

PEG 浓度及温度对聚砜铸膜液流变学和热力学性质的影响

郑庆柱¹, 田 侠¹, 王 鹏²

1. 青岛农业大学资源与环境学院, 山东青岛 266109

2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院绿色化学与技术研究中心, 哈尔滨 150090

摘要 以 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为混合溶剂,以聚乙二醇(PEG)为添加剂制备聚砜(PSF)铸膜液,采用旋转流变仪测定 PSF 铸膜液黏度,采用浊点滴定法绘制浊点相图,定量研究了温度和 PEG 浓度对聚砜铸膜液流变学和热力学性质的影响。在剪切速率 $0\sim 100\text{ s}^{-1}$ 范围内,对铸膜液剪切速率和剪切应力的检测值进行拟合,得知聚砜铸膜液为牛顿流体,进而求出聚砜铸膜液的黏度值。结果表明,聚砜铸膜液黏度随 PEG 浓度的增大而增大,随温度的升高而减小。PEG 减弱了铸膜液对非溶剂的容纳能力,加速铸膜液的液-液相分离;温度升高可增大铸膜液对非溶剂的容纳能力,减缓铸膜液的液-液相分离。

关键词 聚砜铸膜液; 温度; 聚乙二醇浓度; 流变学性质; 热力学性质

中图分类号 O631.2

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)18-0071-04

Effects of PEG Concentration and Temperature on the Rheological and Thermodynamic Properties of PSF Casting Solution

ZHENG Qingzhu¹, TIAN Xia¹, WANG Peng²

1. Department of Resource and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, Shandong Province, China

2. Research Center for Green Chemistry and Technology, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

Abstract In this paper, N,N-dimethylacetamide (DMAc) and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) were used as the mixed solvent, and poly(ethylene glycol) (PEG) was used as the additive in the polysulfone (PSF) casting solution. The blending ratio of DMAc to NMP was 8:2 in the mixed solvent. The effects of temperature and PEG concentration on the rheological and thermodynamic properties of the PSF casting solution were studied quantitatively based on the casting-solution viscosity measurement by Rotational Rheometer and the cloud-point phase diagram obtained by Cloud-point

Titration. It is found that the PSF solution with PEG additive is Newtonian fluid in the examination scope (shear rate from 0 to 100 s^{-1}). The viscosity of the PSF casting solution was obtained via linear regression between shear rate and shear stress. The viscosity of PSF casting solution increases with the increase of the PEG concentration and with the decrease of the temperature. PEG reduces the miscibility of the PSF solution with non-solvent, leading to thermodynamic enhancement for phase inversion, but temperature increase can increase the miscibility of the PSF solution with non-solvent, therefore, it can decelerate the phase inversion of the PSF casting solution.

Keywords polysulfone casting solution; temperature; PEG concentration; rheological properties; thermodynamic properties

0 引言

聚砜(PSF)具有优良的化学稳定性、机械稳定性和耐热性等特点^[1],是制备超滤膜常用的高分子材料之一。为了得到具有良好渗透性与截留率的 PSF 超滤膜,在铸膜液中添加适当的高分子添加剂是一种简便而有效的方法,较为常用的高分子添加剂是聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙二醇(PEG)^[1-4]。高分子添加剂的引入改变了铸膜液的性质,影响了成膜过程动力学,进而决定了超滤膜的微观结构与性能。此外,超滤膜的制备条件,特别是温度对铸膜液性质、超滤膜微观结构及性能也有显著的影响。因此,深入研究添加剂浓度及制膜温

收稿日期: 2009-06-17

作者简介: 郑庆柱,讲师,研究方向为膜分离技术及污水处理等,电子信箱:zhengqingzhu401@sohu.com

度对铸膜液流变学和热力学性质的影响,明确高分子添加剂的作用机制在研究成膜机制方面具有重大意义。

浸入沉淀相转化法被广泛应用于高分子材料超滤膜的制备中^[5],其成膜过程复杂,是热力学与动力学的综合过程。Han^[3]报道了PVP对PSF铸膜液热力学、流变学性质及成膜过程的影响,研究了PVP浓度对成膜时间的影响;蒋炜等^[6]报道了PVP添加剂对聚醚砜制膜体系的影响。关于PEG对聚砜铸膜液流变学、热力学性质和成膜动力学的影响,国内外尚未见文献报道。

