

聚醚砜/微纳纤维素复合膜材料的光谱表征与性能研究

唐焕威¹, 张力平^{1*}, 李 帅¹, 赵广杰¹, 秦 竹², 孙素琴²

1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083

2. 清华大学化学系, 北京 100084

摘 要 采用 FTIR 表征了聚醚砜/微纳纤维素复合膜材料的官能团特征, 利用 XRD 分析了复合膜材料的结晶度变化情况。研究了微纳纤维素质量分数的变化对膜亲水性能的影响。通过 SEM 观察了复合膜支撑层的膜结构。结果表明, 复合膜材料同时具有聚醚砜、微纳纤维素红外特征峰, 且没有新峰出现, 说明复合膜中微纳纤维素与聚醚砜为氢键缔合作用, 无新官能团的产生, 达到分子水平的相容。微纳纤维素的存在使得复合膜结晶性能增强, 结晶度从 37.7% 增大至 47.9%。随着微纳纤维素质量分数的增加, 复合膜对水的范德华力和氢键力增强, 亲水角从 55.8° 下降至 45.8°, 表面能从 $113.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-2}$ 增加到 $123.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-2}$, 从而提高了复合膜材料的亲水性。复合膜多孔支撑层表面孔数较多, 孔径有所增大, 膜孔分布较为均匀。

关键词 复合膜材料; 傅里叶红外谱; X 射线衍射谱; 亲水性

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0630-05

引 言

聚醚砜(PES)是一种性能优异的特种工程材料, 具有良好的成膜性能, 如优异的耐热性、耐酸碱、耐压力、耐腐蚀、强度高优点, 广泛用于制备非对称膜材料。膜材料的亲水性影响膜材料的抗污染性能, 从而影响膜材料的使用寿命。由于聚醚砜疏水性能, 使其易受污染, 蛋白质污染尤为严重。在实际运行中水通量等下降很快, 降低了膜的使用寿命和处理效果, 并且相应增加了处理成本^[1-5]。国内外学者研究了一系列方法降低膜污染, 将现有的聚合物改性以提高膜的亲水性是最主要的方法。共混改性是最常用的改性方法之一, 是实现材料性能互补和优化的有效途径。通过共混可以将每种材料的优点集中到复合材料上, 无论共混机理还是实际应用都受到了极大的关注^[6-8]。近年来, 一些学者利用 AlO_3 和 TiO_2 等无机粒子提高膜的亲水性能、力学性能等尝试^[9]。

纤维素是自然界中最丰富的取之不尽, 用之不竭的自然资源, 是具有生物可降解性、环境协调性的可再生天然高分子材料^[10-12]。微纳纤维素是将天然纤维素通过一定的方法去掉无定形纤维素而得到具有一维尺寸微纳级、长度可达若

干微米的纤维素晶体。微纳纤维素具有很多优良性能, 如高亲水性、较高的结晶度、高机械强度、化学反应活性大、超精细结构和高透明性、生物降解性等^[12-15]。由于特殊的分子结构和特性, 微纳纤维素的研究越来越受到关注。目前, 制备微纳纤维素方法有两种: 一种化是学法, 即利用强酸水解, 把纤维素中的无定形区溶解, 从而得到微纳纤维素; 另一种是机械法, 即利用高压精磨、高压均质等方法处理^[16, 17]。

本文研究将具有强亲水性的微纳纤维素与具有疏水基团的聚醚砜共混膜改性, 以提高聚醚砜膜的亲水性能, 从而提高复合膜的抗污染性。采用 FTIR、XRD 等手段对复合膜进行谱图表征, 考察了复合膜材料的亲水性能, 并观察了膜材料的结构。

1 分析仪器与方法

采用德国 Bruker 公司 Tensor 型傅里叶红外光谱仪, 分别测定微纳纤维素、纯聚醚砜膜、聚醚砜/微纳纤维素复合膜的 FTIR 吸收特征谱带。

采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪对膜材料进行测试, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, Ni 片滤波, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 扫描范

