	100
2	20	80
3	40	60
4	60	40
5	70	30
6	80	20
7	100	0

1.4 超滤实验

1.4.1 水通量的测定

在杯式超滤器上测定水通量, 测定压力为 0.1 MPa. 水通量按下式计算:

$$\text{水通量} = \frac{\text{透过体积}}{\text{有效膜面积} \times \text{时间}} (\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (1)$$

1.4.2 截留率(R)的测定

将牛胰蛋白配成质量分数为 0.05 % 的水溶液, 室温、0.1 MPa 的压力下, 在杯式超滤器中进行超滤, 膜的截留率按下式计算:

$$R = \left[1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_p 和 C_f 代表牛胰蛋白水溶液在透过液、原液中的浓度, 由紫外分光光度计测定 ($\lambda = 280 \text{ nm}$).

1.5 PSf 与 A 相容性的考察

纯 PSf、纯 A 及共混膜于真空度为 0.1 MPa、60 °C 恒温真空干燥箱中烘至恒重. 用 DSC 测定膜的玻璃化转变温度 T_g , 扫描速率为 20 °C/min. 第一次扫描从 50 °C 到 300 °C. 样品迅速冷却后进行第二次扫描. T_g 取第二次扫描的结果.

1.6 膜结构的测定

膜表面及截面使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察. 待测膜经脱水处理后投入液氮中冷冻, 然后将冷冻样品折断经镀金处理后观察膜截面形态.

1.7 接触角测定

膜的亲水性用水与膜表面的接触角 θ 评价, 接触角仪测定 θ . 表面能 ω_A 由下式计算⁷¹:

$$\omega_A = \gamma_w \cdot (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

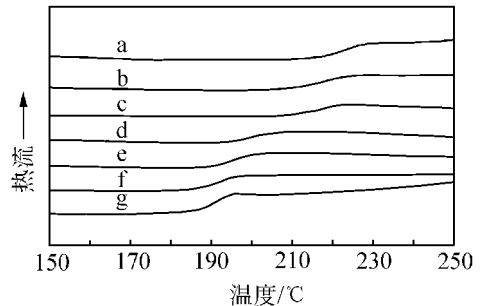
式中, γ_w 为水表面张力, $\gamma_w = 7.28 \times 10^{-2} \text{ N/m}$.

2 实验结果与讨论

2.1 聚合物共混物的相容性

共混物的相容性及其混合程度可以用组分的玻

璃化转变温度及其位置进行判断⁷¹. 当共混物出现两个 T_g 且其位置出现在两种纯聚合物组分各自的 T_g 时, 这两种聚合物不相容; 当共混物出现两个 T_g 且有内移现象, 则这两种聚合物部分相容; 而当共混物出现一个 T_g 温度且其位置介于两种纯聚合物的玻璃化温度之间, 则这两种聚合物完全相容. 共混物的相容性及其 T_g 温度位置也可以用描述相容体系的 T_g 与组成关系的 Fox 方程判定. 图 1 显示为不同配比的 PSf/A 共混物的 DSC 曲线. 由图 1 可见, 共混物只有一个玻璃化转变温度 T_g , 其值介于纯 PSf 的 $T_g(190.7 \text{ °C})$ 和纯 A 的 $T_g(222.2 \text{ °C})$ 之间, 因此由实验结果可知, 组成共混膜的 PSf 和 A 是完全相容的.



a. 纯 A; b. $w(\text{PSf} + \text{A}) = 0.2$; c. $w(\text{PSf}) : w(\text{PSf} + \text{A}) = 0.4$;
d. $w(\text{PSf}) : w(\text{PSf} + \text{A}) = 0.6$; e. $w(\text{PSf}) : w(\text{PSf} + \text{A}) = 0.7$;
f. $w(\text{PSf}) : w(\text{PSf} + \text{A}) = 0.8$; g. 纯 PSf

图 1 纯 PSf、纯 A 及 PSf/A 共混物 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of pure PSf, pure A and PSf/A

Fox 经验方程如下所示⁶¹:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{\text{PSf}}}{T_{g, \text{PSf}}} + \frac{w_{\text{A}}}{T_{g, \text{A}}} \quad (4)$$

$w(\text{PSf})$, $w(\text{A})$ 和 $T_{g, \text{PSf}}$, $T_{g, \text{A}}$ 分别为 PSf 和 A 的质量分数及玻璃化转变温度 (绝对温度). 由表 2 可见, T_g 的理论估算值与实验测定值相一致. 再次证明, 组成共混膜的 PSf 和 A 以任何比例混合都是相容的.