铸膜液黏度直接影响成膜过程中溶剂与非溶剂的扩散速率,因此它被视为影响成膜动力学的重要参数^[7-8]。浊点曲线能够近似地描述铸膜液发生液-液相分离时的组成,所以浊点相图也被广泛用来描述聚合物相分离时的热力学性质。本文从铸膜液黏度与浊点相图两方面定量研究了制膜温度及 PEG 浓度对 PSF 铸膜液流变学与热力学性质的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

PSF, 黏度 $\eta=0.63 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 大连一塑; N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 天津市博迪化工有限责任公司; N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 天津市科密欧化学试剂开发中心; PEG, 平均分子量为 $4\,000 \text{ g/mol}$, 北京益利化学试剂有限公司; 无水乙醇, 天津市东丽区天大化学试剂厂; 旋转流变仪, MCR300 型, 德国 Physica 公司。其中, DMAc、NMP、PEG 及无水乙醇为分析纯。

1.2 铸膜液的制备

铸膜液配方均按质量百分含量计算, 先将 PSF 烘干, 冷却待用, 用 DMAc 和 NMP 混合溶剂溶解 PSF, 混合溶剂中 DMAc 与 NMP 的质量比为 4:1。以 PEG 为添加剂, 铸膜液搅拌 6 h 后静止脱泡 24 h, 得到稳定的铸膜液待测定。

1.3 铸膜液流变学性质测试

采用 Physica MCR300 型旋转流变仪与 CC17 转筒传感系统在水浴恒温系统中测试铸膜液的流变性。设定测量系统,每隔 3 s 取值,共取 100 个,剪切速率设置为 $0\sim 100\text{ s}^{-1}$,在同一个剪切速率 D 范围内测试不同试样剪切应力 T 随剪切速率的变化曲线。

1.4 铸膜液热力学性质测试

采用浊点滴定法^[9-11]获得铸膜液浊点相图,利用浊点相图描述铸膜液的热力学性质。在一定温度下,向一定质量的铸膜液中边搅拌边逐滴加入非溶剂,直到最后一滴使透明溶液变混浊为止,记录所消耗非溶剂的质量,计算该条件下相分离时各组分的质量百分数。本实验用 20%(wt)的乙醇水溶液作为非溶剂。

2 结果与讨论

2.1 PEG 浓度对铸膜液流变性的影响

不同 PEG 浓度时的铸膜液流变曲线如图 1 所示。由图 1 可知,不同 PEG 浓度下的剪切应力均随剪切速率的增大而增

大。线性回归得到不同 PEG 浓度时铸膜液的流变曲线方程, 结果如表 1 所示。回归方程的相关系数均接近 1 且截距较小, 因此, 直线的截距可以忽略, 即 T 与 D 呈正比, 符合牛顿黏性定律。这表明, 在测试剪切速率范围内, 添加 PEG 后的 PSF 溶液为牛顿流体, 其回归直线的斜率即为铸膜液的黏度。

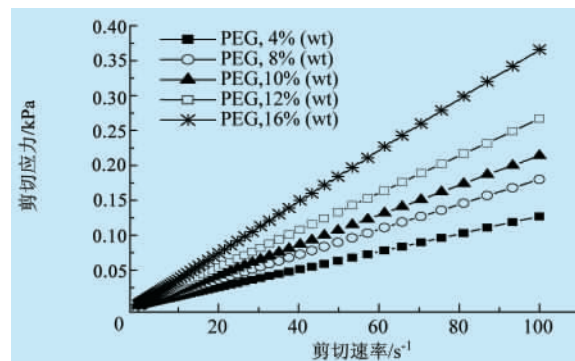


图 1 不同 PEG 浓度时聚砜铸膜液剪切应力与剪切速率的关系 (PSF 浓度为 18% (wt), 20℃)

Fig. 1 Relationships between shear stress and shear rate of PSF casting solutions with different PEG concentrations at 20°C when PSF is 18%(wt)

表 1 不同 PEG 浓度时的铸膜液黏度
(PSF 浓度为 18%(wt), 20℃)

Table 1 Viscosities of casting solutions with different PEG concentrations at 20°C when PSF is 18%(wt)

PEG 浓度 /(% (wt))	回归方程	相关系数	η /(mPa·s)
4	$T = -23.51 + 1272.86D$	1.000 00	1 272.86
8	$T = -45.52 + 1802.94D$	1.000 00	1 802.94
10	$T = -32.24 + 2146.40D$	1.000 00	2 146.40
12	$T = 13.93 + 2673.15D$	1.000 00	2 673.15
16	$T = 47.95 + 3683.71D$	0.999 99	3 683.71

