

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.004

聚砜中空纤维膜的制备及其结构与性能研究^{*}

肖登荣^{1,2}, 张敏敏², 姚勇², 张凯舟², 杨敬葵², 秦舒浩²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 以低分子量聚乙二醇(PEG)为添加剂, 二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂, 采用纺丝及浸没沉淀相转化法制备了聚砜(PSU)中空纤维膜, 考察了 PEG 含量和空气间隙对膜结构及性能的影响。实验结果表明, 随着 PEG 含量的增加, PSU 铸膜溶液的黏度增大, 所得膜结构从指状孔向海绵孔转变, 膜变得致密, 膜的孔隙率和纯水通量降低, 牛血清白蛋白(BSA)截留率和拉伸强度提高; 但当 PEG 含量继续增加时, 尽管孔隙率继续下降, 但膜截面孔径增大, 膜的纯水通量反而有所回升, 相应的 BSA 截留率下降。当空气间隙较短时, 膜的结构基本没有变化, 但当空气间隙达到 7 cm 时, 膜截面出现指状孔, 膜变得相对疏松; 随空气间隙的增加, 膜的纯水通量上升, BSA 截留率总体下降。当 PEG 与 DMAc 的质量比为 35/45, 空气间隙为 5 cm 时, 膜的综合性能最好, 其纯水通量为 129.0 L/(m²·h), BSA 截留率为 96.8%, 孔隙率为 75.5%, 拉伸强度为 5.01 MPa。

关键词: 聚乙二醇; 聚砜; 黏度; 膜结构

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0016-05

Preparation and Research on Structure and Properties of Polysulfone Hollow Fiber Membrane

Xiao Dengrong^{1,2}, Zhang Minmin², Yao Yong², Zhang Kaizhou², Yang Jingkui², Qin Shuhao²

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: Taking polyethylene glycol (PEG) with low molecular weight as additive and dimethyl acetamide (DMAc) as solution, polysulfone hollow fiber membrane was prepared via spinning and immersion precipitation phase inversion method. The effects of PEG content and air gap on structures and performances of the membrane were investigated. The results show that with the PEG content increasing, the viscosity of the polysulfone casting solution raises, the cross-section morphology of the membrane changes from the typical finger hole to sponge hole structure and the membranes become dense, which result that the porosity and pure water flux decrease, meanwhile, the retention rate of bovine serum albumin (BSA) and tensile strength increase. But with the PEG content continued increasing, although the the porosity continues to decrease, the membrane holes become larger, so the pure water flux of the membrane is rebounded and the retention rate of BSA decreases. Else, when the air gap is short, the structure of the membrane doesn't change, but when the air gap is 7 cm, the finger holes occur and the membrane become loose. With the air gap increasing, the pure water flux increases and the retention rate of BSA is reduced overall. When the mass ratio of PEG and DMAc is 35/45 and the air gap length is 5 cm, the membrane has best comprehensive properties, the casting solution viscosity is 9.84 Pa·s, the pure water flux was 129.0 L/(m²·h), the retention rate of BSA reaches 96.8%, the tensile strength and porosity were 5.01 MPa and 75.5% respectively.

Keywords: polyethylene glycol; polysulfone; viscosity; membrane structure

聚砜(PSU)具有优良的成膜性能和力学性能, 同时能耐高温、耐水解、耐酸碱腐蚀, 因而常用来制备超滤膜、纳滤膜和反渗透膜的基膜, 广泛应用于污水处理、药物提纯、海水淡化、血液透析等领域, 有力地缓解了环境污染、能源与资源危机等问题。

PSU 膜的渗透性能和截留性能依赖于膜的断面结构和膜材料。对 PSU 膜的断面结构进行调控, 是有效控制膜性能的手段之一。对 PSU 膜结构进

行控制, 可从 PSU 含量、添加剂种类及含量以及成膜工艺条件等方面进行控制^[1], 这些因素最终影响成膜过程中的热力学和动力学。研究报道指出, PSU 成膜过程中, 铸膜溶液体系相分离的快慢决定

^{*} 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA03A601), 贵州省重大专项(黔科重大专项字[2012]6019)

联系人: 秦舒浩, 博士, 研究员, 主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2014-05-08

