

文章编号: 1004-1656(2008)10-1304-04

成膜条件对聚醚砜超滤膜性能和结构的影响

姚 亮¹, 王丽红², 李德玲², 沈玉龙², 杨振秀^{1,2*}

(1. 河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002,

2. 唐山师范学院化学系, 河北 唐山 063000)

摘要:以聚醚砜(PES)为膜材, 聚乙二醇 600(PEG600)为添加剂, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 纯水为凝固浴, 用相转化法制备聚醚砜超滤膜。详细探讨了 PES 浓度、添加剂含量、凝固浴温度对膜性能和结构的影响规律, 确定了制备高水通量、高截留率聚醚砜超滤膜的最佳工艺条件。

关键词:聚醚砜; 聚乙二醇; 膜性能和结构

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A

膜分离在石油、化工、医药、医疗、能源、环保等领域具有重大的应用价值^[1-6]。聚醚砜(PES)是综合性能优良的膜材料, 常作为超滤、纳滤膜的材料, 但水通量低和膜结构不稳定的问题一直未得到解决^[7,8]。本文对 PES 超滤膜的成膜条件进行较为详细的探讨。

1 实验部分

1.1 实验材料及设备

聚醚砜(PES, BASF 公司); *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 天津北方天医化学试剂厂); 聚乙二醇 600(PEG600, 成都市联合化工试剂研究所); 牛血清蛋白(BSA, 分子量 67,000, 上海蓝季科技发展有限公司); 以上试剂均为分析纯。

FUNGLAB 落球粘度计(西班牙); 超滤杯(容积 300mL, 直径 80mm, 上海摩速科学器材有限公司); 紫外-可见分光光度计(UV2550 型, 日本岛津); 扫描电镜(SEM, KYKY2800 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司)。

1.2 PES 平板膜的制备

称取一定量的 PES, PEG600, DMF 依次加入到磨口广口瓶中, 置于电热鼓风干燥箱中 70℃ 下溶胀 24h, 取出搅拌, 得到均一、稳定、透明的铸膜液。静置脱泡, 自然冷却至室温后用擦拭干净的玻璃棒在洁净、光滑的玻璃板上刮膜, 刮好的膜片

迅速浸入到预先准备好的纯水凝固浴中固化成形。玻璃板两端固定直径 100μm 的铜丝控制膜厚在 100μm 左右, 室温 25℃。

1.3 铸膜液粘度的测定

铸膜液冷却至室温后, 落球粘度计测定粘度, 选用镍铁合金落球, 直径 15.58mm, 密度 8.113g/cm³。记录落球时间 t , 按下式计算粘度:

$$\eta \text{ (mPa} \cdot \text{s)} = K(\rho_1 - \rho_2) \cdot t$$

ρ_1 为落球密度, ρ_2 为铸膜液密度, $K = 0.14649$ 。

1.4 膜的性能和结构表征

1.4.1 纯水通量的测定 纯水通量在超滤杯上测定, 膜在 0.1 MPa 预压 30min 后, 在 0.1 MPa 下测定纯水通量。有效膜面积 34.2cm², 测定 10min 的滤水体积, 按下式计算纯水通量:

纯水通量 $(F, \text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) =$

$$\frac{\text{滤水体积 (mL)} \times 60 \times 10000}{\text{过滤时间 (min)} \times \text{有效膜面积 (cm}^2) \times 1000}$$

1.4.2 截留率(R)的测定 截留率在超滤杯上测定, 测定压力 0.1 MPa, 标准物质为浓度 1g/L 的 BSA 溶液。流量稳定后分别取样原料液和滤液, 在 UV2550 型紫外-可见分光光度计上, $\lambda = 280 \text{ nm}$ 下分别测定其吸光度, 按下式计算截留率:

$$R = \frac{A_f - A_p}{A_f}$$

A_f 和 A_p 分别为原料液和滤液的吸光度, BSA 溶液在小于 1g/L 的范围内浓度与吸光度成线性关系, 计算截留率时可用吸光度代替浓度。

收稿日期: 2008-02-22; 修回日期: 2008-06-25

基金项目: 河北省科学技术研究与发展计划项目(07275113)资助; 唐山师范学院科学研究基金项目(06A05)资助

联系人简介: 杨振秀(1949-), 男, 教授, 硕士生导师, 研究方向为新型分离技术。Email: wlh787@sohu.com

1.4.3 膜表面和断面结构 待测膜脱水后,在 KYKY2800型扫描电子显微镜 (SEM)上观察表面和断面结构。表面样品直接固定在样品台上,断面样品经液氮冷冻折断后固定在样品台上,样品经镀金处理后观察膜结构。