图 2 为铸膜液黏度随 PEG 浓度的变化曲线, 随着 PEG

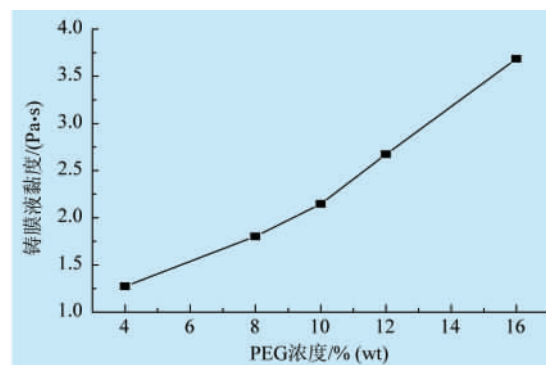


图 2 铸膜液黏度与 PEG 浓度的关系
(PSF 浓度为 18%(wt), 20℃)

Fig. 2 Viscosity of casting solution as a function of PEG concentration at 20°C when PSF is 18%(wt)

浓度的增大,铸膜液黏度逐渐增大,特别是当 PEG 浓度大于 10%(wt)时,铸膜液黏度迅速变大。这主要是由于 PEG 为亲水性聚合物,当 PEG 加入 PSF 溶液中时,亲水性 PEG 使疏水性 PSF 分子产生分子间缔合作用,因而 PSF 分子链之间会形成动态物理交联网络,增大 PSF 分子流体力学体积,即增大溶液的黏度^[12]。当铸膜液中 PEG 浓度不断增大时,PSF 分子间的缔合作用更加明显,铸膜液的黏度逐渐增大。

2.2 温度对铸膜液流变性的影响

流体黏度与其温度有密切关系,为了考察温度对铸膜液黏度的影响,本文选择 PSF 浓度 18%(wt),PEG 浓度 10%(wt)的铸膜液为测试对象。不同温度下,铸膜液的流变曲线如图 3 所示,不同温度下剪切应力均随剪切速率增大而增大。用同样的方法可知,在测试温度范围内,铸膜液为牛顿流体,并得到不同温度下铸膜液的黏度值。

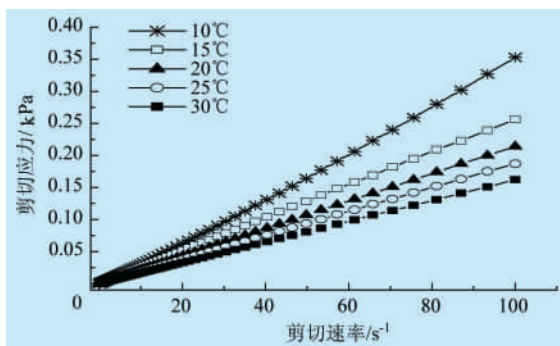


图 3 不同温度时聚砜铸膜液剪切应力随剪切速率的变化
Fig. 3 Relationships between shear stress and shear rate of PSF casting solutions at different temperatures

图 4 为恒定组分铸膜液的黏度随温度变化曲线。由图 4 可知,当铸膜液组成不变时,温度对铸膜液黏度影响显著, η 随温度升高而减小。当温度从 10℃ 升高到 30℃ 时, η 从 3.425 25 减小到 1.618 99 Pa·s。主要原因是温度升高加剧了

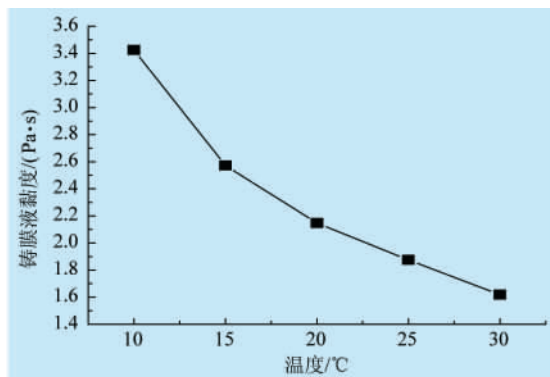


图 4 不同温度时的铸膜液黏度变化
(PSF 浓度为 18%(wt),PEG 浓度为 10%(wt))
Fig. 4 Viscosity of casting solution versus temperature when PSF is 18%(wt) and PEG is 10%(wt)

