

文章编号:1671-683X(2002)03-0001-05

## 聚砜超滤膜的制备及其表征

刘金盾,高爱环,万亚珍,贺青春,张浩勤

(郑州大学化工学院,河南 郑州 450002)

**摘要:**采用聚砜材料及相转化方法,对聚合物超滤膜的制备及其性能表征进行了详细研究.为了控制其微孔结构,系统研究了制膜条件,包括聚合物、溶剂及添加剂的选择.通过正交实验对成膜工艺条件进行了优化.研究表明,铸膜液中聚砜浓度对超滤膜水通量的影响最为显著,其后依次是丙酮含量、溶剂蒸发时间、聚乙烯吡咯烷酮的含量.在此基础上,优化得到聚砜基膜的制备条件:聚砜的质量分数为14%,溶剂蒸发时间10 s,丙酮的质量分数为0.3%,聚乙烯吡咯烷酮的质量分数为0.25%.通过对基膜性能进行实验表征发现,膜的水通量随着操作压力的增加而增加,两者呈现较好的线性关系;另外,实验还表明,膜对质量分数为0.05%以下聚乙烯醇溶液的截留率达98%以上.

**关键词:**超滤膜;聚砜;相转化;制备;表征

**中图分类号:**TQ 028.8 **文献标识码:**A

膜技术在我们的日常生活和工业生产中扮演着非常重要的角色.目前,膜分离技术除了大规模应用于海水处理、苦咸水淡化、纯水及超纯水生产外,还广泛用于食品工业、医药工业、生物工程、石油、化学工业、环保工程等领域<sup>[1~5]</sup>.国外有关专家曾把膜技术的应用称之为“第三次工业革命”,这种说法虽然有些夸大其词,但足以说明膜技术的重要性.在日本,膜技术已被作为21世纪基本技术进行研究与开发,在国际上,目前流行的说法是“谁掌握了膜技术,谁就掌握了化工的未来.”由上述评论足以看出发展膜技术是多么重要.

纳滤则是近20年来发展起来的新型膜分离技术,其操作压力比较低(相对于反渗透技术而言),可部分透过无机盐,对分子量为200 g/mol以上的有机分子能实施有效截留.它的出现恰好填补了反渗透与超滤之间的空白<sup>[6~8]</sup>.

作为一种新型膜分离技术,纳滤在工业领域的应用将会十分广泛.但就目前而言,其工业化规模较超滤或反渗透要小得多.尤其在我国的膜技术应用的整体水平还相当低,仅有个别厂家能够生产纳滤膜,且其性能与国际上的商品纳滤膜还有一定差距.因此,新型纳滤膜研究是目前膜技术领域的研究热点.

为了制备高效复合纳滤膜,首先必须使用聚

合物超滤膜作支撑体.超滤膜的孔结构对于后续的界面聚合制备复合纳滤膜影响很大.一般超滤膜的孔径在1~100 nm范围,若超滤膜孔径太大,则在此基础上通过界面聚合难以形成无缺陷的选择层,从而严重影响膜的选择性;若超滤膜孔径太小,尽管有利于界面聚合层的形成,但膜的通量会显著下降.因此,在超滤膜制备过程中,为了控制其微孔结构,需要详细研究成膜条件,包括聚合物、溶剂及添加剂的选择,成膜条件的探索及优化.

L-S相转化法是一种较为简单的制膜方法,其工艺简单,操作方便,且用途广泛,可用来制备各种形态的膜.目前大多数的工业用膜都是用相转化法制成的.本文亦用此法制备超滤膜<sup>[9]</sup>.

制备聚合物超滤膜常用材料有很多,主要有聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、纤维素酯、聚酰亚胺、聚醚亚胺、(脂肪)聚酰胺、聚偏氟乙烯、聚醚醚酮等<sup>[1~3]</sup>.本实验采用聚砜做膜材料,溶剂是根据膜材料来选择的,常用溶剂有:二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲亚砜(DMSO)、甲酰哌啶(FP)、吗啉(MP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等.为了保证相转化进行,必须加入非溶剂,同时要求非溶剂能与溶剂完全互溶,因而,最常用的非溶剂是水.