收稿日期: 2009-01-12, 修订日期: 2009-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(30871967), 国家林业局(948)引进项目(2008-4-075)和教育部高等教育学科创新引智计划项目(B08005)资助

作者简介: 唐焕威, 女, 1984 年生, 北京林业大学材料科学与技术学院硕士生 e-mail: tanghuanwei@126.com

*通讯联系人 e-mail: zhanglp418@163.com

围: $2\theta = 6 \sim 40^\circ$, 步进扫描: $\Delta 2\theta = 0.1^\circ (3\text{ s})^{-1}$ 。

采用 JGW-360a 接触角仪测定膜材料的亲水角 θ 。并计算表面能 ω_A , 计算公式如下

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

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

采用 HITACHI-3000n 型扫描电镜下观察膜材料多孔支撑层表面结构。

2 结果与分析

2.1 红外分析^[18-20]

红外区域以 1300 cm^{-1} 为分界线分为官能团和指纹区两个区域。官能团区为 $4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 。主要由含氢的官能团和含双键、三键的官能团产生, 该区域峰振动频率小, 峰数目较少, 但强度很大。图 1 中曲线 a, b, c 分别代表微纳纤维素、纯聚醚砜膜、聚醚砜/微纳纤维素复合膜材料的红外光谱图。各主要吸收峰见表 1~表 3。

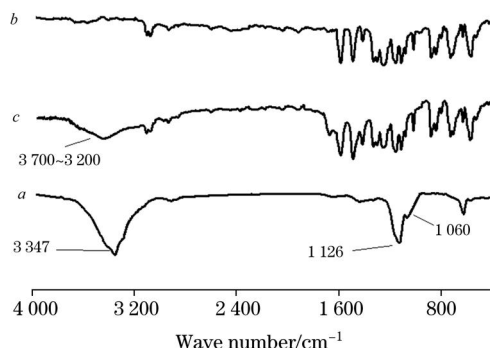


Fig 1 FTIR of micro-nano cellulose (a), pure PES membrane (b) and composite membrane material (c)

Table 1 FTIR band assignments of micro-nano cellulose

波数/ cm^{-1}	主要吸收带归属
3 347	O—H 伸缩振动
2 903	C—H 伸缩振动
1 429	C—H 剪式振动
1 126	C—O—C 伸缩振动
1 060	C—O 伸缩振动

Table 2 FTIR band assignments of pure PES membrane

波数/ cm^{-1}	主要吸收带归属
3 097	苯环上 C—H 伸缩振动
1 579, 1 487, 1 407	苯环骨架振动
1 324, 1 239	C—O—C 伸缩振动
1 151, 1 105	S=O 伸缩振动

从曲线 a 中, 观察到在 3347 cm^{-1} 出现的羟基吸收峰强较大, 为 O—H 伸缩振动峰, 是纤维素特征峰之一。在 2903 cm^{-1} 存在的吸收峰为饱和 C—H 伸缩振动吸收峰, 但该峰强度很小, 表明微纳纤维素分子链较小。 1126 cm^{-1} 处吸收峰是连接葡萄糖单元 C—O—C 的伸缩振动峰。 1060 cm^{-1} 处

的吸收峰则是纤维素醇中 C—O 的伸缩振动峰。从曲线 b 中, 在 3097 cm^{-1} 处为苯环上 C—H 伸缩振动峰, $1579, 1487, 1407 \text{ cm}^{-1}$ 处强峰为苯环骨架振动峰, 1324 和 1239 cm^{-1} C—O—C 为伸缩振动; 1151 和 1105 cm^{-1} 为 S=O 伸缩振动, 上述特征峰表征了聚醚砜的结构特点, 即具有苯环结构, 同时具有醚键和硫氧双键结构。