分子的热运动,减小了流体力学体积,使溶液的黏度显著下降,铸膜液表现出常见的黏温关系。

2.3 PEG 浓度对铸膜液相图的影响

在 PSF 超滤膜的成膜过程中,PEG 随溶剂一起扩散到凝胶浴中,因此在浊点滴定中,PEG 的质量可以归到溶剂质量中,从而得到四元体系的三元相图。图 5 为 PSF-PEG-S-NS 体系的浊点相图,当 PEG 浓度分别为 0%、5%和 10%(wt)时,铸膜液的浊点曲线基本保持平行,且随着 PEG 浓度的增大,曲线逐渐靠近溶剂 (PEG+DMAc+NMP) 轴,这说明随着 PEG 浓度增加,铸膜液对非溶剂的容纳能力减小。这主要是由于 PEG 的加入,改变了铸膜液的化学势和体系的相平衡关系。PEG 浓度越大,改变铸膜液的化学势越明显,就越促进铸膜液发生相分离。因此,随着 PEG 浓度增大,铸膜液对非溶剂的容纳能力减小,促进铸膜液的液-液相分离。

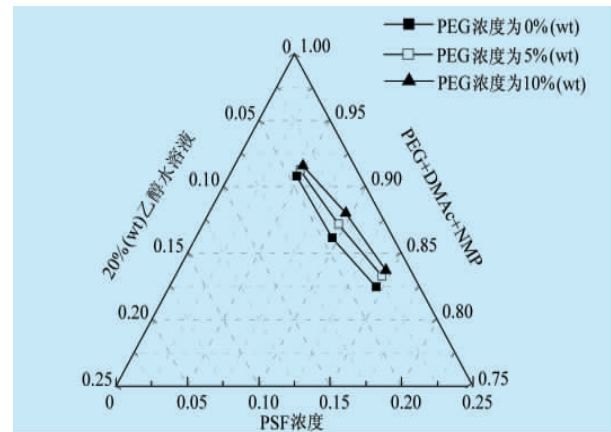


图 5 20℃ 时,不同 PEG 浓度时 PSF-PEG-S-NS 体系的浊点相图

Fig. 5 Cloud-point phase diagram of PSF-PEG-S-NS system with different PEG concentrations at 20℃

2.4 温度对铸膜液相图的影响

不同温度下 PSF-S-NS 体系的浊点相图如图 6 所示。可以看出两个规律:① 对任意一条浊点曲线而言,随铸膜液中 PSF 浓度升高,浊点曲线逐渐靠近溶剂 (DMAc+NMP) 轴,说明铸膜液对非溶剂的容纳能力减小了。这主要是因为随着 PSF 浓度的增大,铸膜液中 PSF 分子浓度增大,溶剂分子浓度减小,PSF 分子之间相互接触并发生聚集的机会增大,当溶液中含有少量的非溶剂时,PSF 分子之间即可发生聚集,产生液-液相分离,从而使铸膜液对非溶剂的容纳能力减小。② 不同温度时的 3 条浊点曲线基本保持平行,且随滴定温度升高,浊点曲线逐渐远离溶剂轴,这说明铸膜液对非溶剂的容纳能力有所增大。因为随着温度升高,铸膜液中溶剂化作用加强,PSF 分子链在溶液中更加伸展,并且 PSF 分子的热运动加剧,从而减小了 PSF 分子间聚集的可能性,也就增大了铸膜液对非溶剂的容纳能力。

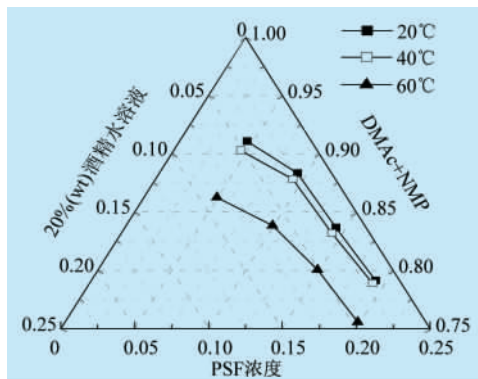


图 6 不同温度时的 PSF-S-NS 体系浊点相图

Fig. 6 Cloud-point phase diagram of PSF-S-NS system at different temperatures

3 结论

综上所述,PEG 浓度和温度对 PSF 铸膜液流变学和热力学性质影响显著,随着 PEG 浓度增大,铸膜液黏度增大,同时减小铸膜液对非溶剂的容纳能力,促进铸膜液发生液-液相分离;随着温度升高,铸膜液黏度减小,同时增大铸膜液对非溶剂的容纳能力,减缓铸膜液发生液-液相分离。因此在超滤膜的制备过程中,可以通过调整添加剂浓度与铸膜液温度控制相转化速率,从而得到具有理想结构与性能的超滤膜。

