

利用水滴模板法制备蜂窝状有序多孔聚亚苯基砜膜的研究

常 方 阳春芳 纪静雯 负延滨*

(北京林业大学环境科学与工程,北京 100083)

摘 要 聚亚苯基砜(PPSU)是一种具有高机械强度、热稳定性和耐化学性的膜材料,而利用水滴模板法制备蜂窝状有序多孔膜是分子自组装领域一个极大的发展。通过考察聚合物浓度、溶剂和添加剂等因素对蜂窝状有序多孔 PPSU 膜孔径的影响。结果表明:当聚合物浓度从 20g/L 上升到 70g/L 时,平均膜孔径由 11.5 μm 减小到 4.4 μm ,呈下降趋势;相比 CH_2Cl_2 和 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 共混溶液, CHCl_3 是最佳溶剂;丙酮作为添加剂,当丙酮与 CHCl_3 溶剂比由 0.1:20 增加到 0.5:20 时,膜孔径由 8.9 μm 增加到 13.3 μm ,但膜孔数量会减少。

关键词 聚亚苯基砜,水滴模板法,蜂窝状结构,膜孔径

Formation of ordered honeycomb-structured polyphenylsulfone film by water-droplet templating

Chang Fang Yang Chunfang Ji Jingwen Yun Yanbin

(School of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract PPSU is known as a membrane material with superior mechanical strength, thermo-stability and chemical resistance. The ordered honeycomb-structured PPSU film was prepared in humid atmosphere by water droplet templating method which was one of the great development in the field of molecular self-assemble. Solvent, polymer concentration and additive were studied, which were found to be important factors in the formation of PPSU film. The results of scanning electron microscope showed that the average pore size of film decreased from 11.5 μm to 4.4 μm from the polymer concentration of 20g/L to 70g/L. As for solvent, CHCl_3 was the optimal solvent when compared with CH_2Cl_2 and $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ blend solvent. Acetone was used as additive indicated that with the ratio of acetone/ CHCl_3 increasing from 0.1:20 to 0.5:20, the pore size of films enlarged from 8.9 μm to 13.3 μm and the number of pores cut down.

Key words polyphenylsulfone (PPSU), water-droplet templating, honeycomb structure, pore size

蜂窝状有序多孔膜在光学仪器^[1]、生物技术^[2-3]、化学传感器^[4]、催化材料^[5]和医药科学^[6]等应用领域具有重大作用。近年来,其制备受到了广泛关注。到目前为止,已可制备各种多孔膜,例如独立孔、联通孔和三维孔等。其中,水滴模板法作为一种高效简便的制备方法,具有两大优点:以水为模板,无毒无污染;分子自组装过程,具有可控性,可通过改变环境温度、湿度、聚合物浓度、溶剂种类以及添加剂等参数来调节蜂窝状多孔膜的孔径^[7]。Francois 等^[8-9]首次确定了蜂窝状多孔膜的制备步骤。首先,通过有机溶剂挥发,形成温差,使液滴凝聚在聚合物溶液表面;其次,因为有机溶剂不溶于水

或者聚合物的亲疏水性,液滴会被聚合物包裹;最后,溶剂和水完全蒸发后,便形成了蜂窝状多孔膜。此外,发现蜂窝状多孔膜的形成与膜材料和成膜环境密切相关,其形貌可用膜孔的有序性、间距和孔径等参数表述^[10]。当然,蜂窝状多孔膜必须在潮湿的环境条件下才能制备^[11-12],刘艳花等^[13]研究了不同相对湿度等因素对膜孔径的影响,并分析了其亲疏水性变化情况。并且,王利平等^[14]还发现蜂窝状多孔膜膜孔径随聚合物浓度的增大而减小。

聚亚苯基砜(PPSU)作为一种新型膜材料,在其开发领域受到越来越多的关注。相比其他聚合物,PPSU 是一种机械强度高、韧性好、耐冲击性强、

基金项目:国家自然科学基金(21376030)

作者简介:常方(1991-),女,硕士研究生,主要从事大气污染方面的研究。

联系人:负延滨。

热稳定性好、耐高温和耐溶剂性的膜材料^[15-17]。然而在相关研究中,很少有人采用 PPSU 作为膜材料制备蜂窝状有序多孔膜。本研究在一定环境条件下,改变铸膜液中 PPSU 聚合物的浓度、溶剂(CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 混合液)和添加剂(丙酮)用量,通过扫描电镜观察所制蜂窝状多孔膜膜孔径的变化情况。