2 结果与讨论

2.1 PES浓度对膜性能和结构的影响

添加剂 PEG600的浓度固定在 7wt%, PES浓度在 6 ~ 20wt%之间变化,配制一系列铸膜液,凝固浴温度 15 下制膜,性能测试结果如图 1所示,当 PES浓度小于 10 wt %时,在 0.1MPa的压力下膜很容易破裂,故未考察其性能。

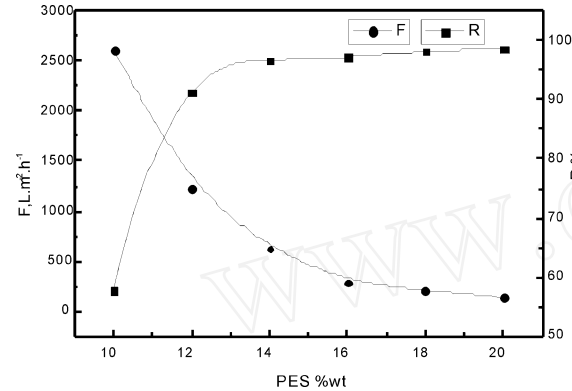


图 1 PES浓度对纯水通量和截留率的影响
Fig 1 Effect of PES concentration on water flux and

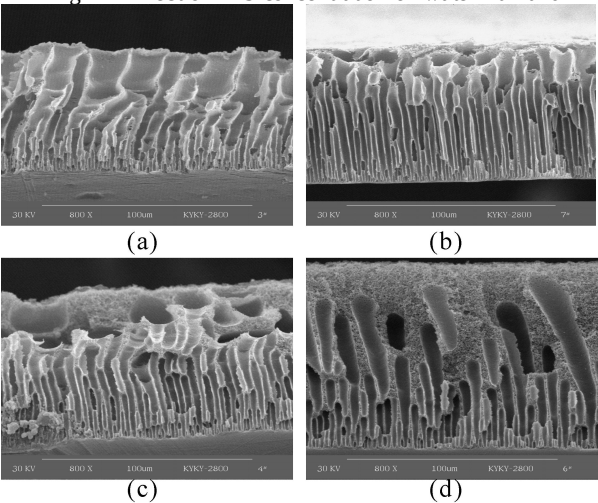


图 2 不同 PES浓度的超滤膜 SEM断面图
Fig.2 SEM images of the cross-section for membranes at different PES concentration
(a) 10wt% (b) 14wt% (c) 16wt% (d) 20wt%

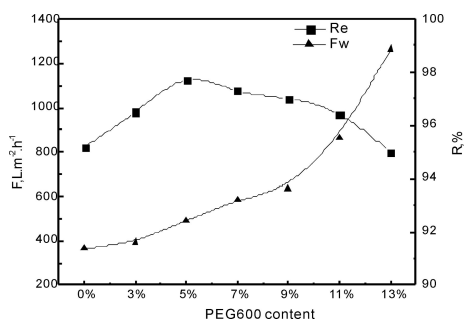
由图 1可见,随着 PES浓度的增加,膜的纯水通量逐渐减小,对 BSA溶液的截留率逐渐上升,表明随着聚合物浓度的增加,膜趋向于更加致密。膜断面的 SEM图 (图 2)从结构上进一步说明了此变化规律,PES浓度为 10 wt %时,皮层很薄,指状大孔发展充分,几乎贯穿整个膜亚层;浓度为 14 wt %和 16 wt %时,指状大孔的数量和大小均下降,皮层逐渐增厚,孔的贯通程度逐渐变差;当浓度为 20 wt %,指状孔数量明显减少,皮层增厚显著,只在膜的亚层出现少数大的胞腔状大孔,孔间几乎无贯穿。不同 PES浓度下的膜表面 SEM图均未见孔,表明了致密皮层的存在。根据上述测定结果,以及高截留率、高纯水通量的膜应用要求,确定制备聚醚砜超滤膜的最佳聚合物浓度范围为 12wt% ~ 16wt%。

成膜机理研究结果表明^[9,10],聚合物溶液体系是否发生分相以及发生何种分相过程取决于体系的热力学性质;膜的具体形态结构通常由成膜过程的动力学因素决定。不同 PES浓度铸膜液的粘度测定结果表明,溶液粘度随 PES浓度增加而增加,但在 PES浓度小于 10 wt %时增加缓慢,PES浓度大于 16 wt %时,粘度随浓度几乎成线性增长,此变化趋势与最佳浓度范围 12wt% ~ 16wt%相吻合。这是因为,在较稀的高聚物溶液中,高分子线团相距较远,线团间的相互作用较小,溶剂 聚合物分子间作用力占主导,粘度较小,成膜性能差;而在较浓溶液中,高分子线团靠近,分子链间的缠结点增多,高分子的分子间内聚力占主导作用,粘度较大,成膜通量小。为制备具有一定强度、高纯水通量的膜,铸膜液粘度不能过高,也不能过低。

