

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.007

聚砜中空纤维超滤膜制备及性能

陈俊波,符秀娟

(海南职业技术学院,海口 570216)

摘要:以聚砜(PSU)为成膜聚合物,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为成孔添加剂,二甲基乙酰胺为溶剂,采用干-湿法纺丝工艺和浸没沉淀相转化法制备了 PSU 中空纤维膜,研究了添加剂含量、凝固浴温度、干纺程对中空纤维膜结构与性能的影响。结果表明,随着添加剂 PVP 含量的增大,在 PSU 中空纤维膜表皮层形成贯通膜孔,皮层变薄,孔径变大,指状孔发达,水通量提高,截留率下降;凝固浴温度升高对膜水通量起到一定的抑制作用,凝固浴温度为 30℃时,制得的膜具有较高的水通量和卵清蛋白截留率,以及较高的孔隙率;干纺程的大小对膜性能有重要影响,当干纺程为 11 cm 时,膜纯水通量为 200 L/(m²·h),截留率为 90%,综合性能较好。

关键词:聚砜;中空纤维膜;添加剂;凝固浴温度;干纺程

中图分类号:TQ028.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)03-0039-05

Preparation and Properties of Polysulfone Hollow Fiber Membrane

Chen Junbo, Fu Xiujuan

(Hainan College of Vocation and Technique, Haikou 570216, China)

Abstract : Polysulfone (PSU) hollow fiber membrane was prepared via dry wet spinning process and immersion precipitation phase inversion method, which PSU was used as film-forming polymer, polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as pore-forming additive and dimethylacetamide was used as solvent. The effects of PVP concentration, coagulation bath temperature and dry-spinning path on structures and performances of the PSU hollow fiber membranes were investigated. The results indicated that with the increase of PVP concentration, membrane pores were formed in the skin layer of PSU hollow fiber membrane, the skin layer became thinner, the pore diameter became larger, the finger-like pores developed, the water flux increased, and the rejection coefficient decreased. The rise of coagulation bath temperature had a certain inhibitory effect on the membrane water flux. When the coagulation bath temperature was 30℃, the prepared membrane had higher water flux, ovalbumin interception rate and higher porosity. The size of the dry spinning path had an important influence on the membrane performance. When the dry spinning path was 11 cm, the pure water flux of the membrane was 200 L / (m² · h), the interception rate was 90%, and the comprehensive performance was better.

Keywords : polysulfone ; hollow fiber membrane ; additive ; coagulation bath temperature ; dry-spinning path

聚砜 (PSU) 是一种热塑性工程塑料,其分子链中含有硬段苯环基团、软段醚键基团及稳定的砜键,不仅具有优良的耐热性能,而且具有良好的耐紫外光、耐氧化、耐老化、耐水解、耐酸碱及较好的力学强度,是目前工业上应用极其广泛的超滤膜材料^[1]。

自 20 世纪 60 年代 S. Loeb 等^[2]采用浸没沉淀相转化法制备不对称膜以来,该方法就成为制备

分离膜的重要方法之一。在多个领域得到广泛应用的 PSU 超滤膜大多是采用浸没沉淀相转化法制得。研究表明,铸膜液组成、纺丝制膜条件等都会不同程度地影响超滤膜的结构和性能^[3-6]。A. F. Smail 等^[7]研究了 PSU 浓度对膜结构的影响。结果表明,随着 PSU 浓度增加,膜结构具有更加致密的表层和更明显的过渡层,且孔径尺寸随之减小,选择性增加,

通讯作者:符秀娟,高级工程师,主要研究方向为药物制剂与分析 E-mail: fxj58k@163.com

收稿日期:2020-01-03

引用格式:陈俊波,符秀娟.聚砜中空纤维超滤膜制备及性能[J].工程塑料应用,2020,48(3):39-43.

Chen Junbo, Fu Xiujuan. Preparation and properties of polysulfone hollow fiber membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):39-43.