参考文献 (References)

- [1] Qin J J, Wong F S, Liu Y, et al. A high flux ultrafiltration membrane spun from PSU/PVP(K90)/DMF/1,2-propanediol[J]. *J Membr Sci*, 2003, 211: 139-147.
- [2] Munori S, Bottino A, Capannelli G. Preparation and characterization of

- polysulfone-polyvinylpyrrolidone based membranes [J]. *Desalination*, 1988, 70: 265-274.
- [3] Han M J, Nam S T. Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane[J]. *J Membr Sci*, 2002, 202: 55-61.
- [4] Wienk I M, Olde Scholtenhuis F H A, van den Boomgaard Th, et al. Spinning of hollow fiber ultrafiltration membranes from a polymer blend [J]. *J Membr Sci*, 1995, 106: 233-243.
- [5] Scott K. Handbook of industrial membranes[M]. Oxford: Elsevier Science Publishers, 1995.
- [6] 蒋伟, 江成璋. 聚乙烯吡咯酮添加剂对聚醚砜膜体系的影响[J]. 水处理技术, 1996, 22: 63-67.
- Jiang Wei, Jiang Chengzhang. *Technology of Water Treatment*, 1996, 22: 63-67.
- [7] Yang S, Liu Z Z. Preparation and characterization of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes[J]. *J Membr Sci*, 2003, 222: 87-98.
- [8] Kim J H, Lee K H. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion[J]. *J Membr Sci*, 1998, 138: 153-163.
- [9] Hideto M, Masaaki T, Ryo N. Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase I. Phase diagram and mass transfer process[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 159-170.
- [10] Chen L P, Young Y H, Fang L, et al. Formation of particulate microporous poly(vinylidene fluoride) membrane by isothermal immersion precipitation from the 1-octanol/dimethylformamide/poly(vinylidene fluoride) system[J]. *Polymer*, 1999, 40: 2395-2403.
- [11] 郝继华, 王世昌. 聚合物-溶剂-非溶剂三元相图的计算[J]. 高等学校化学学报, 1995(16): 1831-1836.
- Hao Jihua, Wang Shichang. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1995(16): 1983-1836.
- [12] 高保娇, 许如秀, 吴念, 等. 丙烯酸胺-苯乙烯双亲嵌段共聚物水溶液的黏度性能[J]. 高分子学报, 2003(3): 368-373.
- Gao Baojiao, Xu Ruxiu, Wu Nian, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2003 (3): 368-373.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·



“中国海洋学会 2009 年学术年会”征文

海岛是海陆兼备的重要海上国土,是海洋生态系统的重要组成部分,是特殊的海洋资源和环境的复合体。中国拥有面积超过 500 平方米的海岛 6 500 多个,其中无人岛约 6 000 多个。这些海岛在我国经济建设和海洋权益确立和维护上占据重要地位,并发挥着特殊作用。中国海洋学会拟于 2009 年 12 月在珠海举办 2009 年学术年会,年会的主题为“海岛(无人岛)开发与管理”。会议旨在发挥学会科技人才资源优势,围绕海岛开发利用中的政策法规和科学技术问题进行研讨,针对我国海岛开发与管理中存在的问题寻找解决的办法,为国家海洋职能部门决策提供科学依据,为海岛立法和管理献计献策。

会议征文范围包括:海岛立法和相关政策,海岛的开发与管理,海岛的生态特征和作用,海岛调查技术,海岛的管理信息系统的构建与管理,海岛旅游业的发展,海岛资源环境综合承载力等。论文截稿日期为 2009 年 10 月 20 日。

联系方式:青岛市崂山区仙霞岭路 6 号(266061) 赵炳来,丰爱平;电话:0532-88965290,13805423495,13969693896;电子信箱:fiokjc@fio.org.cn。