1 实验部分

1.1 原料

聚亚苯基砜(PPSU, 牌号 P3010 和 NAT), 德国巴斯夫公司; CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、丙酮, 均为分析纯, 北京化学试剂厂。

1.2 膜的制备

首先,按照一定质量比将 PPSU 溶于溶剂中,并用恒温搅拌器(SHZ-82 型,中国江苏国华仪器厂)搅拌 24h,使聚合物完全溶解,配制 PPSU 铸膜液,静置;然后,在室温下,将 PPSU 铸膜液浇铸在玻璃板上,立即用经水饱和的、相对湿度为 100% 的高湿度空气经过铸膜液表面;最后,水汽在铸膜液表面凝结成液滴,待溶剂挥发后,温度降低,形成一定的温度梯度,液滴蒸发,形成蜂窝状有序多孔膜。

1.3 膜的表征

通过扫描电镜(SEM, Quanta200 型,美国 FEI 公司)观察膜形态,观测前首先在膜表面喷金,之后在一定倍数下观察膜形态。

2 结果与讨论

2.1 聚合物浓度对多孔膜结构的影响

采用水滴模板法制备有序多孔膜,在一定湿度和温度的环境条件下,有机溶剂会挥发,导致铸膜液表面的温度迅速下降,产生一定的温度梯度,使高湿度环境中的水汽迅速冷凝,在铸膜液的表面形成液滴;由于有机溶剂和水的互不相溶性,聚合物会包裹凝结住表面的液滴,这样既可以稳定液滴,防止液滴互相融合,同时又限制液滴的生长,保证液滴的规整均一性;待溶剂和水挥发完全后,便形成蜂窝状有序多孔膜。在整个制备过程中,聚合物包裹水滴是关键性的一步,所以铸膜液中聚合物浓度对于多孔膜蜂窝状结构的形成具有极大影响^[18]。

表 1 显示了不同 PPSU 浓度下,多孔膜的平均膜孔径大小变化情况(以 CHCl_3 为溶剂)。由表可知,当 PPSU 浓度从 20g/L 上升到 70g/L,铸膜液中聚合物浓度对多孔膜的蜂窝状结构产生极大影响,

其平均膜孔径从 11.5 μm 减小至 4.4 μm ,呈逐渐减小的趋势;而在 40~60g/L 之间,平均膜孔径的变化最大。

表 1 不同 PPSU 浓度下多孔膜的平均膜孔径						
PPSU 浓度/(g·L ⁻¹)	20	30	40	50	60	70
平均膜孔径/ μm	11.5	11.3	11.1	8.9	4.9	4.4

图 1 为不同 PPSU 浓度下多孔膜的 SEM 图片。由图可知,20~70g/L 之间制备的多孔膜均为蜂窝状,且膜孔大小均匀合适,排列有序;超出这个浓度范围时无法制备有效的多孔膜。这是因为 PPSU 浓度适中,当高湿度环境中的水汽凝结到聚合物溶液表面形成液滴时,聚合物能够有效地包裹液滴,此时聚合物的固化速度与水汽凝结成液滴的速度相当,可以形成蜂窝状有序多孔膜;当 PPSU 浓度低于 20g/L 时,聚合物固化速度慢,不能及时有效地包裹液滴,因此形成的多孔膜会具有瑕疵,出现小孔;当 PPSU 浓度高于 70g/L 时,过大的铸膜液黏度使液滴不容易下沉,导致水汽凝结成的液滴尚未在聚合物溶液中下沉,聚合物却已固化完成,因此膜孔会“漂浮”在多孔膜表面,无法形成有序规整的多孔膜。

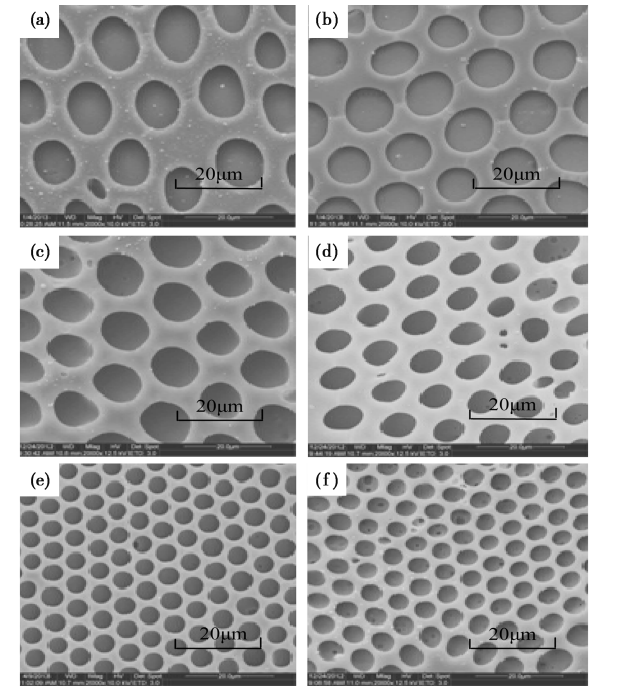


图 1 PPSU 浓度对多孔膜的影响
[(a)20g/L;(b)30g/L;(c)40g/L;(d)50g/L;(e)60g/L;(f)70g/L]