渗透性下降。B. Chakrabarty 等^[8-9]研究了聚乙二醇(PEG)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)相对分子质量变化对膜结构和性能的影响。曹晨等^[10]使用不同种类的添加剂制备 PSU 超滤膜,研究了添加剂对 PSU 超滤膜亲水性能以及过滤性能的影响。安亚欣等^[11]采用 PEG 为添加剂,1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂制备了 PSU 超滤膜,系统研究了 PEG 含量和分子量对 PSU 超滤膜结构和性能的影响。S. H. Chen 等^[12]对醇类添加剂进行了研究,发现极性添加剂可以加快分相,形成不对称多孔膜。刁婧等^[13]研究了 PVP、十六醇、Tween 等不同添加剂对 PSU 超滤膜性能的影响。安树林等^[14]研究了 PSU 中空纤维超滤膜的微孔结构对初始通量衰减的影响。I. C. Kim 等^[15]研究了二甘醇二甲醚、1,4-二氧六环、 γ -丁内酯以及丙酮等作为添加剂对 PSU 膜孔径的影响。Ji Dawei 等^[16]采用氧化石墨烯(GO)作为添加剂,制备了 PSU/GO 共混中空纤维膜,该膜在处理模拟纺织废水时具有长期稳定性。

笔者以 PSU 为成膜聚合物, PVP 为成孔添加剂, 二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂, 采用干-湿法纺丝工艺和浸没沉淀相转化法制备了 PSU 中空纤维膜, 研究了添加剂含量、凝固浴温度、干纺程对 PSU 中空纤维膜结构与性能的影响, 确定最佳制膜工艺条件, 制备出综合性能较好的 PSU 中空纤维膜。

1 实验部分

1.1 原材料

PSU : P3500, 法国 Solvay 公司;

PVP : K30, 分析纯, 天津天泰精细化学品有限公司;

DMAC : 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

卵清蛋白: 生化试剂, 相对分子质量 45 000, 上海博蕴生物科技有限公司。

1.2 仪器及设备

干-湿法纺丝机: 天津新三维技术有限公司;

生物显微镜: CX21 型, 奥林巴斯公司;

水通量测试仪: 自制;

电子单纱强力仪: YG061 型, 莱州市电子仪器有限公司;

紫外吸光度测试仪: UV-2450 型, 日本岛津仪器有限公司;

环境扫描电子显微镜(SEM): Quanta 200 型, 捷克 FEI 公司。

1.3 PSU 中空纤维膜制备

将真空干燥后的 PSU 与添加剂 PVP、溶剂 DMAC 按一定比例放入纺丝机料罐中, 并于 80℃ 搅拌加热 8 h, 使之溶解成透明、均一、稳定溶液。待搅拌完成, 静置脱泡 12 h。以氮气作压力源, 纺丝液经过滤装置、计量泵后进入插入管式喷丝头, 同时将芯液通入喷丝头, 使用干-湿法纺丝工艺, 制得 PSU 中空纤维膜。将 PSU 中空纤维膜浸入蒸馏水中 24 h, 以去除添加剂和残留溶剂, 然后浸入甘油水溶液中, 以保持分离膜的微孔结构, 最后于空气中自然干燥。取长度约为 20 cm 的 10 根中空纤维, 将两端固定在一起, 将其插入注满环氧树脂的硬管中, 待树脂固化 24 h 后, 得到膜组件, 待测。

1.4 性能测试表征

(1) 中空纤维膜内、外径。

采用带标尺的生物显微镜测量 PSU 中空纤维膜内、外径, 每个膜样品至少测定 5 个截面, 取其平均值。

(2) 纯水通量。

室温下用实验室自制水通量装置测试, 测试工作压力为 0.1 MPa。每组测试前均在 0.1 MPa 压力下预压 30 min, 水通量的计算按式(1)。

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中: J ——纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$;

V ——过滤液体积, L ;

