

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.013

电场强化制备荷电聚砜超滤膜及其性能

张芯, 齐思梦, 陈婧雯

(安康学院化学化工学院, 陕西安康 725000)

摘要: 采用高压电场强化技术, 结合相转化法制备荷电超滤膜。添加剂、溶剂与膜材料分别为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP K30)、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 与聚砜 (PSF), 主要对膜分离性能受到高分子聚合物质量分数、凝固浴温度、电场强度等因素的影响进行了研究与分析。结果表明, 高压电场强化不会改变膜的微观结构, 但会影响膜的分离性能。实验得到最佳制膜条件: PSF 质量分数为 20%, PVP K30 含量为 6%, 凝固浴温度为 30℃, 高压电场强化时间为 40 s, 电场强度为 3 kV, 此时, 膜的分离性能达到最佳, 膜的水通量为 166 L/(m²·h), 截留率为 93.3%。

关键词: 超滤膜; 聚砜; 荷电膜

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0071-04

Preparation and Performance of Charged Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Electric Enhancing Method

Zhang Xin, Qi Simeng, Chen Jingwen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ankang University, Ankang 725000, China)

Abstract: The charged ultrafiltration (UF) membranes were prepared by an external high voltage electric enhancing method via phase inversion technique. Polysulfone (PSF) was used as raw material, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was used as solvent, polyvinyl pyrrolidone (PVP K30) was chosen as additive, respectively. The effects of the composition of the casting solutions, bath temperature and electric field intensity on the separation performance were investigated. The results show that high voltage electric field does not change the microstructure of membranes, but affect the separation performance of the membrane. When the PSF content is 20% and the amount of PVP K30 is 6%, the bath temperature is 30℃, enhancing time of electric field is 40 s, and the electrostatic field intensity is 3 kV, the average water flux and the average rejection rate of the ultrafiltration membrane are 166 L/(m²·h), 93.3%, respectively.

Keywords: ultrafiltration membrane; polysulfone; charged membrane

膜分离技术作为一种新型分离技术, 具有分离、浓缩、纯化等功能, 操作简单, 高效节能, 目前已广泛运用于医药、化工、食品等领域^[1-4]。膜是膜分离技术的核心部件之一。提高膜的抗污染能力一直是膜研究领域的重要方向^[5-6], 一般来讲, 提高膜的抗污染能力可采用两种途径。一种途径是往铸膜液体系中加入亲水性物质, 从而提高膜的亲水性^[7-9], 另一种途径是制备出荷电膜^[10-13]。由于荷电膜的分离层含有固定电荷, 所以不但可以以孔径大小为基础进行物理筛分, 而且还可以基于静电力分离水内的离子, 其在耐污染、亲水性以及选择透过性等方

面都存在明显优势^[14-15]。

笔者采用物理改性技术, 利用高压电场强化技术, 结合相转化法制备荷电超滤膜。成膜原料、添加剂、溶剂分别为聚砜 (PSF)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP K30) 与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)。研究聚砜浓度、添加剂浓度、电场强度等因素对膜分离性能的影响, 可为荷电超滤膜的研发提供一定借鉴与参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PSF: 黏度 0.58, 大连聚砜材料公司;

PVP K30: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有

基金项目: 安康学院青年基金项目 (2020AYQN07)

通信作者: 张芯, 讲师, 主要从事高性能分离膜的制备及应用研究 E-mail: zhangxin0621@sina.com

收稿日期: 2021-02-05

引用格式: 张芯, 齐思梦, 陈婧雯. 电场强化制备荷电聚砜超滤膜及其性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4): 71-74, 108.

Zhang Xin, Qi Simeng, Chen Jingwen. Preparation and study on the performance of charged polysulfone ultrafiltration membrane by electric enhancing method[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 71-74, 108.

