

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.001

聚砜中空纤维膜的亲水改性研究^{*}

钟金成^{1,2}, 张敏敏², 肖登荣³, 姚勇², 秦舒浩², 何颖¹

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001; 2. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550014; 3. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 将吐温 80 或磺化聚砜 (SPSF) 加入聚砜-聚乙二醇 400-二甲基乙酰胺 (PSF-PEG400-DMAc) 体系, 共混制成均一铸膜液, 采用浸入沉淀相转化法制备聚砜中空纤维超滤膜, 考察吐温 80 或 SPSF 对聚砜中空纤维膜的亲水改性效果。对膜结构、铸膜液黏度、纯水通量、截留率、拉伸强度等进行了表征。研究表明, SPSF 相比吐温 80 对膜的亲水性改善更明显。当 SPSF 质量分数为 1.5% 时, 就可将 PSF 中空纤维膜的纯水通量提高一倍以上, 膜纯水通量达到 $302 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 对牛血清白蛋白 (BSA) 的截留率达到 93%。

关键词: 聚砜; 亲水改性; 共混; 吐温 80; 磺化聚砜

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0001-05

Research on Hydrophilic Modification of Polysulfone Hollow Fiber Membrane

Zhong Jincheng^{1,2}, Zhang Minmin², Xiao Dengrong³, Yao Yong², Qin Shuhao², He Ying¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. Material Technology Innovation Base of Guizhou, Guiyang 550014, China; 3. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The hydrophilic additives Tween80 and sulfonated polysulfone (SPSF) added in the PSF-PEG400-DMAc system, which polysulfone hollow fiber membrane was prepared via spinning and immersion precipitation phase inversion method. In order to improve the hydrophilic of polysulfone hollow fiber membrane, the different content of Tween80 or sulfonated polysulfone were adjusted. The modified membrane was characterized by SEM, the viscosity of the polysulfone casting solution, pure water flux and retention rate of bovine serum albumin (BSA) were studied. The results show that sulfonated polysulfone is more effective than Tween 80. The pure water flux of the membrane with 1.5% SPSF increases due to more than double, is $302 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, the retention rate for BSA reaches 93%.

Keywords: polysulfone; hydrophilic modification; blending; Tween80; sulfonated polysulfone

聚砜 (PSF) 中空纤维膜由于其良好的稳定性, 自问世以来受到越来越多的青睐, 在各种工业生产、水质净化等方面得到广泛的应用。相转化法制备的聚砜中空纤维超滤膜, 虽然力学强度高、化学稳定性和热稳定性好, 但由于聚砜本身的亲水性较差, 导致膜的水通量不高, 并且很容易在使用过程中由于有机物沉积等造成膜的不可逆吸附, 降低了膜的分离效率和使用寿命^[1]。所以对聚砜膜进行亲水改性是目前对聚砜膜研究的重要方向。将亲水性材料与聚砜进行共混来提高聚砜超滤膜的亲水性是目前有效的改进途径之一。

吐温 (Tween) 是一类非离子型乳化剂, 它的通用名是聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯, 有多种牌号, 其中具有代表性的是 Tween20, Tween40, Tween60 和 Tween80 等。刁婧等^[2]报道了这 4 种牌号对 PSF 平板膜性能的影响, 研究指出, 添加 Tween80 的 PSF 膜纯水通量最高。笔者选用 Tween80 和磺

化聚砜 (SPSF) 作为 PSF 中空纤维膜的亲水改性剂。Tween80 的化学结构式如图 1 所示^[3]。Tween80 分子中含有羟基, 亲水性较强, 因而许多研究者将其加入 PSF 膜中以提高膜的渗透性能^[4]。

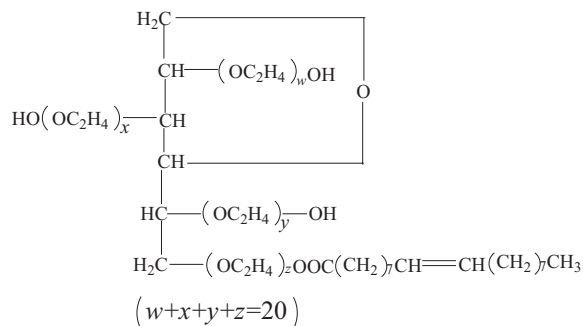


图 1 Tween80 的结构式

^{*} 贵州省工业攻关计划项目(项目号: 黔科合 GY 字[2014] 3010), 贵州省科技计划(黔科合省合[2014] 7004)