表 2 各种 PSf/A 共混超滤膜样品的玻璃化转变温度

Tab. 2 The glass transition temperatures of PSf/A blend membranes

膜号	聚合物组成 $w(\text{PSf})/\%$	T_g/K (实验值)	T_g/K (Fox 方程计算)
1	0	495.2	495.2
2	20	466.8	469.7
3	40	484.2	482.1
4	60	474.5	475.8
5	70	471.1	472.7
6	80	466.8	469.7
7	100	463.7	463.7

2.2 PSf 与 A 的组成比例对膜性能影响

分别测定了纯 PSf、纯 A 和共混膜的水通量及截留率, 结果见图 2。共混膜的水通量要高于纯 PSf、纯 A 所制得的膜。随着共混物中 A 含量的增加, 水通量增加, 当 PSf 在共混膜中的含量大约在 60% 时, 水通量达到最大值, 然后逐渐下降。与纯 PSf、纯 A 膜相比, 共混膜对牛胰蛋白水溶液的截留率几乎没有变化。

2.3 膜的结构

纯 PSf 膜、纯 A 膜及 PSf 与 A 组成为 60:40 共混膜的横截面、表面电镜照片如图 3 所示。无论纯

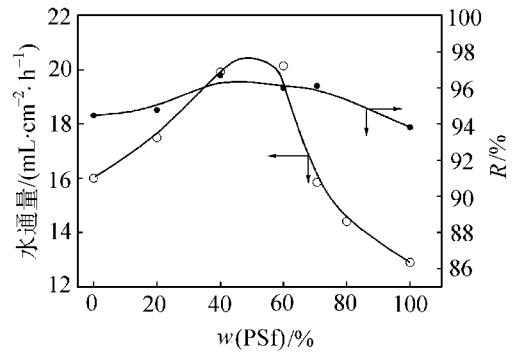
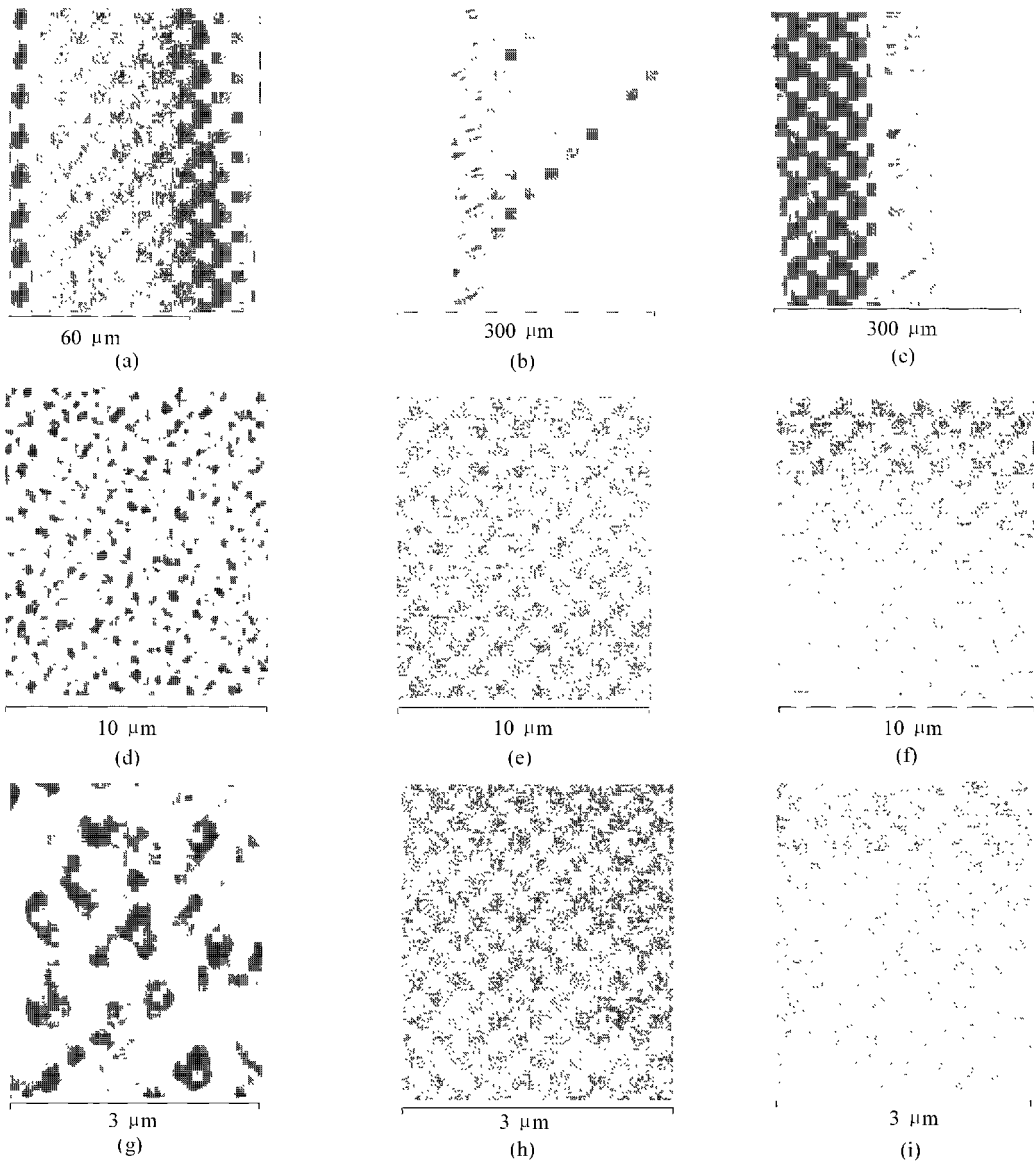