限公司;

NMP: 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

牛血清蛋白(BSA): 分子量 68 000 Da,天津市瑞金特化学品有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高压静电强化装置: 自制;

膜分离性能测试装置: 自制;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta 200 型, FEI 公司;

紫外—可见分光光度计: T6 型,北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 荷电聚砜超滤膜的制备

实验装置如图 1 所示,以该装置为基础,通过浸没沉淀转化法完成了膜的制备工作。超滤膜的制备步骤为:

(1) 开启高压直流电源,持续半小时的预热处理;

(2) 将干燥的 PSF(质量分数 16%~24%)、添加剂 PVP K30(质量分数 2%~10%) 溶解于一定量的 NMP 内,待获得均相铸膜液后,将铸膜液放置于 60℃ 的烘箱内进行脱气处理。脱气完成后,取少量铸膜液流延于干燥洁净的玻璃板上,通过刮刀进行刮膜。然后在 0~4 kV 的高压静电场内放入获得的膜,持续 10~60 s 的挥发,再浸入 20~40℃ 的蒸馏水内,通过非溶剂与溶剂间的交换,发生相分离。高压静电场下浸泡 30 s 后关闭直流高压电源;

(3) 制备好的膜在蒸馏水中浸泡 24 h,期间对其更换三次蒸馏水,待充分凝胶后检测性能。

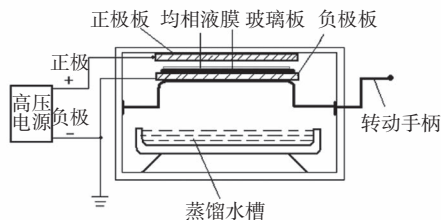


图1 高压电场强化装置

1.4 性能测试

将膜晾干后,依次对其进行脆断、喷金处理,通过 SEM 对膜的形貌进行表征。膜的分离性能主要包括纯水通量及对 BSA 溶液的截留率,测试装置见图 2。实验的操作压力为 0.1 MPa,错流过滤下进行测试。对纯水透过的体积进行测量与记录,基于

公式 (1) 便可获得纯水通量的数据:

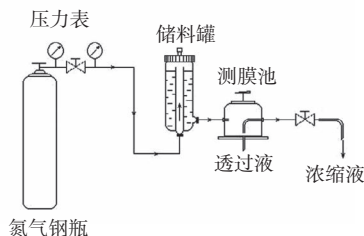


图2 膜分离性能测试装置图

$$J = \frac{V}{S \Delta T} \quad (1)$$

式中, J 为膜的纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; S 为膜有效面积, m^2 ; V 为透过液的体积, L ; ΔT 为测试时间, h 。

膜的截留率是评价膜分离性能的另一个重要指标。笔者在对截留率进行测定时,选择的分离体系是 BSA 溶液,其质量浓度为 1 g/L,截留率的数值根据公式 (2) 进行计算。

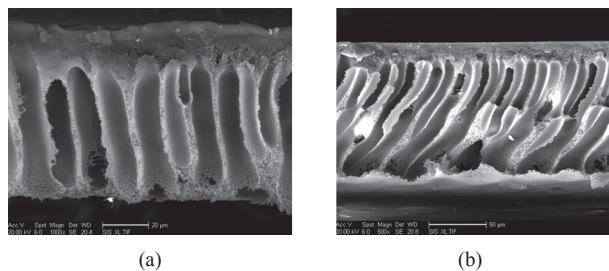
$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 为截留率; C_p 为透过液的浓度, g/L; C_r 为 BSA 原料液的浓度, g/L。

2 结果与讨论

2.1 膜形貌

未加电场及电场强度为 1 kV 条件下制备的 PSF 超滤膜断面形态结构如图 3 所示。



a—0 kV; b—1 kV

图3 PSF膜电镜图

由图 3 可知,高压电场强化过程并没有改变膜微观结构,两种 PSF 均具有典型非对称结构。分离膜由起筛分作用的表皮层、海绵层与较厚皮下指状孔构成,海绵层不厚,指状孔结构内壁布满了小孔。