联系人: 何颖, 讲师, 从事聚合物结构与性能的研究

收稿日期: 2015-09-15

图2为SPSF的结构式。SPSF因其在分子链中引入了极性的磺酸基团,其亲水性增加,磺化后的PSF膜的表面自由能降低,膜抗蛋白质污染性能提高,同时磺化后的膜更易清洗。但是SPSF的成膜性较差,为结合PSF较好的成膜性和SPSF较高的亲水性的特点,可将两者混合制备出性能优异的PSF/SPSF合金膜。

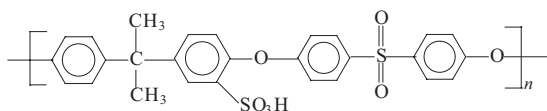


图2 SPSF的结构式

笔者以PSF为膜材料,聚乙二醇(PEG)400为致孔剂、二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,添加亲水性的Tween80或SPSF,共混成均一溶液后采用浸入沉淀相转化法制备超滤膜。制备过程中通过调节Tween80和SPSF的含量,对膜的结构和亲水性能进行调控,从而优化膜的分离效率。

1 实验部分

1.1 原材料

PSF:美国苏威公司;

DMAc:工业级,德国巴斯夫化学公司;

PEG 400:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

SPSF:磺化度10%,自制;

Tween80:化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

牛血清白蛋白(BSA):相对分子质量约为67000,华美生物工程公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-280型,北京中科科仪技术发展有限责任公司;

紫外-可见分光光度计:8453型,美国Agilent公司;

振动式黏度计:SV-10型,日本A & D公司;

接触角测试仪:DKSH型,德国KRUSS公司;

电子万能试验机:CMT6104型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

水通量测试装置:自制。

1.3 PSF中空纤维膜的制备

将质量分数为20%的PSF、质量分数35.5%的PEG400与溶剂DMAc和一定配比的Tween80或SPSF溶于熔料罐中,待充分溶解后真空静置脱泡,然后通过压力将铸膜液经喷丝头形成纺丝细流(即

初生态膜),初生态膜经喷丝头和凝胶槽之间的空气间隙(预蒸发)进入凝胶槽中的凝固浴水中凝胶固化成膜。纺丝完成后,将所纺制的膜丝自卷绕轮上取下浸泡在室温水24 h,再将其浸泡在甘油溶液中24 h后取出晾干,装入密封袋密封备用。

1.4 性能测试及表征

(1) 铸膜液的黏度测定。

将铸膜溶液恒温在50℃水浴锅中,测量时将其快速倒入样品池中,通过振动黏度计测定不同体系的黏度。整个过程应尽量快速,以避免空气中水分的进入。

(2) 膜结构的表征。

将待测膜样品干燥后放入液氮中冷冻,然后将冷却样品折断,再将膜断面或内外表面经喷射装置镀金处理后,用SEM观察其结构形态并拍照。

(3) 静态接触角的测试。

用静态接触角测试仪来表征PSF膜的亲水性能。选用与中空纤维膜相同配方工艺制备出对应平板膜,室温下进行测试,每个样品取5个点进行测试并求平均值。

(4) 纯水通量的测试。

室温下(25℃)取5根PSF中空纤维膜,将膜丝的两段放入聚乙烯管中,用环氧树脂封装,经过一段时间固化后切去浇铸的聚乙烯管一部分,使膜丝露出开口,即制得膜组件。将膜组件放入水通量测试装置中,0.1 MPa下预压30 min后测试,收集测试开始后30 min内的纯水透过量,将其值带入式(1)进行计算。

$$J=V/(S \cdot t) \quad (1)$$

式中: J ——纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$;

V ——纯水透过量, L ;

S ——膜有效面积, m^2 ;

t ——收集纯水透过量所用的时间, h 。

(5) 截留率测试。

室温下,采用和测试水通量相同的设备,将纯水换成1.0 g/L的BSA溶液,测试过滤液的吸光度,根据吸光度及BSA溶液在波长280 nm处的吸光度标准曲线计算出BSA的浓度带入公式(2)得到膜的截留率:

$$R=(C_1-C_2)/C_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中: R ——截留率, %;