本文采用NMP和水分别作为聚砜的溶剂和非溶剂,这是因为:①溶剂和非溶剂均无毒且易

收稿日期:2002-06-05;修订日期:2002-07-16

基金项目:河南省高校杰出科研人才创新工程资助项目(2001KYCX006)

作者简介:刘金盾(1963-),男,河南省滑县人,郑州大学教授,博士,主要从事膜分离技术方面的研究.

得②NMP与水相互亲和性较强,能完全互溶.根据成膜机理<sup>[3]</sup>,当聚合物溶液浸入水(非溶剂)中,若溶剂与非溶剂亲和性较强,则两者的交换速度比较快,能够使聚合物在非溶剂中瞬时分层,通过相转化形成多孔膜,且有较大通量.另外,实验采用聚乙烯吡咯烷酮为第一添加剂,丙酮为第二添加剂.

## 1 膜制备工艺及其性能表征方法

### 1.1 制膜工艺

本文采用相转化法制备聚砜超滤基膜,工艺如下<sup>[3]</sup>:

(1)称取一定量预先干燥的聚砜溶入NMP中,加入一定量的丙酮和聚乙烯吡咯烷酮,通过搅拌使聚砜及其添加剂充分溶解,制成均匀的铸膜液.

(2)过滤铸膜液,去除未溶解的杂质.

(3)静置24 h以上,以使铸膜液完全脱泡.

(4)用刮刀将铸膜液均匀涂在洁净、干燥的制膜板上,于空气中放置一定时间,以挥发部分溶剂,然后将制膜板置于水凝结浴中.

(5)将基膜在水凝结浴中浸泡一定时间后,取出基膜进行系列表征.

### 1.2 表征方法<sup>9,10]</sup>

#### 1.2.1 膜通量 $J$

膜通量表示一定压力下单位时间内通过单位膜面积的溶液体积流量.将制备的基膜置于超滤杯中,在室温下用去离子水(或溶液)在一定的压力下预压30 min,然后测定一定时间内通过膜的水(或溶液)的体积,按下式计算膜的水通量

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

式中: $J$ 为膜的水通量,  $L(m^2 \cdot h)$ ;  $V$ 表示透过液的体积,  $m^3$ ;  $A$ 为膜的有效面积,  $m^2$ ;  $t$ 为透过时间,  $h$ .

#### 1.2.2 截留率 $R$

膜的截留率是膜性能表征的另一个重要指标,它表示膜对某种溶质的截留能力.其定义为

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

式中: $R$ 为膜的截留率,%;  $c_f$ 为料液的质量分数,%;  $c_p$ 为渗透液的质量分数,%.

#### 1.2.3 SEM

扫描电子显微镜是用于形象表征微滤膜的简单而有效的仪器.能够针对表层、横断面和底层得到清晰又简洁的图像.另外根据照片可以大致确定孔隙率和孔径分布.

## 2 实验设备、材料及流程<sup>[11]</sup>

### 2.1 实验设备及实验材料

本文所用主要研究设备及实验材料分别如表1和表2所示.

表1 主要设备一览表

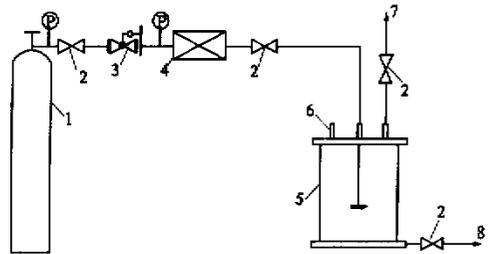
设备名称	型号	生产厂家
超滤杯	650 mL	北京中科膜技术开发中心
调压器	由 FPD 放大器改装而成	北京市分析仪器厂
分光光度计	721	上海第三分析器厂
电导率仪	DDS-12A	上海大中分析仪器厂
磁力加热搅拌器	79-1	金坛市医疗仪器厂
强力电动搅拌器	JB90-D	上海标本模型厂
真空干燥箱	ZK-82A	上海真空仪器总厂

表2 实验材料一览表

化学试剂	纯度	生产厂家
聚砜	工业品	上海塑料工业联合公司 曙光化工厂
N-甲基吡咯烷酮	化学纯	中国医药上海化学试剂公司
丙酮	分析纯	开封化学试剂总厂
聚乙烯吡咯烷酮	分析纯	威尔昆化学试剂有限公司(进口分装)
聚乙烯醇		宜兴市洋溪徐读化工厂(进口分装)

### 2.2 实验流程

膜性能表征实验装置如图1所示.