2.2 添加剂含量对膜性能和结构的影响

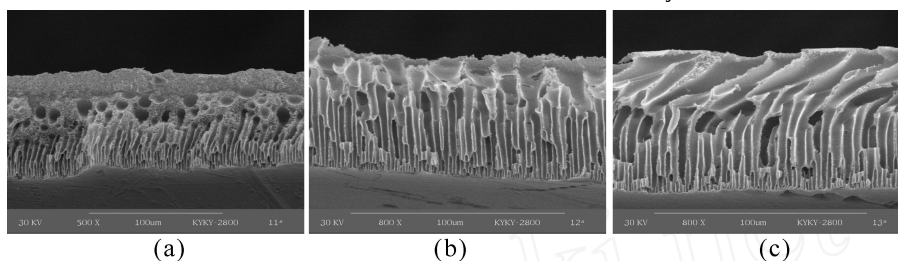
固定 PES的浓度 14wt%,添加剂 PEG600的含量从 0 wt %到 13wt%变化,配制一系列铸膜液,凝固浴温度 15 下制膜,性能测试结果和膜断面 SEM图分别如图 3所示。

由图 3a可见,随着添加剂含量的增加,纯水通量不断增加,截留率虽然先增加后减少,但变化不大,在 95% ~ 98%之间浮动,表明 PEG600主要影响纯水通量,对截留率的影响作用不大。制备高通量膜的最佳添加剂含量为 7% ~ 13%。



a PEG600含量对纯水通量和截留率的影响

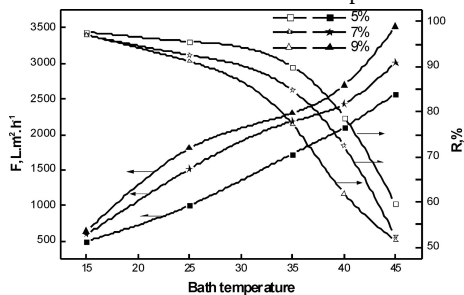
a Effect of PEG600 content on water flux and rejection



b. 不同添加剂含量的超滤膜 SEM 断面图
 b. SEM images of the cross-section for membranes with different PEG content
 (a) PEG-0wt% (b) PEG-7wt% (c) PEG-13wt%

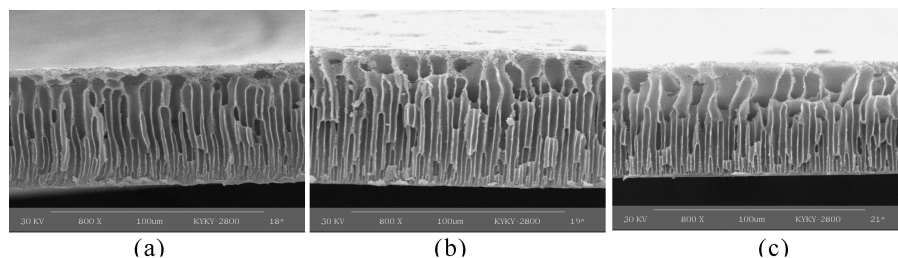
图 3 添加剂含量对膜性能和结构的影响

Fig. 3 Effect of PEG600 content on membrane performance and structure



a. 凝固浴温度对膜水通量和截留率的影响

a. Effect of bath temperature on water flux and rejection



b 不同凝固浴温度下的超滤膜 SEM 断面图

b SEM images of the cross-section for membranes prepared at different bath temperature
 (a) 25 (b) 35 (c) 45

图 4 凝固浴温度对膜性能和结构的影响

Fig. 4 Effect of bath temperature on membrane performance and structure

铸膜液粘度的测定结果表明添加剂含量变化对粘度的影响不大,可推断,添加剂主要通过影响

溶剂与非溶剂的双向扩散速率改变成膜性能,对铸膜液各组间的相互作用力改变甚微。图 3b

的 SEM 图显示了添加剂对膜结构的影响,无添加剂时,皮层较厚,皮层下均匀分布着圆形的大孔,圆形的大孔下为密集的指状小孔;加入添加剂时,皮层很薄,皮层下为指状孔,从上到下,指状孔的直径减小,数目增多;添加剂含量增加,大直径指状孔数目减少,贯穿深度增加。