A ——膜有效分离面积, m^2 ;

t ——获得 V 体积过滤液所需时间, h 。

(3) 截留率。

采用卵清蛋白作为截留物质, 并用容量瓶配制 500 mg/L 溶液, 在室温下用自制的通量测试设备进行超滤, 在恒温恒压(25℃, 0.1 MPa)下预压 20 min, 然后接出一定量的透过液, 在分光光度计一定波长(280 nm)下分别测量原料液与透过液吸光度, 并换算成质量浓度, 按式(2)计算出 PSU 膜对卵清蛋白的截留率。

$$R = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R ——截留率, %;

c_1 ——原料液中卵清蛋白质量浓度, mg/L ;

c_2 ——渗透液中卵清蛋白质量浓度, mg/L 。

(4) 孔隙率。

PSU 膜的孔隙率采用重量法测定, 即取一定数

量的 PSU 中空纤维膜样品,将其放入蒸馏水中充分浸润,取出甩干分离膜表面水分,再将膜放入称量瓶中测得湿重,然后将膜置入烘箱中充分干燥,再测其干重,按式 (3) 计算孔隙率。

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\frac{W_2}{\rho_2}}{\frac{W_1 - W_2}{\rho_1} + \frac{W_2}{\rho_2}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中: ε ——孔隙率, %;

ρ_1 ——25℃时水的密度, 0.998 g/cm³;

ρ_2 ——25℃时 PSU 的密度, 1.24 g/cm³;

W_1, W_2 ——膜湿态、干态质量, g。

(5) 膜形态结构。

将 PSU 膜在真空干燥箱中充分干燥后,用液氮冷冻淬断得到其断面,将膜的表面和断面进行真空喷金,并在 SEM 下观察膜结构形态。

2 结果与讨论

2.1 PVP 含量对 PSU 膜性能的影响

实验中,保持 PSU 质量分数为 16%,凝固浴温度为 30℃,不同 PVP 含量时 PSU 中空纤维膜的水通量和截留率见图 1。随着 PVP 含量的增加,纯水通量显著上升,而截留率下降。一方面, PVP 和 PSU 为非相容性聚合物, PVP 的加入将会在皮层形成更多的聚集体孔,而且随着 PVP 含量增加,其在纺丝液中形成的聚集体会增大、增多,使表层的孔隙率增加,从而降低膜的阻力,使水通量上升,截留率下降。另一方面, PVP 是亲水性表面活性剂,降低了纺丝液表面张力,当纺丝液进入凝固浴后,凝固浴中的非溶剂迅速扩散进入纺丝液,在 PSU 中空纤维膜表皮层形成贯通膜孔,并且容易形成大孔,且皮层变薄,因此 PSU 膜纯水通量升高,截留率下降。

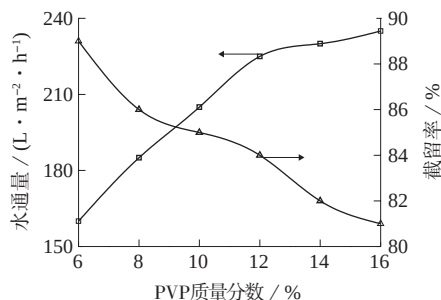


图 1 不同 PVP 含量时 PSU 中空纤维膜的水通量和截留率

不同 PVP 含量时 PSU 中空纤维膜的孔隙率和孔径见表 1。随着添加剂 PVP 含量增加,孔隙率也随之上升。这是由于添加剂 PVP 大多数在膜基体

中被截留,在凝胶浴中流动性很低,使得热力学不稳定,促进相分离。另一方面,被截留在膜表面的 PVP 因为具有很强的亲水性,能加快成膜时溶剂和沉淀剂的交换,从而形成大的指状孔结构,孔与孔贯通性较好,膜的孔隙率也随之增加。

表 1 不同 PVP 含量时 PSU 中空纤维膜的孔隙率和内外径

PVP 质量分数 / %	孔隙率 / %	外径 / mm	内径 / mm
6	67	1.191	0.64
8	72	1.197	0.68
10	75	1.203	0.72
12	79	1.209	0.73
14	80	1.217	0.73
16	82	1.224	0.73