膜的断面结构,瞬时相分离一般形成指状孔非对称膜,而延迟相分离一般形成海绵状的对称膜^[2]。断面结构为海绵孔的 PSU 膜,其耐压高,膜与膜之间的贯穿性能较好,孔隙率较高,现阶段许多研究者通过添加分子量较高的聚乙二醇 (PEG)^[3-5] 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)^[6-7] 等提高铸膜液体系的黏度,从而获得海绵孔结构。但由高分子量的 PEG 及 PVP 制得的 PSU 膜存在表面质量差、强度低以及制膜困难等缺点,使得其工业化生产受到限制,而添加低分子量的 PEG 是一种有效的解决途径,通过调节其含量可获得膜截面结构为海绵孔且膜表面质量好、强度高的 PSU 膜。但通过添加分子量较低的 PEG 以获得海绵孔 PSU 膜的报道较少。

笔者通过改变低分子量 PEG (PEG 400) 与溶剂 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAC) 的质量比来考察 PEG 含量对 PSU 铸膜液黏度的影响,进而研究其对 PSU 中空纤维膜结构与性能的影响,并研究了中空纤维膜制备工艺中比较重要的参数——空气间隙对膜结构与性能的影响,旨在制备出膜结构为海绵状孔、渗透性能和截留性能都较高的 PSU 中空纤维膜。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PSU : Udel PSU, 美国苏威公司;

DMAC : 工业级, 贵阳时代沃顿科技有限公司;

PEG 400 : 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

牛血清白蛋白 (BSA) : 相对分子质量约为 67 000, 华美生物工程公司。

1.2 主要设备及仪器

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;

微机控制电子万能试验机: 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 PSU 膜的制备

(1) PSU 平板膜的制备。

中空纤维膜因具有生产能力高、清洗容易等优点从而得到了广泛的应用,但其制备工艺相对于平板膜较复杂,因而首先通过制备 PSU 平板膜作为中空纤维膜的前期研究,初步确定制备中空纤维膜

的配方。将 PSU 在 80℃ 真空干燥 8 h 后,在一定温度下,固定其质量分数为 20%,改变 PEG 与溶剂 DMAC 质量比,将三者充分混合搅拌溶解 18 h,真空脱泡,待铸膜溶液脱泡好后流延在玻璃板上用刮刀刮膜后形成初生态膜,将初生态膜浸入非溶剂水中,通过溶剂 DMAC 和非溶剂水的传质交换,最终凝胶固化成平板膜。

(2) PSU 中空纤维膜的制备。

中空纤维膜的铸膜溶液制备方法与平板膜相同,然后将铸膜溶液通过喷丝板形成纺丝细流,经过喷丝板和凝固水浴之间的空气间隙(该空气间隙大小可通过改变凝固水浴中水的液面高度来控制)浸入凝固水浴中,同样通过溶剂 DMAC 和非溶剂水的传质交换而成膜。其生产工艺流程如图 1 所示。

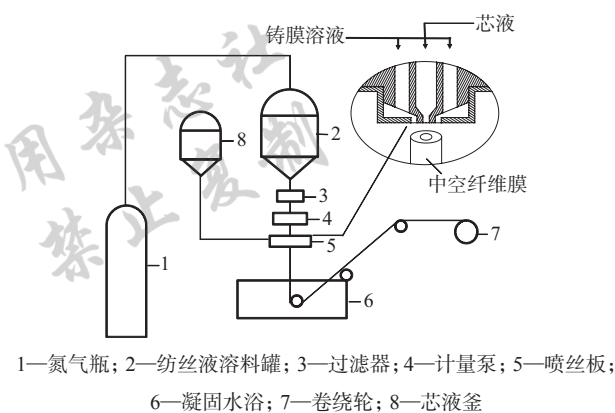


图 1 PSU 中空纤维膜的生产工艺流程图

1.4 性能测试与表征

(1) 铸膜溶液黏度测试。

将铸膜溶液置入 40℃ 水浴锅中保持一段时间,然后将其快速倒入样品池中,通过振动式黏度计测定溶液的黏度。

(2) 纯水通量测试。

室温 (25℃) 下,取一定数量的 PSU 中空纤维膜的膜丝整理顺直后,把膜丝两端放入聚乙烯管中,用环氧树脂将膜丝与膜丝之间、膜丝与管壁粘接起来,经过一定时间固化后切去浇铸的 PE 管一部分,使膜丝露出开口,即制备得膜组件。将此膜组件放入水通量测试装置中,在 0.1 MPa 下预压一定时间,待水流速率保持稳定后,测试 30 min 内的纯水透过量。将其测定值代入式 (1) 进行纯水通量的计算。