Table 3 FTIR band assignments of composite membrane

波数/ cm^{-1}	主要吸收带归属
3 442	O—H 伸缩振动
3 097	苯环上 C—H 伸缩振动
1 579, 1 475, 1 411	苯环骨架振动
1 326, 1 251	C—O—C 伸缩振动
1 151, 1 107	S=O 伸缩振动

对比曲线 b 和 c, 复合膜仍保留着纯聚醚砜的特征峰, 如 $1579, 1475, 1411 \text{ cm}^{-1}$ 苯环骨架振动峰, 1326 和 1251 cm^{-1} 的 C—O—C 伸缩振动峰; 1151 和 1107 cm^{-1} S=O 伸缩振动峰。对比曲线 a 和 c 可以看出, 曲线 c 在 $3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了缔合的 O—H 伸缩振动特征峰, 呈现明显的宽峰, 且峰强较大, 说明复合膜中相邻纤维素分子链上的 —OH 与 PES 的 C—O—C 与 S=O 存在分子间氢键缔合, 表明复合膜保留了微纳纤维素材料的特征峰, 即复合膜中存在着微纳纤维素。但 1126 和 1060 cm^{-1} 处 C—O—C 和 C—O 伸缩振动峰可能受到聚醚砜的处于相同吸收带的部分特征峰掩盖而观察不到。此外, 复合膜红外谱图中没有其它新峰出现, 说明没有新的官能团产生, 复合膜中微纳纤维素与聚醚砜为物理作用结合, 通过分子间氢键力缔合相互作用, 达到分子水平的复合。聚醚砜与微纳纤维素复合, 使复合膜中吸收峰波数较纯聚醚砜膜的吸收峰波数有一定程度浮动, 但波数变化并不大。

2.2 X射线衍射分析

图 2 为微纳纤维素的 X 射线衍射图, 图 3 中 a 和 b 分别为纯聚醚砜膜、聚醚砜/微纳纤维素复合膜的衍射图。图 2 可以表明微纳纤维素晶体类型为纤维素 I 晶体, 其保持晶区与非晶区两相共存的状态, 经 XRD 软件计算得其结晶度为 62.3%。

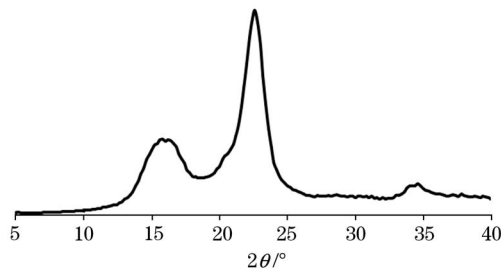


Fig 2 X-ray diffraction of micro-nano cellulose

聚醚砜存在部分结晶, 但结晶度不高, 因而无明显的衍射特征峰^[21, 22]。这是由于聚醚砜具有刚性大的苯环和柔性大的醚键结构, 同时一定程度上具有结晶和非结晶性。通

过微纳纤维素、纯聚醚砜膜与加有不同含量的微纳纤维素的复合膜 XRD 谱图的比较,微纳纤维素的衍射峰与聚醚砜宽衍射峰交叠在一起。随着微纳纤维素质量的增加,复合膜的结晶度从 37.7% 增大至 47.9%。表明由于微纳纤维素的存在,复合膜结晶性增加。这主要是由于微纳纤维素与聚醚砜可能存在一定的物理交织,使得分子链缠结更为紧密,同时单位空间内纤维素分子链的数目增多,分子链之间的距离较近,相互作用力增大,复合膜分子结构有序性增加,因而结晶度增大。

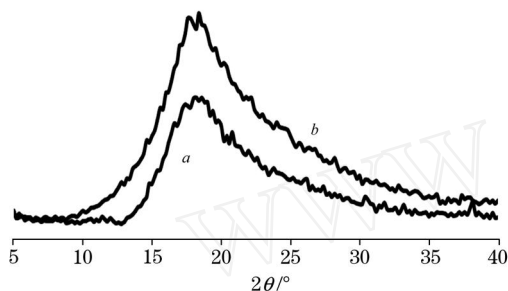


Fig 3 X-ray diffraction of pure PES membrane (a) and PES/micro-nano cellulose composite membrane (b)