2.2 凝固浴温度对 PSU 中空纤维膜性能的影响

实验中,保持 PSU 质量分数 16%, PVP 质量分数为 10% 不变,不同凝固浴温度时 PSU 中空纤维膜的水通量和截留率见图 2。由图 2 可知,在 10 ~ 30℃ 范围内,随着凝固浴温度上升, PSU 膜纯水通量和卵清蛋白截留率都呈增加趋势。这是因为随凝固浴温度上升,凝固浴中非溶剂向纺丝液中扩散速率增加,同时纺丝液中添加剂和溶剂向凝固浴中扩散的速率也有所增加,使得 PSU 的沉淀固化速度提高, PSU 膜结构疏松,孔隙率升高。然而,当温度高于 30℃ 时,随凝固浴温度升高,水通量逐渐降低,截留率也呈现降低的趋势。这可能是由于随着凝固浴温度升高,分子运动剧烈,膜表层聚合物聚集,造成高的纺丝液黏度,传质阻力增加,使得膜的分相机理更接近延迟相分离,膜表层致密层变厚,膜水通量逐渐减小。

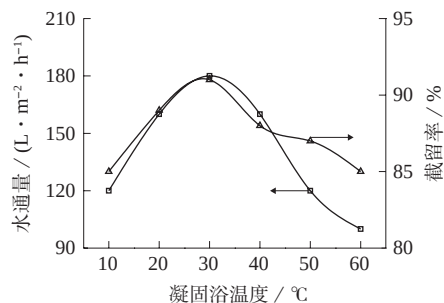


图 2 不同凝固浴温度时 PSU 中空纤维膜的水通量和截留率

不同凝固浴温度时 PSU 中空纤维膜的孔隙率和内外径见表 2。随凝固浴温度的升高,孔隙率呈现先上升后下降的趋势,而内外径变化较小。当温度在 10 ~ 30℃ 的范围内,随凝固浴温度升高,热力学性能更加稳定,需要更多非溶剂才能产生相分离,并使聚合物贫相区不断长大,容易形成较为疏松的膜表面多孔结构;同时,随着凝固浴温度上升, PSU

膜表面相转化速率提高,聚合物凝胶速度加快,由此微孔数量和密度增加,孔隙率得到提高,因而当凝固浴温度为 30℃,孔隙率最大,而此时水通量也较高,截留率也达到最大值。

表 2 不同凝固浴温度时 PSU 中空纤维膜的孔隙率和内外径

凝固浴温度 / °C	孔隙率 / %	外径 / mm	内径 / mm
10	50	1.143	0.61
20	60	1.144	0.62
30	67	1.148	0.63
40	61	1.150	0.62
50	57	1.152	0.61
60	51	1.154	0.61

2.3 干纺程对膜性能的影响

干纺程,即制膜液从喷丝头到凝固浴液面在空气中暴露的空间距离,它的长短对中空纤维膜的结构和性能影响很大。研究中选择 PSU 质量分数 16%, PVP 质量分数为 10%,凝固浴温度为 30℃,改变干纺程的大小,使其在 5~20 cm 变化。不同干纺程时 PSU 膜的水通量和截留率见图 3。

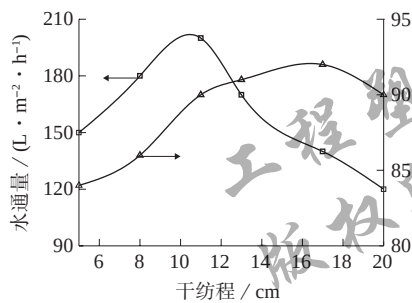


图 3 不同干纺程时 PSU 膜的水通量和截留率

从图 3 可以看出,随干纺程增加,PSU 膜的截留率呈升高趋势,而水通量呈现先增大后减小的趋势。最初,随着干纺程的增加,水通量增大可能是由于铸膜液自身的重力使 PSU 膜被拉伸,也可能是由空气段溶剂的吸水特性所决定的,使得中空纤维膜在干纺程 11 cm 时,水通量出现了极大值。当干纺程大于 11 cm 时,随着溶剂进一步挥发,纺丝液表层 PSU 浓度不断增加,并且聚合物相互接近聚集,从而在膜表层形成结构致密的皮层,干纺程越大,皮层致密程度越高,使得 PSU 膜水通量降低,截留率升高。综合比较可知,当干纺程为 11 cm 时,膜的纯水通量为 200 L/(m²·h),截留率为 90%,综合性能比较好。