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

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。

(3) BSA 截留率测试。

分别配制 BSA 浓度为 1.0, 0.5, 0.25, 0.125, 0.0625 g/L 的溶液, 然后测试溶液在波长为 280 nm 处的吸光度, 绘制出吸光度-浓度的标准曲线。室温下, 采用水通量测试装置, 将纯水换成 1.0 g/L 的 BSA 溶液, 测试过滤液的吸光度, 从标准曲线上得到滤液浓度, 通过式 (2) 得到膜的 BSA 截留率。

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

式中: R ——BSA 截留率, %;

C_1 ——原溶液中的 BSA 浓度, g/L;

C_2 ——透过液中 BSA 浓度, g/L。

(4) 膜结构表征。

将待测膜样品干燥后投入液氮中冷冻, 然后将冷冻样品折断, 经喷射装置镀金处理后, 用 SEM 观察膜的断面形态并拍照。

(5) 膜孔隙率测试。

首先将 3~5 根 PSU 中空纤维膜的膜丝浸入纯水中, 待其完全浸润后截取一定长度, 用滤纸将表面水分吸干, 用洗耳球吹掉膜丝中间的水分, 放入电子天平称量记录膜丝质量为 m_1 , 然后放入烘箱中干燥, 干燥时间为 24 h, 将膜丝干燥至恒重, 记下此时膜丝质量为 m_2 , 按式 (2)^[8] 计算其孔隙率:

$$\varepsilon = \frac{(m_1 - m_2) / \rho_w}{(m_1 - m_2) / \rho_w + m_2 / \rho_p} \quad (2)$$

式中: ε ——孔隙率;

ρ_w ——水的密度 (0.998 g/cm³);

ρ_p ——PSU 的密度 (1.24 g/cm³)。

(6) 力学性能测试。

将 PSU 中空纤维膜的膜丝夹持在万能试验机上, 设置拉伸速率为 50 mm/min, 模具间距为 50 mm。记录膜丝断裂时的最大力 F , 每组测试 5 个样, 取其平均值, 拉伸强度通过式 (3) 进行计算:

$$\delta = F / [\pi (D^2 - d^2)] \quad (3)$$

式中: δ ——拉伸强度, MPa;

D, d ——膜丝的外径和内径, m。

2 结果与讨论

2.1 PEG 含量对铸膜溶液黏度和平板膜结构的影响

图 2 是 PEG/DMAC 质量比对 PSU 铸膜溶液黏度的影响。从图 2 可看出, 随着 PEG/DMAC 质量比增加, 铸膜溶液黏度随之增加。当 PEG/DMAC 质量比=13/67 时, PSU 很快能溶解在

DMAC 中, 形成的溶液均一透明、热力学稳定性高, 黏度仅为 2.99 Pa·s; 当 PEG/DMAC 质量比=40/40 时, 溶液黏度达到 11.95 Pa·s, 此时因溶液流动性较差, 成膜较困难。PEG 含量增加, 相应的溶剂 DMAC 含量就降低, 由于 PEG 为非溶剂添加剂, 因而铸膜溶液中 PSU 分子链之间、PSU 和 PEG 分子链之间的缠绕程度增加, 溶液的黏度相应提高。

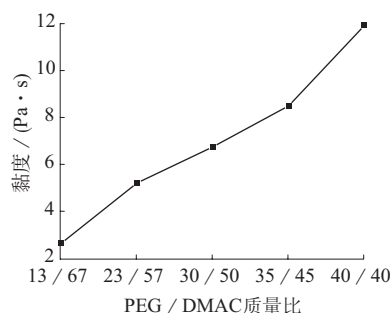
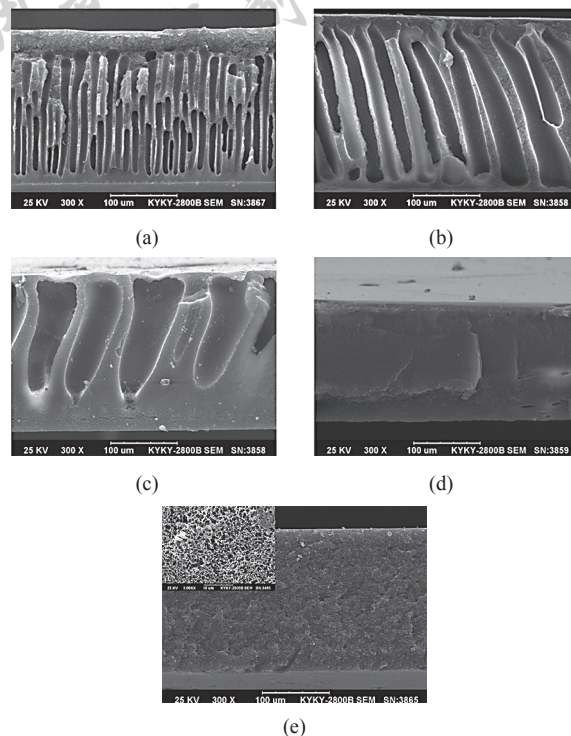