2.2 PSF 质量分数对膜分离性能的影响

在凝固浴温度为 25℃、电场强化时间为 30 s、PVP K30 添加量为 5%、静电场强度为 1 kV 的条件下制备超滤膜,研究了 PSF 质量分数对膜分离性能的影响,实验结果见图 4。随着铸膜液中 PSF 含量的增加,膜的水通量下降,对 BSA 溶液的截留率有

所提高。这是由于铸膜液中聚合物的浓度增大,会导致体系黏度增加,有利于形成较为致密的表层,不利于皮层下指状孔的形成,直观表现为水通量降低,截留率升高。另一方面,当铸膜液体系中高分子聚合物浓度偏小时,有利于胶束聚集体孔的产生,此时,膜的特点表现为水通量高、截留率低。当 PSF 质量分数为 20% 时,膜的分离性能最佳,水通量为 $126.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率达 91.3%。

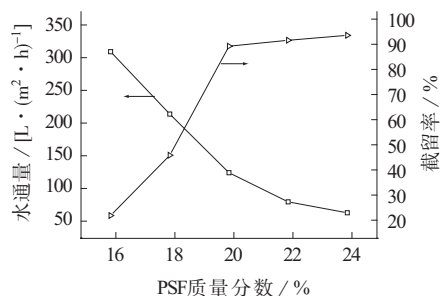


图4 不同 PSF 质量分数时膜分离性能

2.3 不同 PVP K30 的添加量对膜分离性能的影响

配制 PSF 质量分数为 20% 的铸膜液,添加 PVP K30 浓度分别为 2%,4%,5%,6%,8%,10%,在电场强度为 1 kV 静电场中制备超滤膜,不同质量分数的 PVP K30 对 PSF 膜分离性能的影响结果见图 5。

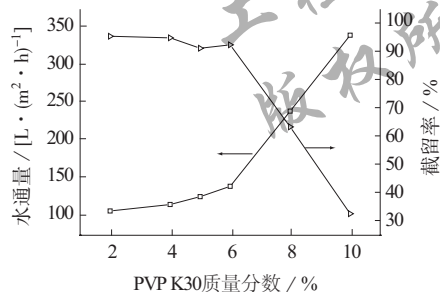


图5 不同 PVP K30 质量分数时膜分离性能

通过观察分析图 5 可以发现,在增加 PVP K30 的添加量后,会在减小截留率的同时,提高膜的水通量。这是由于 PVP K30 为亲水性聚合物,它的存在会加快溶剂与水的交换速度,有助于成膜过程中孔结构的形成,使膜通量提高,并减小截留率。在 90% 以上截留率的情况下, PVP K30 在总质量中的占比为 6% 时,膜可以获得最佳的分离性能,此时膜的水通量为 $140.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率为 92.5%。

2.4 凝固浴温度对膜分离性能的影响

确定 PSF 质量分数为 20%, PVP K30 的添加量为 6%,调节凝固浴温度为 20~40℃ 间,电场强化时间为 30 s,电场强度为 1 kV 的条件下制备超滤膜,图 6 为凝固浴温度对超滤膜分离性能的影响结果。

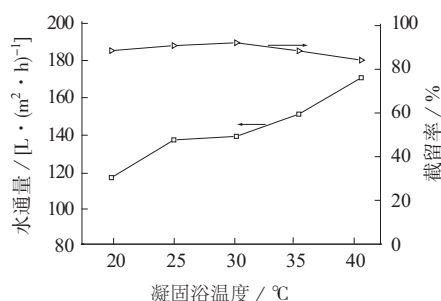


图6 不同凝固浴温度时 PSF 超滤膜分离性能

从图 6 可以看到,随着凝固浴温度的提高,也会明显提高膜水通量,不过截留率却不会出现明显的改变。这可能是因为随着凝固浴的温度升高,铸膜液中的溶剂向凝固浴中的扩散速度也会变快,从而形成大孔,因此,纯水通量变大;但是凝固浴的温度对膜表面孔径的影响不大,因此对 BSA 的截留率变化不明显。当凝固浴的温度为 30℃ 时,超滤膜的综合性能较好,此时,膜的水通量为 $142 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率达 93.8%。