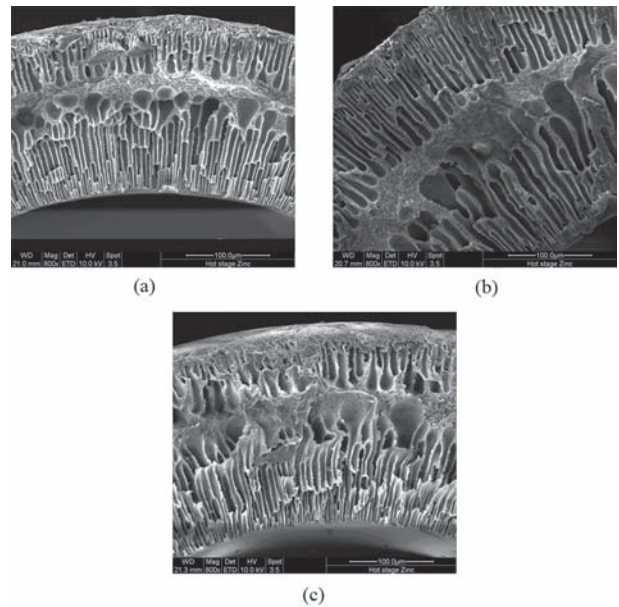
不同干纺程时膜的孔隙率和内外径见表 3。从表 3 可知,随着干纺程的增加,孔隙率呈现先缓慢上升后显著下降的趋势,而中空纤维膜的内外径呈现

波动变化的趋势。在干纺程增大的初期,由于溶剂 DMAc 具有较强吸水性,随着干纺程的增加,溶剂吸水量不断增加,并且吸水量大于溶剂挥发量,有利于形成疏松的皮层膜孔结构,因此膜孔隙率增大,但增大的幅度并不是十分明显。而在干纺程增大的后期,膜的孔隙率有小幅下降的趋势。实验结果表明,当干纺程为 11 cm 时,可以获得孔隙率最大的超滤膜,此时膜的性能较好。

表 3 不同干纺程时 PSU 中空纤维膜的孔隙率和孔径

干纺程 / cm	孔隙率 / %	外径 / mm	内径 / mm
5	60	1.210	0.67
8	63	1.214	0.70
11	66	1.206	0.68
14	60	1.204	0.67
17	55	1.202	0.68
20	51	1.201	0.68

图 4 是不同干纺程时 PSU 膜的断面形貌。从图 4 可以看出,PSU 中空纤维膜的断面结构由两层指状孔层和中间的一层海绵层组成,海绵层可以分离外层和内层的大孔,也提供纤维更大的强度。当干纺程分别为 5 cm 和 11 cm 时,膜结构趋于疏松,出现较大的指状孔,海绵状的结构较少。这是由于随着干纺程的增加,初生态膜的重力增加,对初生态膜拉力增加,膜表面受力后,使部分受到破坏,孔径变大,因此有利于指状孔的形成。当干纺程为 17 cm 时,膜的结构变得更加致密,海绵层的结构有所增加,大孔结构有所改善。