C_1 ——原液中的BSA浓度, g/L ;

C_2 ——透过液中BSA浓度, g/L 。

(6) 平均孔径的测量。

平均孔径采用滤速法进行测量。先通过测定聚砜膜在压力为 0.1 MPa 下一定时间内的水流量、膜的孔隙率、膜厚等,再根据如下的 Guerout-Elford-Ferry^[5] 方程式进行计算:

$$R_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon \cdot A \cdot \Delta P}} \quad (3)$$

式中: R_m ——平均孔径, nm;

ε ——孔隙率, %;

η ——水的黏度, 8.9×10^{-4} Pa·s;

l ——膜厚度, m;

Q ——水流量, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;

A ——膜有效面积, m^2 ;

ΔP ——操作压力, Pa。

(7) 膜丝拉伸强度的测定。

将膜丝夹持在微机控制万能试验机上,设置拉伸速率为 50 mm/min,模具间距为 50 mm。记下膜丝断裂时的最大力 F ,每个条件下的膜丝测试 5 个试样,然后取其平均值,拉伸强度通过公式(4)进行计算:

$$\delta = F / [\pi (D^2 - d^2)] \quad (4)$$

式中: δ ——拉伸强度, MPa;

F ——最大力, N;

D 和 d ——膜的外径和内径, m。

2 结果与讨论

2.1 亲水改性剂对铸膜液黏度的影响

图 3 是亲水改性剂对 PSF 铸膜液黏度的影响。

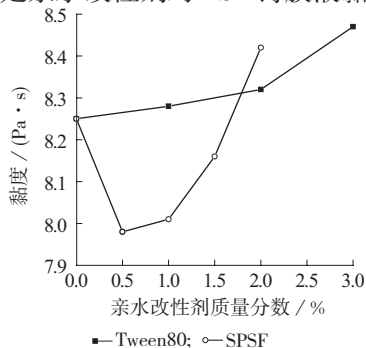


图 3 亲水改性剂对 PSF 铸膜液黏度的影响

从图 3 可看出, Tween80 含量增加,铸膜液黏度略有上升。这是由于 Tween80 分子中的羟基与极性的溶剂 DMAc 产生溶剂化作用,减弱了 DMAc 与 PSF 的相互作用,即降低了 DMAc 对 PSF 的溶解能力,从而增加了铸膜液黏度。当 SPSF 含量低于 0.5% 时,铸膜液黏度随 SPSF 添加量增加而降低,当 SPSF 质量分数高于 0.5% 时,铸膜液黏度随

SPSF 添加量增加而升高。这是由于当 SPSF 含量较低时, PSF 与 SPSF 的相容性较好,铸膜液流体阻力较低,因而此时的体系黏度较低,但当 SPSF 含量较高时,由于 PSF 连续相中 SPSF 的相尺寸增大,体系的相容性下降^[6],出现不混溶的现象,使得此时体系黏度增大。

2.2 亲水改性剂对 PSF 膜表面接触角的影响

图 4 是亲水改性剂对 PSF 膜表面接触角的影响。从图 4 看出, Tween80 的加入使得膜表面接触角降低,但降低的幅度有限,说明 Tween80 对 PSF 膜的亲水性有一定的改善,但效果不是很理想。由于 SPSF 分子链上的磺酸基团作用,降低了 PSF 膜表面张力,膜表面接触角从 94.7° 降低到了 75° ,膜的亲水性增加明显,添加 SPSF 比 Tween80 对 PSF 膜有更好的亲水改性效果。