2.3 亲水性

聚合物材料的亲水性可通过材料与水的接触角来表征。一般来说,亲水材料具有较低的接触角,较高的表面能,疏水材料的接触角较大,表面能较低。从图 4 中可以看出,复合膜亲水角从 55.8° 降低到 45.8°,表面能从 113.7 mN·m⁻² 升高到 123.5 mN·m⁻²。由于纯聚醚砜的疏水性,使得纯聚醚砜膜表面接触角较大。随着微纳纤维素的质量分数的

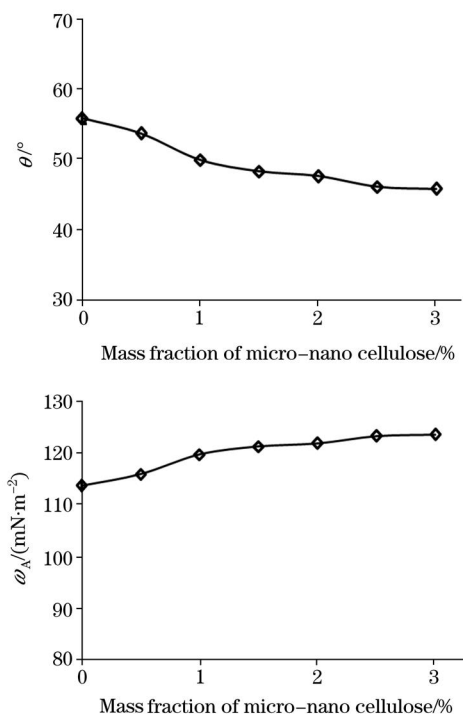


Fig 4 Effect of different micro/nano-crystal cellulose contents on hydrophilic angle and surface energy

增大,复合膜表面的接触角下降,表面能增大。固体表面对水的引力主要有氢键和范德华力,范德华力主要由分子极化产生^[23]。由于存在大量表面羟基的微纳纤维素具有的亲水性提高了材料与水的接触能力,同时膜层表面的极化能力也提高了,增强了复合膜对水的范德华力,两种作用力增强了复合膜材料对水的亲和力,从而表明微纳纤维素的加入提高了复合膜材料的亲水性。

2.4 扫描电镜

膜结构是决定膜的性能因素之一,膜结构主要取决于相分离时膜液中局部区域的组成。从图 5 中可以看出,纯聚醚砜多孔支撑层孔较致密,孔径较小;复合膜多孔支撑层孔径较大,分布均匀,孔之间连通性较好,表面孔数较多。孔径分布较分散。相转化形成纯聚醚砜膜时,在分相前,溶剂大量溢出,分相后聚醚砜富相连续,凝胶固化成为膜的连续相;而分散的聚醚砜贫相中溶剂和添加剂洗脱后成为膜的孔或者空腔,形成了较小的孔径,且较为致密;加入微纳纤维素时,其高亲水性加快了凝胶剂(水)向铸膜液内扩散的速度,溶剂扩散溢出相对减少,为贫相生成及生长提供了条件,增加了膜孔的数目,易于形成互相贯穿的疏松多孔结构。微纳纤维素的存在加速了瞬时相分离过程,成膜的凝胶微胞尺度较大,形成复合膜的孔径增大,进而改善复合膜的性能。