a—5 cm ; b—11 cm ; c—17 cm

图 4 不同干纺程下 PSU 膜截面 SEM 照片

3 结论

(1) 随着添加剂 PVP 含量的增加,形成大的指状孔结构,孔与孔贯通性较好,水通量提高,膜的孔隙率也随之增加。

(2) 凝固浴温度的升高对膜水通量起到一定的抑制作用,凝固浴温度为 30℃ 时,制得的膜具有较高的水通量和卵清蛋白截留率,以及较高的孔隙率。

(3) 干纺程的大小对膜性能有重要影响,当干纺程为 11 cm 时,膜的纯水通量可达 200 L/(m²·h),截留率为 90% 以上,综合性能比较好。

参考文献

- [1] Tan X M, Rodrigue D. A review on porous polymeric membrane preparation. part I: Production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride)[J]. *Polymer*, 2019, 11(7):1 160–1 199.
- [2] Loeb S, Sourirajan S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane[J]. *Advances in Chemistry Series*, 1963, 38:117–132.
- [3] Warsinger D M, Chakraborty S, Tow E W, et al. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 81:209–237.
- [4] Kheirieh S, Asghari M, Afsari M. Application and modification of polysulfone membranes[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2018, 34:657–693.
- [5] Abdelrasoul A, Doan H, Lohi A, et al. Morphology control of polysulfone membranes in filtration processes: A critical review[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2015, 2:22–43.
- [6] 雷晓慧, 丁雪佳, 王林生, 等. 相转化法制备聚砜膜研究进展 [J]. *中国塑料*, 2013, 27(1):13–16.
Lei Xiaohui, Ding Xuejia, Wang Linsheng, et al. Progress in research on polysulfone membrane by phase-inversion[J]. *China Plastics*, 2013, 27(1):13–16.
- [7] Smail A F, Lai P Y. Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathinskin asymmetric polysulfone membranes for gas separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 33(2):127–143.
- [8] Chakraborty B, Ghoshal A K, Purkait M K. Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 315:36–47.
- [9] Chakraborty B, Ghoshal A K. Effect of molecular weight of PEG on membrane Morphology and transport properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 309:209–221.
- [10] 曹晨, 钱建华, 曹原, 等. 添加剂对聚砜超滤膜亲水性能及过滤性能的影响分析 [J]. *现代纺织技术*, 2018, 26(5):5–10.
Cao Chen, Qian Jianhua, Cao Yuan, et al. Analysis of additives on hydrophilic properties and filtration properties of polysulfone ultrafiltration membrane[J]. *Advanced Textile Technology*, 2018, 26(5):5–10.
- [11] 安亚欣, 张奇峰, 张所波. 聚乙二醇添加剂对聚砜超滤膜结构和性能的影响 [J]. *膜科学与技术*, 2015, 35(5):64–70.
An Yaxin, Zhang Qifeng, Zhang Suobo. Effects of PEG additives on morphology and performance of polysulfone membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2015, 35(5):64–70.
- [12] Chen S H, Liou R M, Lai J Y. Effect of the polarity of additional solvent on membrane formation in polysulfone / N-methyl-2-pyrrolidone / water ternary system[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43:3 997–4 007.
- [13] 刁婧, 高英, 乔莎莎, 等. 添加剂对聚砜超滤膜性能的影响 [J]. *东华大学学报: 自然科学版*, 2012, 38(3):246–250, 271.
Diao Jing, Gao Ying, Qiao Shasha, et al. Effect of different additives on the properties of polysulfone Ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Donghua University: Natural Science*, 2012, 38(3):246–250, 271.
- [14] 安树林, 李万春, 倪澄峰. 聚砜中空纤维超滤膜的微孔结构对初始通量衰减的影响 [J]. *天津工业大学学报*, 2015, 34(2):21–23, 27.
An Shulin, Li Wanchun, Ni Chengfeng. Effect of microporous structure of polysulfone hollow fiber ultrafiltration membrane on initial flux attenuation[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2015, 34(2):21–23, 27.
- [15] Kim I C, Lee K H. Effect of various additives on pore size of polysulfone membrane by phase-inversion process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(9):2 562–2 566.
- [16] Ji Dawei, Xiao Changfa, An Shulin, et al. Preparation of high-flux PSF / GO loose nanofiltration hollow fiber membranes with dense-loose structure for treating textile wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363:33–42.
- [17] An Y F, Tai Z X, Yan X B, et al. Tribological property of GO / UHMWPE composites under the lubrication of bovine serum albumin[J]. *Tribology*, 2012, 32(6):533–537.
- [18] Chen Y, Qi Y, Tai Z, et al. Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide / ultrahigh molecular weight polyethylene composites[J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(6):1 026–1 033.
- [19] 辛小翠, 王云霞, 王梦娇, 等. 纳米锌填充超高分子量聚乙烯复合材料微动摩擦磨损性能 [J]. *润滑与密封*, 2019, 44(5):47–52.
Xin Xiaocui, Wang Yunxia, Wang Mengjiao, et al. Investigation on fretting wear behavior of nano-Zn / UHMWPE composites[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 44(5):47–52.

(上接第 38 页)