

DMAc/LiCl 体系下纤维素/聚醚砜共混膜的制备与表征

孙中华, 陈夫山

(青岛科技大学, 青岛 266042)

摘要: 采用 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)/氯化锂(LiCl)体系作为纤维素溶剂, 制备了纤维素/聚醚砜共混膜。探讨了共混比对膜的断裂强度、断裂伸长率和纯水通量等膜性能的影响, 并确定了纤维素/聚醚砜最佳共混比为 1:16。对共混膜进行了 SEM 和 DSC 分析, 确认了纤维素/聚醚砜共混膜是一个相容的聚合物共混体系。

关键词: 纤维素; 共混膜; 聚醚砜; N,N-二甲基乙酰胺/氯化锂

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)05-0034-03

Preparation and Characterization of Cellulose/PES Blend Membrane in DMAc/LiCl Solution

SUN Zhong-hua, CHEN Fu-shan

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Blend membranes of cellulose and polyethersulfone (PES) were prepared by using the mixture of DMAc/LiCl as solvent of cellulose. The influence of blend ratio on tensile strength, elongation at break, and pure water flux of the blend membrane was discussed. The optimal blend ratio of cellulose/PES was determined to be 1:16. SEM and DSC analysis was carried out on the blend membrane. The results showed that the cellulose/PES blend membrane is a compatible system.

Key words: cellulose; blend membrane; polyethersulfone; N,N-dimethylacetamide/lithium chloride

由于纤维素分子的多羟基结构, 纤维素分子内和分子间形成有大量的氢键, 这使得纤维素不溶于水, 并难以被一般的有机溶剂溶解^[1]。N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)/氯化锂(LiCl)纤维素溶剂体系具有可溶解大分子量($M_w > 10^6$)物质、纤维素在溶液中不发生降解、溶液黏度室温下随时间变化小和溶剂易回收等特点^[2]。

聚醚砜(PES)是一种综合性能优良的聚合物材料, 具有较高的拉伸强度和优良的化学稳定性^[3]。将纤维素与聚醚砜共混, 具有广泛的应用前景^[4]。笔者采用 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)/氯化锂(LiCl)体系作为纤维素溶剂, 将纤维素与聚醚砜按照不同的质量比进行共混改性, 然后铸涂成膜。探讨了不同共混比对膜的断裂强度、断裂伸长率和纯水通量等膜性能的

影响, 并确定了最佳共混比。最后在此最佳共混比下铸涂成膜, 对共混膜进行了表面和断面 SEM 分析和共混相容性分析。

1 实验

1.1 原料和仪器

无水氯化锂: 分析纯, 天津广成化学试剂有限公司。N,N-二甲基乙酰胺: 分析纯, 天津广成化学试剂有限公司。聚醚砜: 工业级, 长春吉大特塑工程有限公司。仪器: 扫描电镜(SEM, JSM-6700F, 日本 JEOL 公司); 差热分析仪(DSC, NETZSCH DSC204F1, 德国耐驰公司); 超滤杯(MSC300, 上海摩速科学器材有限公司); 电脑抗张实验机(TTM-500A 型, 杭州博科自

收稿日期: 2012-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176131)

作者简介: 孙中华(1978-), 男, 山东人, 青岛科技大学博士生, 主要从事纤维素改性及废水处理方面的研究。

动化技术有限公司)。

1.2 方法

1) 纤维素活化。采用 DMAc 活化方法,在 160 °C 下活化 0.5 h^[5]。

2) 纤维素溶解。先配制好 DMAc/LiCl 体系溶液^[6],将活化好的纤维素溶解于该溶液,然后在 100 °C 下加热搅拌至形成均匀透明溶液。

3) 聚醚砜溶解。把聚醚砜(PES)溶解于 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂,在一定温度下搅拌至形成均匀稳定的 PES/DMAc 溶液^[7]。