此外,从 SEM 图片中还可以看到,随着 PPSU 浓度的增加,多孔膜的孔径逐渐减小。膜孔径大小是由液滴大小决定的,“水滴成核”阶段则是决定膜

孔径大小的主导因素^[19]。因此,随着 PPSU 浓度的增加,聚合物表面凝结而成的水滴核越小,且铸膜液黏度会越大,包裹的液滴会减小,则膜孔径呈减小的趋势。

2.2 不同溶剂对多孔膜结构的影响

分别以 CHCl_3 和 CH_2Cl_2 为溶剂,配制 50g/L PPSU 铸膜液,制备蜂窝状有序多孔膜。SEM 结果如图 2 所示,当以 CHCl_3 为溶剂时,可形成规整的有序多孔膜,而 CH_2Cl_2 为溶剂时,多孔膜的膜孔径大小不均匀,且排列混乱。原因可能是:溶剂为 CHCl_3 时,溶剂的蒸发速度与聚合物的固化速度处于一种动态平衡^[20],而 CH_2Cl_2 的蒸发速度较快; CH_2Cl_2 的溶解度大于 CHCl_3 ,当高湿度环境中的水汽凝结在聚合物表面时, CH_2Cl_2 会部分溶解于液滴中,使溶剂和液滴发生融合,因此会导致膜孔大小不均,排列混乱的现象,而 CHCl_3 则能够很好的与液滴分离开,形成蜂窝状有序多孔膜。因此,相比 CH_2Cl_2 , CHCl_3 为最佳溶剂。

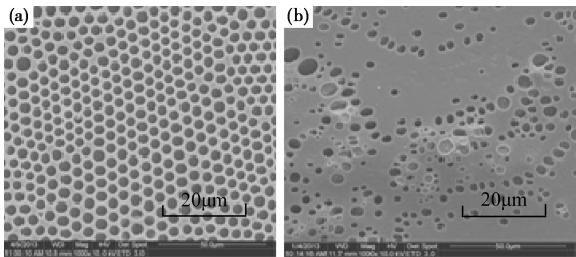


图 2 不同溶剂对多孔膜的影响
[(a) CHCl_3 ; (b) CH_2Cl_2]

由于 CHCl_3 和 CH_2Cl_2 性质具有差异性,而溶剂的挥发性和溶解性是成功制备蜂窝状有序多孔膜的重要因素,因此选择不同配比的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (V/V, 体积比,下同)作为溶剂,考察溶剂配比对多孔膜平均膜孔径的影响,结果如表 2 所示。由表可知,当 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 的比值增大时,膜孔径由 $8.9\mu\text{m}$ 变为 $3.6\mu\text{m}$,逐渐减小。

表 2 不同配比混合液下的平均膜孔径

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$	1:9	3:7	5:5	7:3	9:1
平均膜孔径/ μm	8.9	8.3	8.1	7.9	3.6

图 3 为不同配比的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 混合液下多孔膜的 SEM 图片。由图可知,随着 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 配比的增大,膜孔呈减小的趋势。造成这种现象的原因是, CHCl_3 沸点为 61.3°C , CHCl_3 为 39.8°C ,两种溶剂混合,沸点会降低,溶剂挥发性变大,造成聚合物表面的温度降低,使高湿度环境中的