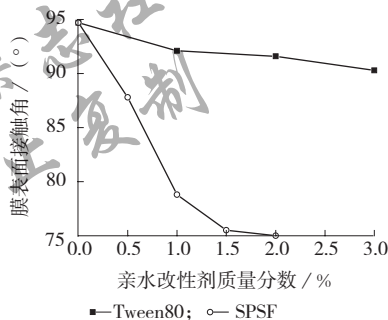


图 4 亲水改性剂对 PSF 膜表面接触角的影响

2.3 亲水改性剂对 PSF 膜纯水通量和截留率及其它性能的影响

图 5 示出亲水改性剂对 PSF 中空纤维膜纯水通量的影响,图 6 示出亲水改性剂对 PSF 中空纤维膜截留率的影响。

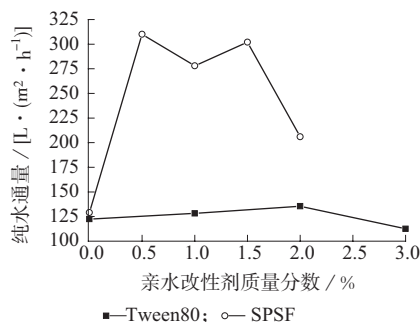


图 5 亲水改性剂对 PSF 中空纤维膜纯水通量的影响

表 1 为亲水改性剂对 PSF 膜平均孔径、拉伸强度的影响。

由图 5,图 6 和表 1 可知,当 Tween80 质量分数小于 2% 时,随 Tween80 含量的增加,膜的平均孔径逐渐增大,膜的纯水通量逐渐升高,从 $122.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

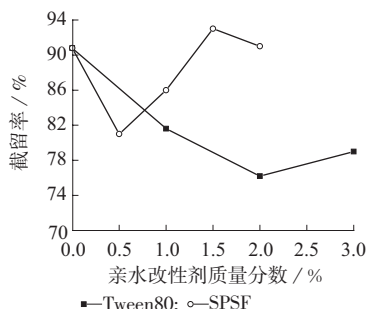


图6 亲水改性剂对 PSF 中空纤维膜截留率的影响

表1 亲水改性剂对 PSF 膜平均孔径和拉伸强度的影响

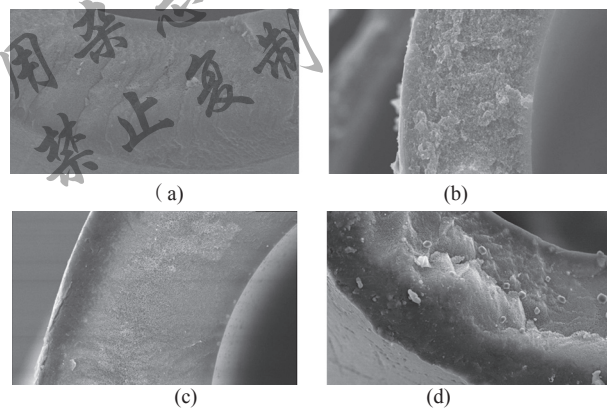
项 目	Tween80 质量分数 / %				SPSF 质量分数 / %			
	0	1	2	3	0.5	1	1.5	2
平均孔径 / nm	48	49	53	51	52.8	53.2	55.2	55.6
拉伸强度 / MPa	5.01	4.97	4.96	5.0	4.98	4.92	4.89	3.82

h) 升高到 $135.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 截留率逐渐降低, 从 90.8% 降低到 70.2%; 当 Tween80 质量分数增加到 3% 时, 膜的平均孔径降低, 膜的外皮层变厚, 膜的纯水通量降低到 $112.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 截留率略有增加到 79%。总体上看, Tween80 的加入虽使膜水通量升高, 但膜的截留性能却大幅度降低, 膜水通量仅升高了 10%, 截留率却从 90% 降到了 79%, 降低了 16%, 因而在 PSF 膜中加入 Tween80 对提高膜的渗透性能作用不大。Tween80 的加入, 对 PSF 中空纤维膜拉伸强度的影响不大。当添加 SPSF 后, 膜的纯水通量较之未加入 SPSF 的大幅提高。这是由于 SPSF 分子中亲水性的磺酸基团的存在, PSF 膜与水分子间的相互作用增加, 当水分子在压力作用下通过膜中的微孔时, 其膜表面与水分子间的表面张力降低, 水分子在压力驱动下更易通过微孔, 从而使得膜的渗透性增加。当 SPSF 含量较低时, SPSF 促进铸膜液相分离, 膜的孔径增大, 纯水通量增大, 截留率降低; SPSF 质量分数高于 0.5% 时, 铸膜液黏度增大使得膜变得更加致密, 因而膜的纯水通量降低, 截留率升高; 当 SPSF 质量分数增加到 2% 时, SPSF 和 PSF 的不混溶现象使得铸膜液体系黏度增加, 膜的截留性能降低, 由表 1 可看出。膜拉伸强度也降低。主要原因是相容性较差或不相容的体系, 铸膜液中的聚合物分子倾向于自凝聚而形成胶束聚集, 异种大分子间的穿插、缠结较少, 即相互结合少, 结合力小, 成膜后, 膜在外力作用下, 容易在相区的界面处形成应力集中点, 导致膜的拉伸强度降低^[7], 相应的膜截留率降低。综合 PSF 膜渗透性和截留性, SPSF 质量分数为 1.5%, 膜性能最佳, 此时 PSF 膜的水通量从没添加 SPSF 时的 $129 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 上升到