4) 铸膜。用缠有铜丝(直径为 0.4 mm)的玻璃棒铸涂成膜,然后放入去离子水中凝固,并放置 24 h 进行溶剂交换,以去除溶剂,然后置于去离子水中存放待测。

5) 膜性能的检测。实验总共进行了 7 组共混同步实验,纤维素与 PES 共混质量比分别为 1:12;1:14;1:16;1:18;1:20;1:22;1:24。膜断裂强度及断裂伸长率的测定条件为:拉伸速率为 25 mm/min,间距为 50 mm,测定环境温度(23±1)°C,相对湿度为(50±2)%。纯水通量测定:用蒸馏水在温度为 20 °C,0.1 MPa 压力下,测定膜的纯水通量。水通量计算式为:

$$J_w = Q / (A \cdot t)$$

式中: J_w 为水通量(L/(m²·h)); Q 为透水量(L); t 为时间(h); A 为有效膜面积(m²)。

2 结果与讨论

2.1 共混比对膜性能的影响

2.1.1 共混比对膜断裂强度及断裂伸长率的影响

纤维素/PES 共混膜的机械性能见图 1,从图 1 可

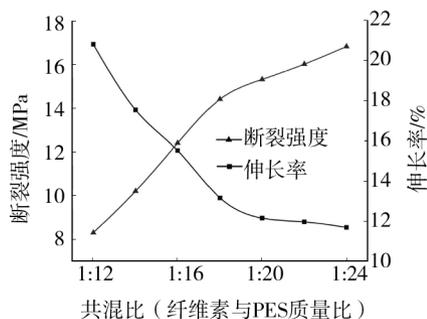


图 1 纤维素/PES 共混膜的机械性能

Fig. 1 Mechanical properties of cellulose/PES blend membranes

以看出,随着纤维素/PES 共混比的减少,共混膜的断裂强度随之提高,但是当纤维素/PES 共混比超过 1:16 之后,断裂强度上升的趋势明显减缓。还可以看出,随着纤维素/PES 共混比的增加,膜的断裂伸长率逐渐下降。

2.1.2 共混比对膜纯水通量的影响

纤维素/PES 共混比对膜纯水通量的影响见图 2。

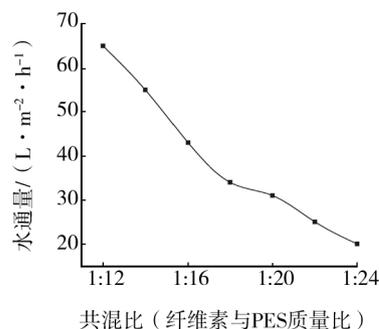


图 2 纤维素/PES 共混比对膜纯水通量的影响

Fig. 2 Influence of cellulose/PES blend ratio on pure water flux of the membrane

由图 2 可以看出,纯水通量随着 PES 的增加呈总体下降的趋势,纤维素/PES 共混比高于 1:16 后,水通量下降的趋势减缓。综合考虑共混比对膜断裂强度、断裂伸长率和纯水通量的影响,认为将纤维素/PES 共混比控制在 1:16 是相对较为合适的。

2.2 共混膜的表面和断面 SEM 分析

膜的表面形态能够对膜进行定性描述,而断面形态则能够说明孔的结构和类型,有助于进一步解释孔的形成机理。SEM 是一个很好的描述膜表面和断面形态的工具。SEM 分析见图 3,可以看出,纤维度通过共混引入聚醚砜膜后,膜的表面和断面形态都发生了巨大的改变。共混膜呈现出典型的非对称膜的特点,表面产生了大量的微孔。共混膜的孔径远大于纯 PES 膜。通过断面 SEM 图看以看出,孔呈指状孔状态,而非海绵状态,共混膜的孔连通性好于纯 PES 膜。因此共混膜孔径较大,比较适合作为超滤膜使用。

2.3 共混膜的共混相容性分析

实验通过差示扫描量热法(DSC)表征共混膜的相容性^[8]。纤维素、纯 PES 和纤维素/纯 PES 共混膜的 DSC 曲线见图 4。可以看出,共混膜仅有一个玻璃化转变温度 T_g ,且介于纤维素的玻璃化转变温度和纯 PES 的玻璃化转变温度之间,因此,共混膜是个相容的聚合物共混体系。