水汽更易凝结在聚合物表面,形成液滴,则被聚合物包裹的液滴更大,因此,当液滴蒸发时形成的膜孔径会增大。

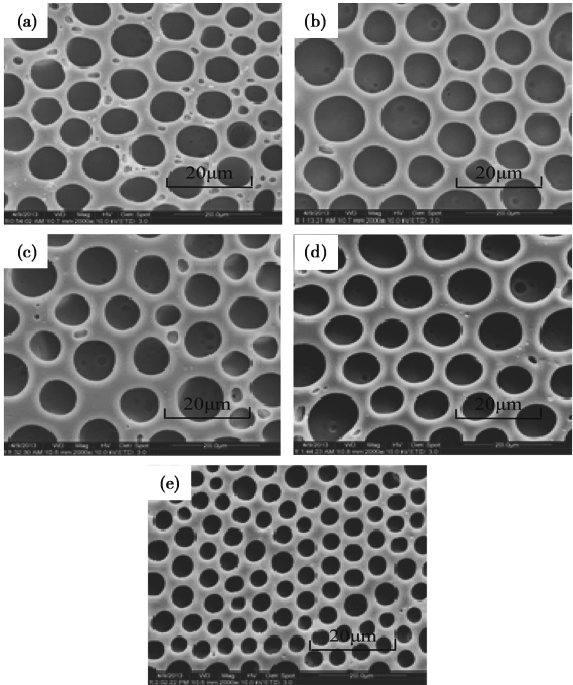


图 3 混合溶剂比例对多孔膜的影响
[(a)1:9; (b)3:7; (c)5:5; (d)7:3; (e)9:1]

2.3 添加剂对多孔膜结构的影响

丙酮极易挥发,用作添加剂可以有效地制备蜂窝状有序多孔膜,并且可以对其形成原理进一步进行解释。以 CHCl_3 作为溶剂,一定比例的丙酮作为添加剂,制备 50g/L 铸膜液,通过改变丙酮/ CHCl_3 比例(体积比,下同),观察蜂窝状有序多孔膜的变化状况,结果如表 3 所示。由表可知,随着丙酮添加量的不断增加,膜孔径由 $8.9\mu\text{m}$ 逐渐增大到 $13.3\mu\text{m}$ 。

表 3 不同丙酮/ CHCl_3 比例下的平均膜孔径

丙酮/ CHCl_3	0.1:20	0.3:20	0.5:20
平均膜孔径/ μm	8.9	10.7	13.3

丙酮/ CHCl_3 比例对多孔膜形貌的影响如图 4 所示。由图可知,当丙酮: $\text{CHCl}_3=0.1:20$ 时,膜孔径最小;当丙酮: $\text{CHCl}_3=0.5:20$ 时,膜孔径最大。原因主要是:一方面,丙酮具有强挥发性,当丙酮挥发时,可以降低聚合物表面的温度,高湿度环境中的水汽更易凝结在聚合物表面,使聚合物可以及时包裹液滴,造成膜孔径变大;另一方面,丙酮可以降低铸膜液的黏度,凝结在聚合物表面的液滴可以更好的下沉,被聚合物包裹,使膜孔变大。众所周知,高湿度环境中的水汽凝结成液滴的机制主要分为快速

成核和慢速生长两个阶段。慢速生长过程中,液滴的长大主要靠从高湿度环境中补充水分,液滴增长较慢,其半径和时间的关系是: $R-t^{1/3}$ ^[21],此外,单位时间内(t)增加的液滴半径(R)与温差 $[\Delta T, \Delta T = T_r - T_s]$,其中, T_r 为室温($^{\circ}\text{C}$), T_s 为聚合物表面温度($^{\circ}\text{C}$)]成正比, $dR/dt = \Delta T^{0.8}$ 。因此,丙酮的增加会加大挥发量,使温差增大,因此膜孔径会变大。

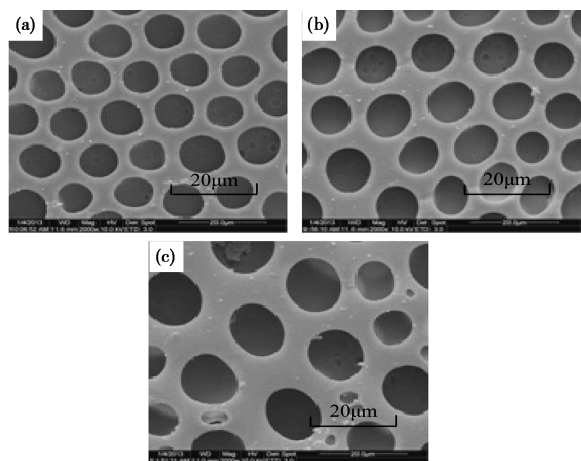


图 4 丙酮/ CHCl_3 比例对多孔膜形貌的影响
[(a)0.1:20;(b)0.3:20;(c)0.5:20]

3 结论

蜂窝状有序多孔膜在分离过滤、化学材料等领域具有极大的发展前景,而水滴模板法作为一种高效方便的制备手段,具有重要的科学研究价值。在潮湿空气中,采用水滴模板法,以 PPSU 铸膜液为原材料,可以成功制备蜂窝状有序多孔膜。结果表明:

(1)蜂窝状有序多孔膜的制备研究中,聚合物浓度过高或者过低都不能形成有效膜,最适范围为 20~70 g/L,且平均膜孔径随着聚合物浓度的增加而减小。

(2)相比 CH_2Cl_2 和 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 共混溶液, CHCl_3 是最佳溶剂,所制膜的膜孔规整有序。

(3)丙酮作为添加剂,当丙酮与 CHCl_3 溶剂比由 0.1:20 增加到 0.5:20 时,膜孔径逐渐增大,但膜孔数量减少。

参考文献

[1] Wijnhoven J E G J, Vos W L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania[J]. *Science*, 1998, 281(5378): 802-804.
[2] Nishikawa T, Nonomura M, Arai K, et al. Micropatterns based on deformation of a viscoelastic honeycomb mesh[J]. *Langmuir*, 2003, 19(15): 6193-6201.
[3] Nemoto J, Uraki Y, Kishimoto T, et al. Production of meso-

scopically patterned cellulose film[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(17): 1955-1958.

- [4] Shimomura M. Preparation of ultrathin polymer films based on two-dimensional molecular ordering[J]. *Progress in Polymer Science*, 1993, 18(2): 295-339.
[5] Bolognesi A, Mercogliano C, Yunus S, et al. Self-organization of polystyrenes into ordered microstructured films and their replication by soft lithography[J]. *Langmuir*, 2005, 21(8): 3480-3485.
[6] Pillai O, Panchagnula R. Polymers in drug delivery[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2001, 5(4): 447-451.
[7] 刘瑞来, 康晓燕, 刘俊劭. 水蒸汽辅助法构筑图案化蜂窝状多孔膜[J]. *德州学院学报*, 2012, 28(2): 53-62.
[8] François B, Pitois O, François J. Polymer films with a self-organized honeycomb morphology[J]. *Advanced Materials*, 1995, 7(12): 1041-1044.
[9] Tian Y, Dai C, Ding H, et al. Formation of honeycomb films from poly(L-lactide)-block-poly(ethylene glycol) via water-droplet templating[J]. *Polymer International*, 2007, 56(7): 834-839.
[10] 栗志广, 马晓燕, 洪清, 等. 呼吸图案法制备蜂窝状有序多孔薄膜及其功能化应用[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(3): 393-411.
[11] Peng J, Han Y, Yang Y, et al. The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating[J]. *Polymer*, 2004, 45(2): 447-452.
[12] Wang C, Mao Y, Wang D, et al. Fabrication of highly ordered microporous thin films by PS-b-PAA self-assembly and investigation of their tunable surface properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(6): 683-690.
[13] 刘艳花, 王丽华, 韩旭彤. 基于水滴模板法构筑可溶性聚酰亚胺规整多孔膜[J]. *膜科学与技术*, 2013, 33(4): 7-11.
[14] 王利平, 吕新虎, 李光, 等. 基于 RAFT 聚合的蜂窝状有序多孔膜的制备及表征[J]. *山东大学学报(工学版)*, 2012, 42(5): 113-117.
[15] Darvishmanesh S, Tasselli F, Jansen J C, et al. Preparation of solvent stable polyphenylsulfone hollow fiber nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 384(1): 89-96.
[16] Darvishmanesh S, Jansen J C, Tasselli F, et al. Novel polyphenylsulfone membrane for potential use in solvent nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 379(1): 60-68.
[17] Jullok N, Darvishmanesh S, Luis P, et al. The potential of pervaporation for separation of acetic acid and water mixtures using polyphenylsulfone membranes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175(22): 306-315.
[18] 申延明, 吴静, 卢欣, 等. 利用 Breath Figure 法制备具有 Honeycomb 结构的有机/无机复合膜[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(7): 1464-1468.
[19] Xu Y, Zhu B, Xu Y A. A study on formation of regular honeycomb pattern in polysulfone film[J]. *Polymer*, 2005, 46(3): 713-717.
[20] 田野, 施艳芳, 曾一鸣, 等. 高湿度条件下蜂窝孔结构的形成与控制[J]. *膜科学与技术*, 2005, 25(5): 78-84.
[21] Steyer A, Guenoun P, Beysens D, et al. Two-dimensional ordering during droplet growth on a liquid surface[J]. *Physical Review B*, 1990, 42(1): 1086-1088.

收稿日期: 2016-09-02

修稿日期: 2016-10-26