2.5 电场强化时间对膜分离性能的影响

电场强化时间,也即初生态膜在进入凝固浴之前在空气中暴露的时间。其对 PSF 膜分离性能的影响见图 7。

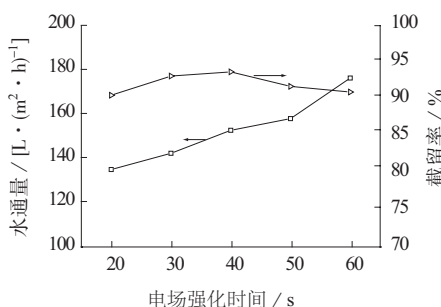


图7 不同电场强化时间时 PSF 膜分离性能

从图 7 可知,随着在空气中暴露的时间越长,膜的水通量增加,截留率的变化幅度不是很大,总体的趋势为先升高,后下降。这是因为,初生态膜在空气中放置的时间过长,表层与空气中的水分子接触时间变长,加快凝胶速度,导致膜孔数目变多,具体表现为膜的水通量升高。随着放置时间的进一步增加,可能导致溶剂挥发的多,聚合物分子的靠近导致形成致密的表皮层,膜的致密表皮层会提高膜的截留率,截留率小幅上升。同时,对初生态的 PSF 铸膜液层施加电场后,可能会引起某些分子基团的迁移,使得膜表面带电,导致对 BSA 溶液有了选择性的吸附,截留率有所降低。综上,以上的结果是电场强化

时间与空气中放置时间两方面因素共同引起的,最佳的电场强化时间为 40 s。

2.6 不同电场强度对膜分离性能的影响

随着静电场强度的增加,膜的水通量与截留率的变化幅度不大,水通量的变化在 10% 以内,截留率数值基本维持在 91%~93% 之间。PSF 超滤膜分离性能受电场强度的影响如图 8 所示。

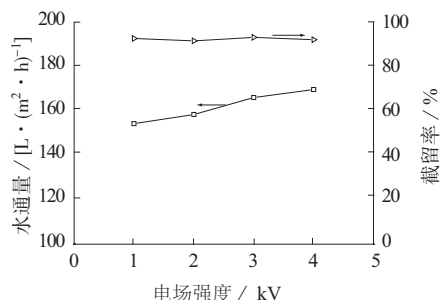


图 8 不同电场强度时 PSF 超滤膜分离性能

由图 8 可知,随着静电场强度的增加,膜的水通量逐渐增大。当静电场强度从 1 kV 增加到 4 kV 的过程中,膜的水通量由 $154.4 L/(m^2 \cdot h)$ 增至 $169.7 L/(m^2 \cdot h)$ 。这是由于对初生态膜施加高压电场后,可能引起了膜表面电荷性及电荷量的改变,从而引起膜分离性能的改变。静电场强度在 2~3 kV 时增幅最大,结合截留率数值,选择最佳的静电场强度为 3 kV,此时,PSF 膜的水通量为 $166 L/(m^2 \cdot h)$,对 BSA 溶液的截留率为 93.3%。

3 结论

高压电场强化并没有改变膜的微观结构,但会影响膜的分离性能。当静电场强度从 1 kV 增加到 4 kV 的过程中,膜的水通量由 $154.4 L/(m^2 \cdot h)$ 增至 $169.7 L/(m^2 \cdot h)$ 。在提高 PSF 含量后,会减小纯水通量,而截留率会有所提高;在提高聚乙烯吡咯烷酮含量后,会提高水通量,并降低截留率。实验得到的最佳制膜条件为:PSF 质量分数为 20%,PVP K30 质量分数为 6%,凝固浴温度为 30℃,电场强化时间为 40 s,电场强度为 3 kV,此时,膜的分离性能达到最佳,膜的水通量为 $166 L/(m^2 \cdot h)$,截留率为 93.3%。

参考文献

[1] 闫治攀,武瑞洁.超滤膜分离技术在中药制剂生产中的应用进展[J].中成药,2018,40(7):1572-1575.
Yan Zhipan, Wu Ruijie. Application progress of ultrafiltration membrane separation technology in production of traditional Chinese medicine preparation[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2018, 40(7): 1572-1575.