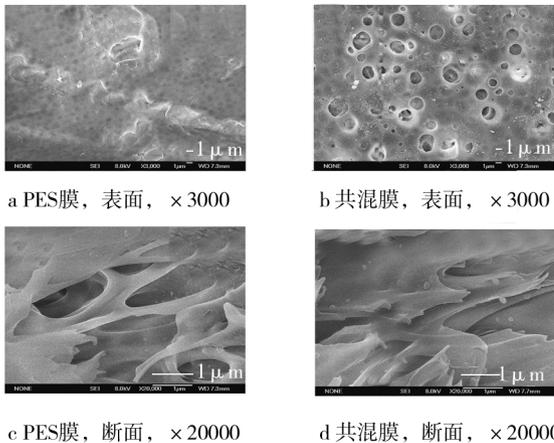


图3 纯PES膜和共混膜的表面SEM图和断面SEM图

Fig.3 SEM surface images of pure PES and blend membranes

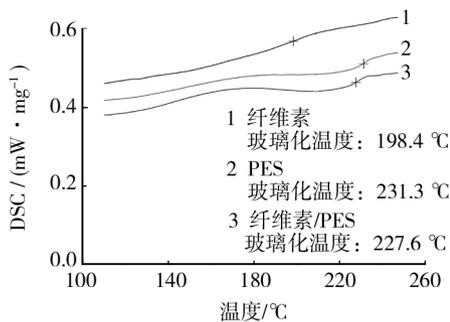


图4 纤维素、纯PES和共混膜的DSC谱图

Fig.4 DSC thermograms of cellulose, PES and their blends

3 结论

将纤维素与聚醚砜按照不同的质量比进行共混改性,然后铸涂成膜。实验认为将纤维素/PES共混比控制在1:16是相对较为合适的。通过对表面和断面SEM图可以看出,共混膜的孔连通性好于纯PES膜,孔径也较纯PES膜大,孔呈指状孔状态,比较适合作为超滤膜使用。DSC结果表明,纤维素/纯PES共混膜是个相容的聚合物共混体系。

参考文献:

- [1] McCORMICK C L, CALLAIS P A, HUTCHINSON B H. Solution Studies of Cellulose in Lithium Chloride and N, N-dimethylacetamide [J]. *Macromolecules*, 1985, 18 (12): 2394-2401.
- [2] 李状, 石锦志, 廖兵. 纤维素/LiCl/DMAc溶液体系的研究与应用[J]. *高分子通报*, 2010(10): 53-59.
LI Zhuang, SHI Jin-zhi, LIAO Bing. Research and Application on Cellulose/LiCl/DMAc Solution System [J]. *Polymer Bulletin*, 2010(10): 53-59.
- [3] WU Li-shun, SUN Jun-fen, HE Chun-ju. Effects of Solvent Sort, PES and PVP Concentration on the Properties and Morphology of PVDF/PES Blend Hollow Fiber Membranes [J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116: 1566-1573.
- [4] KRISHNA RAO K S V, SUBHA M C S, SAIRAM M, et al. Blend Membranes of Chitosan and Poly(vinyl alcohol) in Pervaporation Dehydration of Isopropanol and Tetrahydrofuran [J]. *J Appl Polym Sci* 2007, 103: 1918-1926.
- [5] 张春峰, 王建清, 张宇瑶, 等. 利用LiCl/DMAc技术制备纤维素包装膜的研究[J]. *包装工程*, 2008, 29(1): 21-23.
ZHANG Chun-feng, WANG Jian-qing, ZHANG Yu-yao, et al. Research on Cellulose Packaging Films Prepared by LiCl/DM Ac Process [J]. *Packaging Engineering*, 2008, 29(1): 21-23.
- [6] SONG Xiao-ming, CHEN Fu-shan, LIU Fu-sheng. Study on the Reaction of Alkyl Ketene Dimer (AKD) and Cellulose Fiber [J]. *BioResources*, 2012, 7(1): 652-662.
- [7] TANG Huan-wei. Study on Preparation and Mechanism of Nano Cellulose/Polyethersulfone Composite Membrane Material [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2010.
- [8] LEE W F, LAI C C. Investigation of the Compatibility for PVC Blend by Reduced Viscometric Method [J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66: 761-775.