图 2 PEG/DMAC 质量比对 PSU 铸膜溶液黏度的影响

将不同 PEG/DMAC 质量比的铸膜溶液制成平板膜, 用 SEM 观察膜的截面结构, 如图 3 所示。



a—13 / 67; b—23 / 57; c—30 / 50; d—35 / 45; e—40 / 40

图 3 PEG/DMAC 质量比对 PSU 平板膜结构的影响

从图 3 可看出, 随着 PEG/DMAC 质量比增加, 膜的指状孔数量逐渐减少, 其形态从细长逐渐变为粗短, 同时非指状孔区域的海绵状孔数量逐渐增多。当 PEG/DMAC 质量比=35/45 时, 铸膜溶液黏度为 8.52 Pa·s, 膜截面结构以海绵状孔为主; 当 PEG/DMAC 质量比增大到 40/40 时, 膜截面结构

完全为海绵孔结构。这是因为当 PEG 含量增加时,铸膜溶液黏度增大,溶剂和非溶剂的交换速率降低,成膜过程中的相分离从瞬时相分离过渡到延迟相分离,从而使所得的膜结构从典型的指状孔过渡到海绵孔。

2.2 PEG 含量对 PSU 中空纤维膜结构与性能的影响

(1) 结构分析。

由上述实验可以发现,当 PEG/DMAC 质量比超过 30/50 后,膜界面的指状孔已明显被抑制,因此在空气间隙为 3 cm 的条件下,选择 PEG/DMAC 质量比为 30/50、35/45 和 40/40 的铸膜溶液制备 PSU 中空纤维膜,其膜丝截面 SEM 照片如图 4 所示。

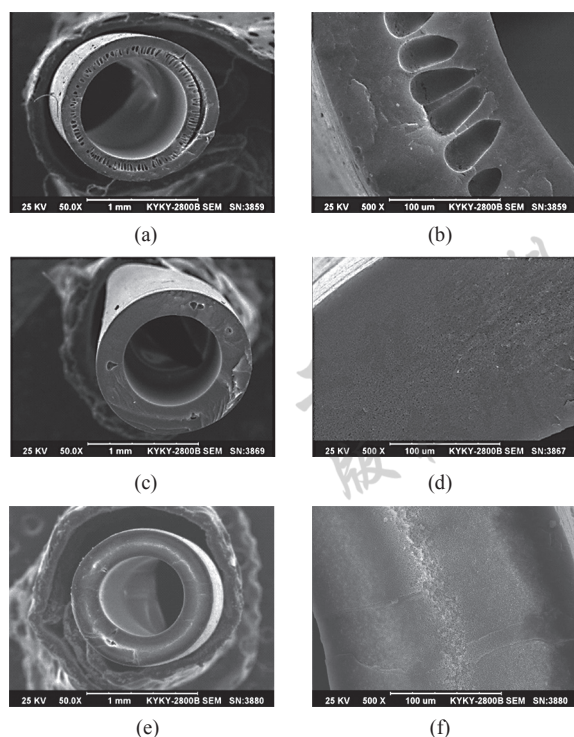


图 4 PEG/DMAC 质量比对 PSU 中空纤维膜结构的影响
a—30/50 ($\times 50$); b—30/50 ($\times 500$); c—35/45 ($\times 50$);
d—35/45 ($\times 500$); e—40/40 ($\times 50$); f—40/40 ($\times 500$)

图 4 PEG/DMAC 质量比对 PSU 中空纤维膜结构的影响

从图 4 可看出,当 PEG/DMAC 质量比=30/50 时,中空纤维膜的膜丝截面结构中仍有较多的指状孔,因而膜的强度相对较低,导致低温脆断过程中膜易在指状孔管区域发生断裂,从而形成图 3a 中的断裂分层现象;当 PEG/DMAC 质量比=35/45 时,指状孔的生成被大量抑制,孔的结构以海绵状孔为主,膜变得致密;当 PEG/DMAC 质量比=40/40 时,PSU 膜的膜丝截面基本由海绵孔组成,膜变得更加致密。这与平板膜的分析相一致。