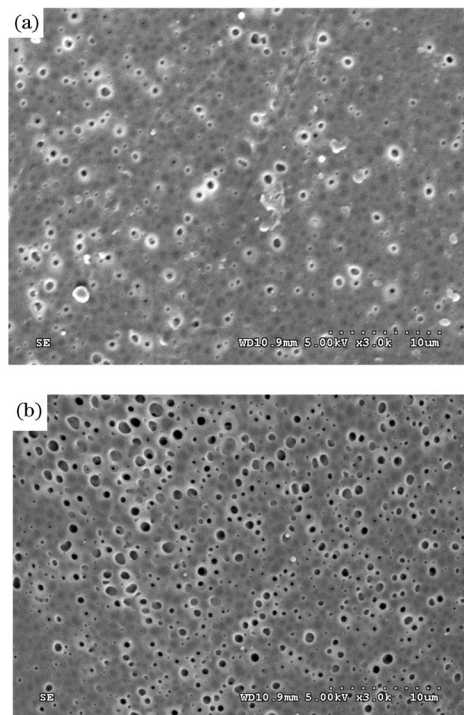


Fig 5 SEM images of support layer of pure PES membrane material (a) and composite membrane material (b)

3 结 论

(1) 复合膜具有聚醚砜与微纳纤维素的红外特征峰,没有产生新的官能团,微纳纤维素与聚醚砜通过分子间氢键力

缔合相互作用,形成具有达到分子水平复合的聚醚砜/微纳纤维素复合膜材料。

(2)微纳纤维素与聚醚砜的衍射峰交叠在一起,微纳纤维素的加入使复合膜的结晶性能增强,结晶度从37.7%增大至47.9%。

(3)随着微纳纤维素质量分数的增加,复合膜亲水性增强。亲水角从55.8°降低到45.8°,表面能从113.7 mN·m⁻²升高到123.5 mN·m⁻²。

(4)复合膜多孔支撑层表面孔数较多,孔径较大,膜孔分布均匀,孔之间连通性较好。

参 考 文 献

- [1] Su Yanlei, Li Chao, Zhao Wei, et al. Journal of Membrane Science, 2008, 322(1): 171.
- [2] Ma Xiaole, Su Yanlei, Sun Qiang, et al. Journal of Membrane Science, 2007, 292(1-2): 116.
- [3] SONG Lai-zhou, MENG Chun-jiang (宋来洲, 孟春江). Membrane Science and Technology (薄膜科学与技术), 2005, 25(2): 34.
- [4] Li Jingfeng, Xu Zhenliang, Yang Hu. Polymers For Advanced Technologies, 2008, 19(4): 251.
- [5] Kim I C, Choi J G, Tak T M. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(8): 2046.
- [6] Rahimpour A, Madaeni S S, Mansourpanah Y. Polymers For Advanced Technologies, 2007, 18(5): 403.
- [7] Yoo J E, Kim J H, Kim Y, et al. Journal of Membrane Science, 2003, 216(12): 95.
- [8] Yen Ying-chieh, Kuo Shiao-wei, Huang Chih-feng, et al. J. Phys. Chem., 2008, 112: 10821.
- [9] Rahimpour A, Madaeni S S, Taheri A H, et al. Journal of Membrane Science, 2008, 313: 158.
- [10] Lima M M D, Borsali R. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25(7): 771.
- [11] Moran J I, Alvarez V A, Cyras V P, et al. Cellulose, 2008, 15(1): 149.
- [12] Dieter Klemm, Dieter Schumann, Friederike Kramer, et al. Adv. Polym. Science, 2006, 205: 49.
- [13] ZHANG Li-ping, CHEN Guo-wei, TANG Huan-wei, et al (张力平, 陈国伟, 唐焕威, 等). Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程), 2008, 42(1): 11.
- [14] Kramer F, Klemm D, Schumann D, et al. Macromol. Symp., 2006, 244(1): 136.
- [15] YE Dai-yong (叶代勇). Progress in Chemistry (化学进展), 2007, 19: 1568.
- [16] Taniguchi T, Okanura K. Polymer International, 1998, 47(3): 291.
- [17] Iwamoto S, Nakagaito A N, Yano H, et al. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2005, 81(6): 1109.
- [18] HUANG An-min, ZHOU Qun, FEI Ben-hua, et al (黄安民, 周群, 费本华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2008, 28(8): 1749.
- [19] ZOU Jue-chun, ZHENG Zhi-feng, LING Min, et al (邹局春, 郑志锋, 凌敏, 等). Scientia Silva Sinicae (林业科学), 2008, 44(3): 30.
- [20] YANG Rui, ZHOU Ding-guo (杨蕊, 周定国). China Forest Products Industry (林产工业), 2008, 35(4): 25.
- [21] SONG Lai-zhou, MENG Chun-jiang (宋来洲, 孟春江). Membrane Science and Technology (膜科学与技术), 2005, 25(2): 34.
- [22] FENG Cai-hong, JIAO Qing-ze, LI Qian-shu, et al (冯彩虹, 矫庆泽, 李前树, 等). Chemical Journal of Chinese University (高等学校化学学报), 2004, 25(9): 1743.
- [23] YAN Liang-hong, JIANG Xiao-dong, JIANG Bo, et al (晏良宏, 蒋晓东, 江波, 等). High Power Laser and Particle Beams (强激光与粒子束), 2007, 19(8): 1313.