[2] 潘文强.膜分离技术在食品饮料行业中的应用[J].清洗世界,2019,35(3):56-57.
Pan Wenqiang. Application of membrane separation technology in food and beverage industry[J]. Cleaning World, 2019, 35(3): 56-57.
[3] 孙久义.我国膜分离技术综述[J].当代化工研究,2019(2):27-28.
Sun Jiuyi. Review of membrane separation technology in China[J]. Chemical Intermediate, 2019(2): 27-28.
[4] 林亚凯,何柳东,王业清,等.耐温超滤膜在焦化废水处理中的应用研究[J].膜科学与技术,2020,40(4):113-118.
Lin Yakai, He Liudong, Wang Yeqing, et al. Application of temperature-tolerance ultrafiltration membrane in coal coking waste water treatment[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(4): 113-118.
[5] 侯淑华,王雪,董雪,等.抗污染高分子分离膜研究进展[J].应用化学,2017,34(5):502-511.
Hou Shuhua, Wang Xue, Dong Xue, et al. Research progress in antifouling polymeric separation membranes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2017, 34(5): 502-511.
[6] Craig B, Mark W, Warren C, et al. New generation of low fouling nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2008, 221(1-3): 158-167.
[7] 王宗花,于海容,夏建飞,等.基于纳米材料有机-无机复合超滤膜的研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(1):86-90.
Wang Zonghua, Yu Hairong, Xia Jianfei, et al. Development of inorganic-organic blend ultrafiltration membranes based on nanomaterials[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1): 86-90.
[8] 吴清涛,王北福,姜洪涛,等.表面活性剂对 PVDF 超滤膜抗污染性能的研究[J].水处理技术,2016,42(10):39-43.
Wu Qingtao, Wang Beifu, Jiang Hongtao, et al. Effect of surfactant on the pollution performance of PVDF ultrafiltration membrane[J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(10): 39-43.
[9] An Quanfu, Li Feng, Ji Yanli, et al. Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 367(1-2): 158-165.
[10] 谢艳新,唐玉玲,杨倩,等.不同荷电性聚氯乙烯超滤膜制备及性能[J].高校化学工程学报,2020,34(6):1527-1535.
Xie Yanxin, Tang Yuling, Yang Qian, et al. Preparation and performance of different charged polyvinyl chloride ultrafiltration membranes[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020, 34(6): 1527-1535.
[11] Zhu Jianhua, Zhang Qifeng, Zheng Jifu, et al. Green fabrication of a positively charged nanofiltration membrane by grafting poly(ethylene imine) onto a poly(arylene ether sulfone) membrane