(2) 性能分析。

表 1 示出 PEG/DMAC 质量比对膜纯水通量、BSA 截留率、孔隙度及拉伸性能的影响 (空气间隙为 3 cm)。

表 1 PEG/DMAC 质量比对 PSU 中空纤维膜性能的影响

PEG/DMAC 质量比	纯水通量 / [$L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$]	BSA 截留 率 / %	孔隙率 / %	拉伸强度 / MPa
30 / 50	115.1	86.4	76.3	4.23
35 / 45	109.0	96.0	75.8	4.94
40 / 40	117.7	90.24	68.2	5.32

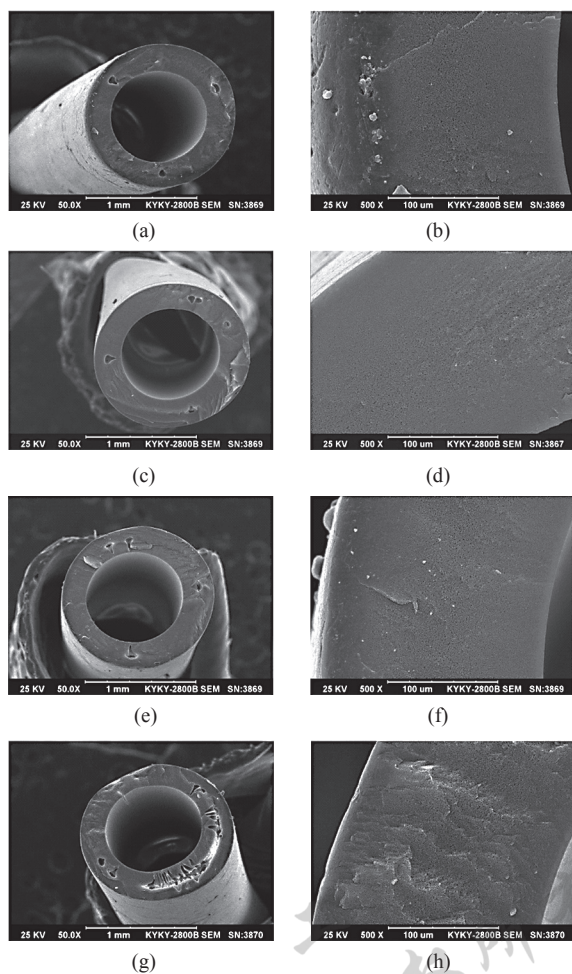
从表 1 可知,当 PEG/DMAC 质量比=30/50 时,因相应的中空纤维膜的断面结构中有大量的指状孔,此时膜的纯水通量较高,而 BSA 截留率较低。当 PEG/DMAC 质量比=35/45 时,因相应膜孔的结构以海绵状孔为主,膜结构变得致密紧凑,缺陷较少,故膜的孔隙率有所降低,因而整体表现为纯水通量相对降低,BSA 截留率增加,同时拉伸强度提高。当 PEG/DMAC 质量比=40/40 时,因相应膜的截面基本由海绵孔组成,膜变得更加致密,故膜的孔隙率更低,膜的拉伸强度提高幅度更大。但由于 PEG 是亲水性物质,当膜浸入凝固水浴中时,会有 PEG 分子从膜中溶出聚集成微相区而在膜上形成孔,当 PEG 含量较高时,大量 PEG 分子溶出时聚集成的微相区面积增大,相应的膜孔径增大,这反而使得膜的纯水通量增加,BSA 截留率下降。因此,综合来看,PEG/DMAC 的最佳质量比应为 35/45。

2.3 空气间隙对 PSU 中空纤维膜结构与性能的影响

(1) 结构分析。

图 5 为空气间隙对 PSU 中空纤维膜结构的影响,其中 PEG/DMAC 质量比=35/45。从图 5 可以看出,当空气间隙为 1、3 和 5 cm 时,膜的结构变化并不大,而当空气间隙为 7 cm 时,膜的截面相对疏松,同时截面中出现了孔径较大的指状孔。