1.气瓶;2.截至阀;3.减压阀;4.稳压阀;  
5.超滤杯;6.进料口;7.放空;8.废料口

图1 基膜性能表征流程图

Fig.1 Scheme of flowsheet for characterization of UF membrane

### 3 结果与讨论<sup>[11]</sup>

#### 3.1 基膜制备工艺条件的正交实验

##### 3.1.1 正交实验因素及水平

在基膜制备过程中,很多因素都会影响膜的性能.这些因素主要包括铸膜液中聚砜浓度、溶剂的种类、添加剂的种类及其含量、蒸发时间、环境温度及湿度等.本文实验研究采用 NMP 为溶剂,水为凝结浴,制膜操作均在常温下进行,重点对聚砜浓度(A)、蒸发时间(B)、添加剂(丙酮)的含量(C)及添加剂(聚乙烯吡咯烷酮)的含量(D)四个因素进行了实验考察.各个因素及水平的选取如表 3 所示.

表 3 聚砜基膜制备工艺选取因素及其位级表

Tab.3 Parameters and their levels in preparation of polysulfone ultrafiltration membrane

位级	因素			
	A/%	B/s	C/%	D/%
I	12	10	0.1	0.05
II	14	20	0.2	0.15
III	16	30	0.3	0.25

##### 3.1.2 正交实验结果分析

在上述因素和水平下,采用  $L_9(3^4)$  正交实验表进行了相关实验,在相应条件下首先制备聚砜基膜,继而对基膜进行了水通量及其对聚乙烯醇溶液截留率的表征.所用聚乙烯醇的平均分子量为 5456 g/mol.具体实验结果见表 4.

表 4 基膜水通量  $J_w$  及其性能的正交实验结果

Tab.4 Orthogonal experimental results of water flux of the membrane

编号	A	B	C	D	$J_w/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$
1	I	I	III	II	52.20
2	II	I	I	I	32.33
3	III	I	II	III	31.28
4	I	II	II	I	37.13
5	II	II	III	III	37.65
6	III	II	I	II	21.04
7	I	III	I	III	39.20
8	II	III	II	II	24.76
9	III	III	III	I	28.25
$\Sigma$ I	128.53	115.81	92.57	97.71	
$\Sigma$ II	94.74	95.82	93.17	98.00	
$\Sigma$ III	80.57	92.21	118.10	108.13	
极差	47.96	23.60	25.53	10.42	

说明 操作压力 0.25 MPa.

根据正交实验的结果,通过极差分析可以看

出,各因素对膜通量的影响按显著程度排序为:聚砜浓度 > 丙酮含量 > 蒸发时间 > 聚乙烯吡咯烷酮.

聚砜浓度对膜通量影响最大,依次是丙酮、蒸发时间、聚乙烯吡咯烷酮.

从表 4 我们可以看出:

(1)随着聚砜浓度增大,膜的通量逐渐减小.这是因为当聚砜浓度增大时,铸膜液的粘度增大,形成的膜孔径变小,因而膜的通量减小.

(2)溶剂在空气中的蒸发时间越长,膜的通量越小.溶剂蒸发时间越长,溶剂挥发得越多,膜的表面越致密,膜的水通量也就越小.

(3)丙酮含量越高,膜的水通量越大.

(4)聚乙烯吡咯烷酮含量越高,膜的水通量亦越大.

##### 3.1.3 优化条件下膜的制备及其性能

根据正交实验结果,要获得较大水通量的膜,优化的制膜条件应该是:聚砜质量分数 12%;蒸发时间 10 秒;丙酮质量分数 0.3%;聚乙烯吡咯烷酮质量分数 0.25%.在此条件下制备的膜水通量  $55.83 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$  (操作压力 0.25 MPa),对质量分数为 0.02% 至 0.05% 的聚乙烯醇溶液截留率均在 98% 以上.