- Lu Fei, Peng Cheng. Analysis, comparison and application of common bridge reinforcement methods[J]. Highway, 2013(10):121-123.
- [3] 张立东. 聚氨酯水泥复合材料加固预应力混凝土空心板梁承载力研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2017.
- Zhang Lidong. Study on bearing capacity of prestressed concrete hollow slab strengthened with polyurethane cement composites[D]. Harbin: Northeast forestry university, 2017.
- [4] Guiwei Liu, Hisanori Otsuka, Atsuo Shimitsu. A foundational study on static and dynamic mechanical characteristics of the super lightweight and high strength material using fly-ash[J]. Journal of the Society of Materials Science Japan, 2006, 55(8):738-745.
- [5] Bao L H, Lan Y J, Zhang S F. Effect of NCO/OH molar ratio on the structure and properties of aqueous polyurethane from modified castor oil[J]. Iranian polymer journal, 2006, 15(9):737-746.
- [6] 郭建才,刘贵位,高峰,等. 钢筋混凝土空心板梁桥加固前后的破坏性荷载试验研究[J]. 公路,2017,62(4):152-157.
- Guo Jiancai, Liu Guiwei, Gao Feng, et al. Experimental study on destructive load of reinforced concrete hollow slab bridge before and after reinforcement[J]. Highway, 2017, 62(4):152-157.
- [7] 王剑琳,刘贵位,叶李水. 利用 MPC 复合材料进行空心板梁桥加固的应用技术研究[J]. 公路,2013(8):39-43.
- Wang Jianlin, Liu Guiwei, Ye Lishui. Research on the application technology of strengthening hollow slab girder bridge with MPC composite material[J]. Highway, 2013(8):39-43.
- [8] 孙全胜,张盛然.MPC 高韧性复合材料加固 PC 桥梁试验分析[J]. 低温建筑技术,2018,40(2):57-60.
- Sun Quansheng, Zhang Shengran. Test analysis of bridge reinforced by MPC high-toughness composite material[J]. Low Temperature Architecture Technology, 2018, 40(2):57-60.
- [9] 张可心. 聚氨酯水泥预应力钢丝绳抗弯加固钢筋混凝土 T 梁研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2018.
- Zhang Kexin. Study on reinforced concrete T-beams strengthened with a composite of prestressed steel wire ropes embedded in polyurethane cement[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2018.
- [10] 杨楠,孙全胜. 碳纤维聚氨酯水泥复合材料力学性能试验研究
-
- (上接第 74 页)
- containing tertiary amine groups[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 517(1):39-46.
- [12] Zhu Junyong, Guo Ningning, Zhang Yatao, et al. Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 465:91-99.
- [13] Gil H, Gregory R, Hoek E. Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349(1-2):349-357.
- [14] Contreras A E, Kim A, Li Q L. Combined fouling of nanofiltration membranes: Mechanisms and effect of organic matter[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 327 (1-2):87-95.
- [15] Hurwitz G, Guillen G, Hoek E. Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349:349-357.
- [J]. 聚氨酯工业, 2019, 34(4):35-38.
- Yang Nan, Sun Quansheng. Experimental study on mechanical properties of carbon fiber polyurethane cement[J]. Polyurethane industry, 2019, 34(4):35-38.
- [11] Lin Wei-Ting, Lee Wen-Jau. Effects of the NCO / OH molar ratio and the silica contained on the properties of waterborne polyurethane resins[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 522:453-460.
- [12] 张青松. 固废微粉 / 聚氨酯复合材料制备及组织和力学性能研究[D]. 南京:东南大学,2018.
- Zhang Qingsong. Preparation, microstructure and mechanical properties of solid waste micropowders / polyurethane composites[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.
- [13] 赵浩成. 室温固化新型聚氨酯弹性体的制备及性能研究[D]. 太原:太原理工大学,2012.
- Zhao Haocheng. The research for the synthesis and properties of room temperature curing novel polyurethane elastomer[D]. Taiyuan: Taiyuan university of technology, 2012.
- [14] 谢富春,胡治元,余东升,等. 聚醚型聚氨酯弹性体的合成[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007(1):46-49.
- Xie Fuchun, Hu Zhiyuan, Yu Dongsheng et al. Synthesis of polyether type polyurethane elastomer[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2007(1):46-49.
- [15] 李金刚. 聚醚酯聚氨酯弹性体的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2011.
- Li Jingang. Study on poly(ether-ester)urethane elastomers[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2011.
- [16] 谢富春,郭福全. 聚醚型聚氨酯性能的影响因素[J]. 弹性体, 2011, 21(02):44-47.
- Xie Fuchun, Guo Fuquan. Influential factors of property on polyether-polyol type polyurethane[J]. China Elastomerics, 2011, 21(2):44-47.
- [17] 赵小平. 浇注型聚氨酯弹性体复合材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2008.
- Zhao Xiaoping. Preparation of casting polyurethane elastomer composites and their properties[D]. Harbin: Harbin engineering university, 2008.