当初生态的膜丝未浸入凝固浴之前,一方面,随着溶剂的挥发,初生态膜丝表层 PSU 浓度不断增加并相互聚集,从而易使膜变得致密,空气间隙越长,溶剂挥发得越多,膜越致密;另一方面,溶剂挥发也会造成 PEG 相互聚集形成微相区,空气间隙越长,溶剂挥发越多,PEG 聚集形成的微相区也越大,当浸入凝固浴水中时,形成较大聚集微相区的 PEG 溶出,从而在膜上形成了较大的孔。当空气间隙较短时,溶剂挥发较少,这两方面的作用均不突出,因此膜的结构基本没有大的变化;当空气间隙增加到 7 cm 时,可能 PEG 聚集的作用大于 PSU 自身聚集



a—1 cm ($\times 50$); b—1 cm ($\times 500$); c—3 cm ($\times 50$);
d—3 cm ($\times 500$); e—5 cm ($\times 50$); f—5 cm ($\times 500$);
g—7 cm ($\times 50$); h—7 cm ($\times 500$)

图5 空气间隙对 PSU 中空纤维膜结构的影响

的作用,因而使膜出现了孔径较大的指状孔,截面也变得疏松。

(2) 性能分析。

表2示出空气间隙改变对 PSU 膜纯水通量、BSA 截留率、孔隙度及拉伸性能的影响 (PEG/DMAC 质量比 = 35/45)。

表2 空气间隙对 PSU 中空纤维膜性能的影响

空气间隙 / cm	纯水通量 / [L · (m ² · h) ⁻¹]	BSA 截留 率 / %	孔隙率 / %	拉伸强度 / MPa
1	108	99.6	75.4	4.98
3	109	96.0	75.8	4.94
5	129	96.8	76.2	5.01
7	130	81.5	76.8	4.96

从表2可看出,随着空气间隙的增加,膜的孔隙率略有增加,纯水通量有所增加,BSA 截留率总体下降,拉伸强度变化不大。尤其当空气间隙为 7 cm 时,BSA 截留率下降幅度较大,这正是由于空气间隙变长使较多 PEG 微相区溶出,从而使膜出现了

孔径较大的指状孔而导致的。综合来看,当空气间隙为 5 cm 时,膜具有较高的纯水通量,且 BSA 截留率达 96.8%,满足使用要求,故确定空气间隙为 5 cm。

3 结论

(1) 随着 PEG 含量增加,PSU 铸膜溶液黏度增加,相应的膜结构从指状孔过渡到海绵孔。当 PEG/DMAC 质量比 = 35/45 时,溶液黏度值为 8.52 Pa · s, PSU 膜截面指状孔几乎被完全抑制,膜的孔结构主要以海绵孔为主。

(2) 随着 PEG 含量增加,PSU 中空纤维膜的孔隙率下降,拉伸强度逐渐提高,但纯水通量先降低后上升,BSA 截留率则先上升后降低。

(3) 随着空气间隙增加,膜的孔隙率略有增加,其纯水通量上升,BSA 截留率总体下降。综合考虑 BSA 膜的渗透性和截留性,当 PEG/DMAC 质量比 = 35/45,空气间隙为 5 cm 时,膜的综合性能最好。

参考文献

- [1] 赵晓勇,曾一鸣,施艳芳,等.相转化法制备超滤和微滤膜的孔结构控制[J].功能高分子学报,2002,15(4):487-495.
Zhao Xiaoyong, Zeng Yiming, Shi Yanqiao, et al. Control of the pore structure of ultrafiltration and microfiltration membranes produced by phase inversion method[J]. Journal of Functional Polymers, 2002, 15(4):487-495.
- [2] Reuvers A J, Smolders C A. Formation of membranes by means of immersion precipitation: Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water[J]. J Membr Sci, 1987, 34(1):67-86.
- [3] Kim J H, Lee K H. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion[J]. J Membr Sci, 1998, 138(2):153-163.
- [4] Chakrabarty B, Ghoshal A K, Purkait M K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties[J]. J Membr Sci, 2008, 309(1):209-221.
- [5] Ma Yuxin, Shi Fengmei, Ma Jun, et al. Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2011, 272(1):51-58.
- [6] Han M J, Nam S T. Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane[J]. J Membr Sci, 2002, 202:55-61.
- [7] Matsuyama H, Maki T, Teramoto M, et al. Effect of PVP additive on porous polysulfone membrane formation by immersion precipitation method[J]. Sep Sci Technol, 2003, 38(14):3 449-3 458.
- [8] Li Jingfeng, Xu Zhenliang, Yang Hu. Microporous polyethersulfone membranes prepared under the combined precipitation conditions with non-solvent additives[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(4):251-257.