图 2 PSf 与 A 不同组成比例对膜水通量及截留率的影响

Fig. 2 Effects of different ratios of PSf to A on water flux and rejection rate



(a) 纯 A 膜截面; (b) 纯 PSf 膜截面; (c) 共混膜截面; (d) 纯 A 膜表面; (e) 纯 PSf 膜表面; (f) 共混膜表面; (g) 纯膜表面; (h) 纯 PSf 膜表面; (i) 共混膜表面

图 3 纯 A 膜、纯 PSf 膜、及 PSf 与 A 组成为 60:40 的共混膜的横截面及表面电镜照片

Fig. 3 SEM photographs of pure A, pure PSf and PSf/A blend membrane(60:40)

PSf 膜、纯 A 膜还是这种共混膜均呈现不对称性。A 膜呈典型的海绵状孔结构, 见图 3(a), 尽管 A 为亲水性高聚物, 但是实际水通量并没有预期的高, 正是因为膜内部致密的孔结构存在, 增大了水通过的阻力。PSf 膜与共混膜的横截面结构相似, 见图 3(b, c), 膜内部支撑层均为指状结构。所不同的是, PSf 膜指状孔较短, 没有贯穿整个横截面。共混膜内由于两种高聚物的协同作用, 膜皮层变厚, 孔与孔之间有明显的海绵状结构, 指状孔较大且延伸到膜底面, 从皮层到底面的延伸过程中孔径逐渐增大, 因此水通量增大。在我们研究的体系中, 膜内部结构对水通量的影响大于膜表面亲水性的影响。图 3(d, e, f) 为 A 膜、PSf 膜及共混膜表面的电镜照片。在图 3(f) 中, 没有观察到 PSf 相和 A 相的分离结构, 表明两种聚合物彼此相容。在放大到 20 000 倍时观察, 见图 3(h, i), 共混膜与 PSf 膜表面光滑, 共混膜孔小于 PSf 膜。相容的高聚物 PSf 与 A 分子间相互作用力加强, 两种高分子链之间相互缠绕交织, 形成网状结构, 网状结构中网络孔的增多提高了水通量及对牛胰蛋白水溶液的截留率。由图 3(d, g) 可以观察到纯 A 膜表面有孔的存在, 其大小要大于纯 PSf 膜和 PSf/A 共混膜, 但由于纯 A 膜内部致密的结构, 使得它对牛胰蛋白水溶液的截留率还是较高的。