Study on Spectroscopic Characterization and Property of PES/ Micro-Nano Cellulose Composite Membrane Material

TANG Huan-wei¹, ZHANG Li-ping^{1*}, LI Shuai¹, ZHAO Guang-jie¹, QIN Zhu², SUN Su-qin²

1. College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract In the present paper, the functional groups of PES/micro-nano cellulose composite membrane materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Also, changes in crystallinity in composite membrane materials were analyzed using X-ray diffraction (XRD). The effects of micro-nano cellulose content on hydrophilic property of composite membrane material were studied by measuring hydrophilic angle. The images of support layer structure of pure PES membrane material and composite membrane material were showed with scanning electron microscope (SEM). These results indicated that in the infrared spectrogram, the composite membrane material had characteristic peaks of both PES and micro-nano cellulose without appearance of other new characteristics peaks. It revealed that there were no new functional groups in the composite membrane material, and the level of molecular compatibility was achieved, which was based on the existence of inter-molecular hydrogen

bond association between PES and micro-nano cellulose. Due to the existence of micro-nano cellulose, the crystallinity of composite membrane material was increased from 37.7 % to 47.9 %. The more the increase in micro-nano cellulose mass fraction, the better the van de waal force and hydrogen bond force between composite membrane material and water were enhanced. The hydrophilic angle of composite membrane material was decreased from 55.8 ° to 45.8 ° and the surface energy was raised from 113.7 to 123.5 mN · m⁻². Consequently, the hydrophilic property of composite membrane material was improved. The number of pores in the support layer of composite membrane material was larger than that of pure PES membrane. Apparently, pores were more uniformly distributed.

Keywords Composite membrane material; FTIR; XRD; Hydrophilic property

(Received Jan. 12, 2009; accepted Apr. 16, 2009)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》2010 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊, 国内统一刊号: CN 11-2200/O4, 国际标准刊号: ISSN 1000-0593, CODEN 码: GYGFED, 国内外公开发刊, 大 16 开本, 288 页, 月刊; 是中国科协主管, 中国光学学会主办, 钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版, 每期售价 35.00 元, 全年 420 元; 国内邮发代码 82-68, 国外发行代码 M905。刊登主要内容: 激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊, 中国科协优秀科技期刊, 中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊, 中国科技论文统计源刊, “中国科学引文数据库”, “中国物理文摘”, “中国学术期刊文摘”, 同时被国内外的 CSCD, SCI, AA, CA, Ei, PKJ, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息, 中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告 (广告经营许可证: 京海工商广字第 8094 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅, 若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址: 北京市海淀区学院南路 76 号, 光谱学与光谱分析期刊社 邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com

网 址: <http://www.gpxygpfx.com>