$302 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 提高了一倍以上, 对 BSA 的截留率也达到 93%。

2.4 亲水改性剂对 PSF 膜形貌结构的影响

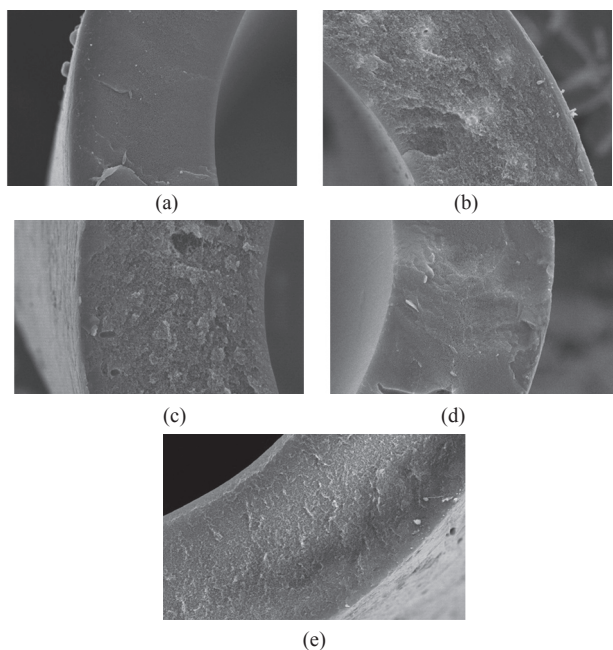
图 7 为不同 Tween80 含量 PSF 中空纤维膜的断面结构的 SEM 照片。在铸膜液中添加 Tween80 主要有两个方面的影响。一方面 Tween80 的加入, 使得铸膜液热力学稳定性降低, 促进相分离, 膜断面结构趋向于形成大孔的指状孔^[8]; 另一方面, 加入 Tween80, 使得铸膜液黏度增加, 相分离时间被延迟, 膜断面结构趋向于形成膜孔径较小的海绵孔, 这两方面是相互制约的。由图 7 可见, 当加入 Tween80 后, 由于上述两方面作用的相互制约, 使得其对 PSF 中空纤维膜的断面结构影响较小, 但膜断面的孔径分布变得不均匀, 膜的孔径也增大, 这是由于 Tween80 降低了铸膜液的热力学稳定性, 促进铸膜液相分离的结果。



Tween80 质量分数: a—0%; b—1%; c—2%; d—3%

图7 不同 Tween80 含量 PSF 中空纤维膜的断面结构的 SEM 照片

图 8 是不同 SPSF 含量 PSF 中空纤维膜的断面结构的 SEM 照片。SPSF 加入 PSF 铸膜液中, 一方面由于 SPSF 与 PSF 相容性差, 导致铸膜液热力学稳定性降低, 促进体系相分离, 膜结构趋向产生大孔的结构; 另一方面, 由于 SPSF 含量较高, 则 PSF 连续相中的 SPSF 的相尺寸增大, 从而整个铸膜液体系的相容性下降, 出现不混溶的现象, 使得此时体系黏度增大, 体系延时相分离时间被延长。从图 8 可看出, 加入 SPSF 后, 膜断面的孔径增大, 且孔径分布也趋向于变得不均匀, 这是第一方面占主导因素的原因。当 SPSF 质量分数超过 2% 时, 此时体系黏度增大引起的动力学阻碍因素超过热力学不稳定因素, 第二方面作用占主导因素, 膜断面的孔径继续增大的同时, 膜的孔径分布趋向于均匀。膜断面为海绵孔结构。