2.4 膜的亲水性

通过测定水与膜表面的接触角可以表征膜的亲水性。 ω_A 可以指示膜的亲水状况^[8]。一般来说, θ 越小, ω_A 越大, 亲水性也就越强。

图 4 显示随着共聚物中 PSf 与 A 比例不同, 共混膜的亲水性发生变化。纯 PSf 是疏水性高聚物, 因

此 ω_A 最低。共混膜中 A 相对含量增多, 膜表面 θ 减小, ω_A 增大。共混膜的亲水性高于纯 PSf 膜, 添加 A 增加了共混膜的亲水性。

3 结论

由实验结果表明 PSf 与 A 以任意配比进行混合都是相容的。纯高聚物 A 呈现典型的海绵状孔结构; 纯 PSf 膜与 PSf/A 共混膜支撑层均为指状结构, 但 PSf 膜指状孔没有贯穿整个截面, 而共混膜的指状孔延伸到膜底面, 且膜皮层较厚, 孔与孔之间有明显的海绵状结构, 呈现两种纯高聚物孔结构的特点; 共混膜的水通量均高于纯 PSf、纯高聚物 A 膜, 但这三种膜均形成表层致密的膜孔结构, 因此截留率几乎没有变化。共混体系中亲水性高聚物 A 的加入使得共混膜的亲水性高于纯 PSf 膜, 对解决疏水性 PSf 膜易污染的问题有所帮助。根据膜性能、机械强度、化学性能等因素考虑, PSf/A 共混膜有很好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Anthony R C. Ultrafiltration membranes and application [M]. New York: New York Plenum Press, 1980. 89.
- [2] Carsten Blickø, Peinemann K V, Nunes S P. Ultrafiltration membrane from poly(ether sulfoneamide)/ poly(ether imide) blends [J]. J Membr Sci, 1993, 79: 83-91.
- [3] Yoo J E, Kim J H, Kim Y, et al. Novel ultrafiltration membranes prepared from the new miscible blends of poly-sulfone with poly(1-vinylpyrrolidone-co-styrene) copolymer [J]. J Membr Sci, 2003, 216: 95-106.
- [4] 孙滴青, 钱英, 刘淑秀, 等. 聚偏氟乙烯/磺化聚砜共混相容性及超滤膜研究 [J]. 膜科学与技术, 2001, 21(2): 1-5.
- [5] 于志辉, 钱英, 付丽, 等. 聚偏氟乙烯、聚丙烯腈共混超滤膜研究 [J]. 膜科学与技术, 2000, 20(5): 10-15.
- [6] Chung T S, Xu Z L. Asymmetric hollow fiber membranes prepared from miscible polybenzimidazole and polyetherimide blends [J]. J Membr Sci, 1998, 147: 35-47.
- [7] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性原理及工艺 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1984. 53.
- [8] Palacio L, Calvo J I. Contact angle and external protein adsorption onto UF membranes [J]. J Membr Sci, 1999, 152: 189-201.

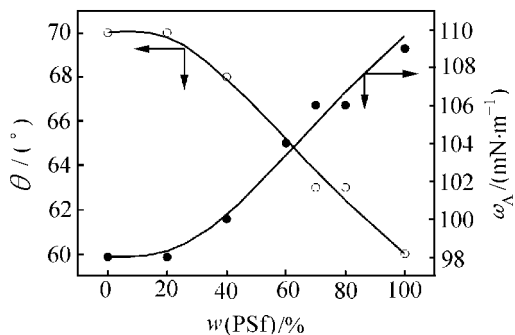


图 4 PSf 与 A 不同组成比例对接触角的影响

Fig. 4 Effects of different ratios of A to PSf on contact angles

Study on polysulfone and polyether blend ultrafiltration membrane

KE Linnan, WU Guangxia, XU Shuguang

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
Beijing 100085, China)

Abstract: Miscibility, performance and morphology of polysulfone (PSf)/polyether blend membranes prepared by our lab were studied. The T_g values of pure PSf, pure polyether and the PSf/polyether blend membranes were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). It shows that PSf and polyether formed miscible blends at different ratios of PSf and polyether. The T_g values of PSf/polyether blend membranes follow the theoretical prediction from the Fox equation. The water flux of the membranes prepared from PSf/polyether blends exhibited higher water flux than the membrane prepared from pure polymer PSf or polyether without any change in solute rejection. The morphology of the membranes was studied by scanning electron microscopy (SEM) to rationalize the observed membrane performance.

Key words: ultrafiltration; polysulfone; miscible blend membranes; membrane performance; morphology

(上接第 4 页)

J 1999 (3): 61—69.

实验研究 D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001. 38—40.

[6] 张立秋. 膜生物反应器在生活污水处理和回收再用中的

A model of removing organic substrate for submerged membrane bioreactor and its application

ZHANG Liqui^{1,2}, FENG Li¹, LÜ Bingnan¹, ZHANG Xiaofei¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin University of Technology, Harbin 150090, China;
2. Institute of Engineering Mechanics, China Seismological Bureau, Harbin 150001, China)

Abstract: A ROM model, a kinetics model of organic substrate removal for submerged membrane bioreactor was established on the basis of material balance. According to the model, the organic substrate removal rate is determined not only by the organic substrate concentrations of influent and effluent and hydraulic retention time (HRT), but also the organic substrate concentration removed by membrane modules and sludge retention time (SRT). Meanwhile, SRT and the maximum mixed liquor volatile suspended solids (MLVSS) value without discharging sludge can be determined as well as the concentration of MLVSS can be predicted in the reactor. Brewery wastewater was chosen and examined to verify the model and the results showed that the experimental data were coincident with the calculating data.

Key words: submerged membrane bioreactor; kinetics model of removing organics; sludge retention time; mixed liquor volatile suspended solid; brewage wastewater