2.3 凝固浴对膜性能和结构的影响

固定 PES 的浓度为 14wt%, PEG600 的含量分别固定在 5wt%, 7wt%, 9wt%, 配制一系列铸膜液,分别在 15, 25, 35, 45 的凝固浴温度下制膜,性能测试结果和膜断面 SEM 图如图 4 所示。

由图 4 可知,对于三种不同 PEG600 含量的膜,随着凝固浴温度的升高,纯水通量逐渐增大,截留率降低,并且随温度升高,截留率下降速度加快。为保持高截留率,最佳凝固浴温度为 15 ~ 25。膜断面 SEM 图显示,随着凝固浴温度升高,膜由小孔结构向大孔结构转化。随着温度上升,皮层变薄,皮层下面指状孔的孔径变大,贯穿深度增加,有发展成指状大孔的趋势。从成膜机理方面考虑,这是因为随着凝固浴温度的升高,溶剂和非溶剂间的相互扩散速度加快,导致二者交换速

度加快,铸膜液趋向于瞬时相分离,膜结构趋向于大孔。

3 结论

(1)以聚醚砜 (PES) 为膜材,聚乙二醇 600 (PEG600) 为添加剂, *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂,纯水为凝固浴,用相转化法可以制备出高水通量、高截留率聚醚砜超滤膜,最佳制膜工艺条件为: PES 浓度 12 ~ 16wt%, 添加剂 PEG600 含量 7 ~ 13%, 凝固浴温度 15 ~ 25。

(2)随着 PES 浓度的增加,膜的纯水通量逐渐减小,对 BSA 溶液的截留率逐渐上升,膜结构中的皮层逐渐增厚,指状孔孔径变小,贯穿深度减小。

(3)添加剂含量主要影响纯水通量,对截留率的影响作用不大。添加剂能有效地改善膜的结构,随着其含量的增加,膜的皮层变薄,指状孔直径增大,贯穿深度增加。

(4)随着凝固浴温度的升高,膜的水通量逐渐增大,截留率逐渐减小。皮层变薄,指状孔贯穿深度增大,孔径变大,有发展指状大孔的趋势。

参考文献:

- [1] S. P. Nunes, K.-V. Peinemann. Membrane Technology in the Chemical Industry [M]. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001: 20-31.
- [2] Simon Judd, Bruce Jefferson. Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use [M]. Oxford: Elsevier Ltd., 2003: 10-15.
- [3] Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology [M]. Holland: Kluwer Academic Publishers, 1991: 40-55.
- [4] Richard W. Baker. Membrane technology and applications, Second Edition. [M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004: 10-30.
- [5] Mathias Ulbricht. Advanced functional polymer membranes [J]. *Polymer*, 2006, 01 (084): 2217-2262.
- [6] 刘金盾,高爱环,万亚珍,等. 聚砜超滤膜的制备及其表征 [J]. 郑州大学学报, 2002, 23 (3): 1-5.
- [7] 吕少丽,王红军,徐又一. 聚醚砜超滤膜的亲水化改性研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2005, 25 (3): 80-84.
- [8] 孙俊芬,王庆瑞. 关于聚醚砜膜的研究进展 [J]. 合成技术及应用, 2001, 16 (1): 19-21.
- [9] A. F. Ismail, A. R. Hassan, Effect of additive contents on the performances and structural properties of asymmetric polyethersulfone (PES) nanofiltration membranes [J]. *Separ. Purif. Techn.* 2007, 55: 98-109.
- [10] Stratmann H, Kock K, Amar P, Baker R W. The formation mechanism of asymmetric membranes [J]. *Desalination*, 1975, 16: 179.

Influence of membrane-forming parameters on the performance and structure of polyethersulfone ultrafiltration membrane

YAO Liang¹, WANG Li-hong², LI De-ling², SHEN Yu-long², YANG Zhen-xiu^{1,2*}

(1. College of Chemistry & Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

2. Department of Chemistry, Tangshan Teachers College, Tangshan 063000, China)

Abstract: Flat ultrafiltration membrane of Polyethersulfone (PES) was successfully prepared by means of phase inversion method, with PES as raw material, polyethylene glycol 600 (PEG600) as additive, *N,N*-dimethylformamide (DMF) as solvent and pure water as coagulation bath. The influence of PES concentration, PEG content and bath temperature on membrane performance and structure was discussed in detail. Based on the experiment results, the optimum conditions for preparing ultrafiltration membrane with high water flux and high rejection rate were determined.

Key words: polyethersulfone; polyethylene glycol 600; membrane performance and structure

(责任编辑 钟安永)