SPSF 质量分数: a—0%; b—0.5%; c—1%; d—1.5%; e—2%

图 8 不同 SPSF 含量 PSF 中空纤维膜断面结构的 SEM 照片

3 结论

亲水性的 Tween80 使得 PSF 膜表面接触角降低,亲水性增加;膜的纯水通量随 Tween-80 的增加呈先增大后减小的趋势,截留率则呈相反的趋势,当 Tween80 质量分数在 2% 时,膜的纯水通量最大达到 $135.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,虽然对 PSF 中空纤维膜渗透性有一定的改善作用,但改善程度有限。而具有亲水基团的 SPSF 使得 PSF 表面接触角降低程度较高,膜的亲水性显著增加,PSF 中空纤维膜的纯水通量大幅度提高,但由于存在 PSF 和 SPSF 的相容性问题,当 SPSF 的含量较高时,会降低膜的截留率。最优化条件是在 SPSF 质量分数 1.5% 时,制得的膜纯水通量达到 $302 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,对 BSA 的截留率达到 93%。

参考文献

[1] 王勇,王鸿儒.聚砜类分离膜材料及其改性研究进展[J].塑料工

业,2012,40(1):5-8.

Wang Yong, Wang Hongru. Polysulfone separation membranes and their modification developments[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(1):5-8.

[2] 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.

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 Edition, 2012, 38(3):246-250.

[3] Kerwin B A. Polysorbates 20 and 80 used in the formulation of protein biotherapeutics: structure and degradation pathways[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2008, 97(8):2924-2935.

[4] Amirilargani M, Saljoughi E, Mohammadi T. Effects of Tween 80 concentration as a surfactant additive on morphology and permeability of flat sheet polyethersulfone(PES) membranes[J]. Desalination, 2009, 249(2):837-842.

[5] Song Shuqin, Zhou Weijiang, Liang Zhenxing, et al. The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance[J]. Journal of Power Sources, 2005, 140(1):103-110.

[6] 罗川南,申红,杨勇.PSF/SPSF 相容性对合金膜结构和性能的影响[J].化工科技,2002,10(2):14-17.

Luo Chuannan, Shen Hong, Yang Yong. Effect of the compatibility of PSF / SPSF on the structures and performances of alloy membranes[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2002, 10(2):14-17.

[7] 罗川南,杨勇.PSF/SPSF 高分子合金膜的膜材料对膜性能的影响[J].化学研究,2002,13(2):31-34.

Luo Chuannan, Yang Yong. Effect of the membrane material on structures and performances of PSF / SPSF polymeric alloy membranes[J]. Chemical Research, 2002, 13(2):31-34.

[8] Amirilargani M, Saljoughi E, Mohammadi T. Effects of Tween 80 concentration as a surfactant additive on morphology and permeability of flat sheet polyethersulfone(PES) membranes[J]. Desalination, 2009, 249(2):837-842.

茂名石化:新产品进入知名跨国公司全球供应链

茂名石化不断加大新产品在行业龙头企业的推广力度,利用示范作用带动高端产品销量,致力于打造过硬的拳头产品,努力撬开知名跨国大型公司的大门。目前,已有 10 个新产品进入了美国特百惠、德国舒驰等 13 家知名跨国公司全球供应链。

茂名石化走出去研究市场、适应市场,建立起“一品一策”和“一品一顾问”产品推广和技术服务机制,经过 3 年多的不懈努力,走访客户 450 多家,获得新产品推广试用报告 382 份,高密度聚乙烯大中空料、透明聚丙烯等一系列拳头

新产品成功地撬开了跨国大型公司的大门,与美国特百惠、德国舒驰、德国考泰斯、瑞典宜家、日本本田、美的、金发科技、振兴、茶花、华盾雪花等数十家鼎鼎有名的行业旗舰、跨国大型公司形成了良好的合作关系。

面对日趋激烈的市场竞争,茂名石化敢为人先,大胆创新,抢占市场的制高点。该公司开发的新产品推向市场后,引领了国内相关下游行业的结构升级,打破了国外企业利用技术手段竖起的贸易壁垒。

目前,茂名石化开发的化工新产品数量居我国石化第一位。(慧聪塑料网)