考虑到基膜在用于界面聚合制备复合纳滤膜时,不仅要求其具有较大的通量,而且要求其具有一定的支撑能力.聚砜浓度太低时,基膜太薄,当压力较高时,膜容易破裂,因此在制作基膜时,聚砜浓度要适当高一些.为此选择的铸膜条件为:

聚砜质量分数 14%,蒸发时间 10 s;丙酮质量分数 0.3%;聚乙烯吡咯烷酮质量分数 0.25%.按此条件制得的基膜水通量为  $48.63 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$  (操作压力 0.25 MPa).

### 3.2 操作条件对基膜超滤性能的影响

#### 3.2.1 操作压力

操作压力是膜过程的主要推动力.对于聚砜超滤膜,测定了不同操作压力下膜的通量和截留率,实验结果如图 2 和图 3 所示.

从图中可以看出,随着压力的增加,膜的水通量  $J_w$  也相应增加,且通量与压力呈线性关系,同样,对于膜的截留率,随着压力的增加,  $R$  也随之增大.

#### 3.2.2 料液浓度

在 0.25 MPa 操作压力下,用不同浓度的聚乙烯醇料液进行超滤实验,测得相应条件下基膜对于聚乙烯醇料液的通量和截留率,实验结果见表 5.

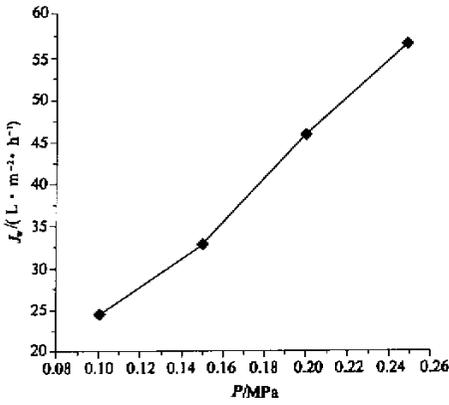


图2 压力对膜水通量的影响

Fig.2 Effect of operating pressure on water flux of the membrane

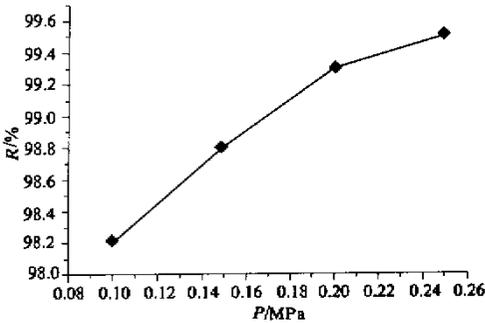


图3 压力对膜截留率的影响

Fig.3 Effect of operating pressure on retention of the membrane

表5 料液浓度对膜性能的影响

Tab.5 Effect of feed concentrations on water flux and retention of the membrane

料液质量分数/%	通量/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	截留率/%
0.01726	11.65	99.5
0.02228	10.93	99.6
0.02667	8.85	98.8
0.04091	6.9	99.1

说明 操作条件为压力 0.25 MPa, 室温 料液为聚乙烯醇.

从表5中可以看出,聚乙烯醇溶液的浓度对膜通量的影响很大,随着浓度的增加,通量相应减小.但是对于截留率来说,影响不大.聚乙烯醇料液质量分数在0.05%以下,均在98%以上.

### 3.3 基膜的形态表征

通过扫描电子显微镜可以观察基膜的形态.如图4所示,所制备的基膜具有不对称结构,膜体充满大大小小的孔隙.刮膜时,铸膜液面向空气一边由于溶剂蒸发所形成的孔径相对较小,而贴近

制膜板一边的铸膜液,当置入水凝结浴后,溶剂与非溶剂很快会发生交换,聚矾瞬时就会分相,形成较大的孔隙.这与电镜扫描观察到的结果相同.

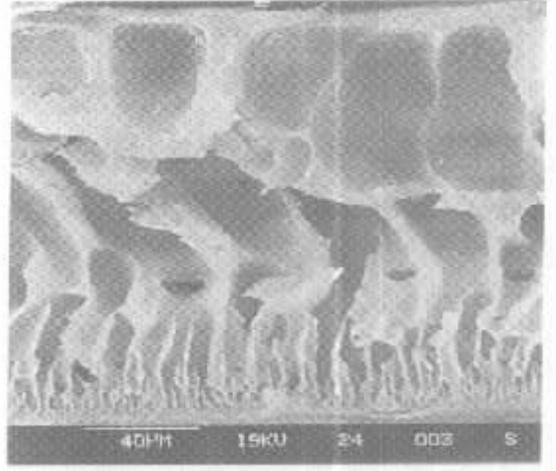


图4 超滤膜横断面 SEM 照片

Fig.4 SEM picture of UF membrane's cross section

## 4 结论

采用 L-S 相转化方法,以聚矾为膜材料、NMP 为溶剂、水为非溶剂来制备超滤膜.采用正交实验,考察了制膜因素及操作条件对膜性能的影响,通过对正交分析得出如下结论:

(1)制膜各因素对基膜水通量的影响显著性顺序依次为:聚矾浓度 > 丙酮含量 > 溶剂蒸发时间 > 聚乙烯吡咯烷酮;

(2)聚矾浓度越大以及溶剂蒸发时间越长,膜的水通量就越小;然而,添加剂丙酮的浓度越大,膜的水通量越大;同样,聚乙烯吡咯烷酮含量越高,膜的水通量亦越大.

(3)就水通量而言,优化的基膜制备条件为:聚矾质量分数 12%,蒸发时间 10 s,丙酮质量分数 0.3%,聚乙烯吡咯烷酮质量分数 0.25%.

(4)随着操作压力的增加,膜的水通量升高,且呈线性关系.

(5)所制得的超滤膜对质量分数在 0.05% 以下的聚乙烯醇溶液的截留率均在 98% 以上.

## 参考文献:

[1] BAKER Richard W. Membrane Technology and Applications[M]. New York: The McGraw - Hill Companies, 2000.

[2] 时均,袁权,高从阶,等.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001.

[3] MULDER Marcel.膜技术基本原理[M].李琳,译.北京:清华大学出版社,1999.

- [4] 刘茉娥.膜分离技术应用手册[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [5] 王湛.膜分离技术基础[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [6] PEETERS Johanna Mathea Maria. Characterization of Nanofiltration Membranes[D]. Enschede: The Netherlands University of Twente, 1997.
- [7] 俞三传,金可勇.聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的研制[J].膜科学与技术,2001,21(1):1-3.
- [8] 宋玉军,刘福安.纳滤膜在工业上的应用[J].化工新型材料,1995,27(5):6-9.
- [9] 刘金盾,高爱环,万亚珍,等.纳滤技术及高分子纳滤膜的制备[J].郑州工业大学学报,2001,21(4):34-37.
- [10] LIU Jindun, KEMPERMAN A J B, KOOPS G H, et al. Interfacially Polymerized Composite Mosaic Membrane [R]. Enschede, The Netherlands: University of Twente, 2000.
- [11] 高爱环.聚哌嗪酰胺复合纳滤膜制备及其性能表征[D].郑州:郑州大学,2002.

## Preparation and Characterization of Polysulfone Ultrafiltration Membrane

LIU Jin - dun , GAO Ai - huan , WAN Ya - zhen , HE Qing - chun , ZHANG Hao - qin

( College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China )

**Abstract :** In order to make ultrafiltration ( UF ) membrane , polysulfone ( PS ) is chosen as membrane material , NMP as solvent , and pure water as non - solvent . Experimental parameters such as the concentration of PS , polyvinylpyrrolidone and acetone , and the evaporating time of the solvent in the air are investigated by using orthogonal experiment .

Based on the experiment results , it was found that the higher the concentration of PS , and the longer the time of solvent evaporating , the smaller the flux of pure water across membrane ; and that the higher the concentration of acetone or polyvinylpyrrolidone , the larger the flux . The optimized conditions for PS support membrane preparation are as follows :

PS concentration in casting solution ( wt% )	14% ;
Evaporating time ( s )	10 ;
Acetone concentration in casting solution ( wt% )	0.3% ;
Polyvinylpyrrolidone concentration ( wt% )	0.25% .

On the basis of conditions above , PS support membrane is made , and tested in the UF apparatus . The results show that there is a linear relationship between the pressure difference and the water flux , and that the retention to polyvinyl alcohol solution with concentration beyond 500ppm is more than 98% .

**Key words :** UF membrane ; polysulfone ; phase inversion ; preparation ; characterization