

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)、甲酰吡啶(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.

万方数据

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)用刮刀将铸膜液匀速涂在洁净、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

$$J = \frac{V}{At} \tag{1}$$

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

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

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

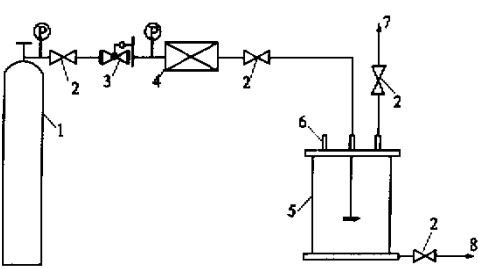
Tab.1 Main equipments used in experiment		
设备名称	型号	生产厂家
超滤杯	650 mL	北京中科膜技术开发中心
调压器	由 FPD 放大器改装而成	北京市分析仪器厂
分光光度计	721	上海第三分析器厂
电导率仪	DDS-12A	上海大中分析仪器厂
磁力加热搅拌器	79-1	金坛市医疗仪器厂
强力电动搅拌器	JB90-D	上海标本模型厂
真空干燥箱	ZK-82A	上海真空仪器总厂

表 2 实验材料一览表

Tab.2 Chemicals and other experimental material		
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		宜兴市洋溪徐渡化工厂(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. 截止阀; 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  $L_4(3^4)$  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
Σ I	128.53	115.81	92.57	97.71	
Σ II	94.74	95.82	93.17	98.00	
Σ 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.

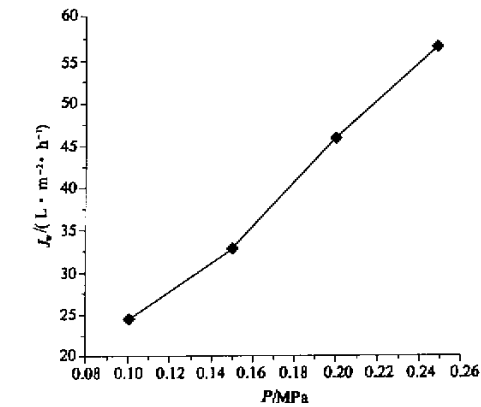


图 2 压力对膜水通量的影响

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

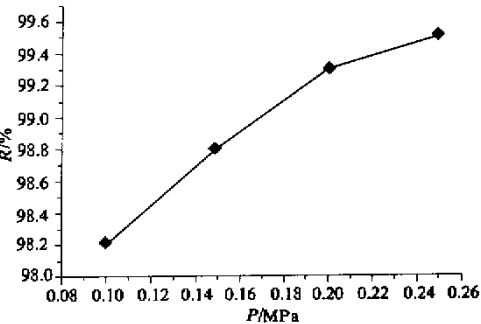


图 3 压力对膜截留率的影响

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/( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )	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.

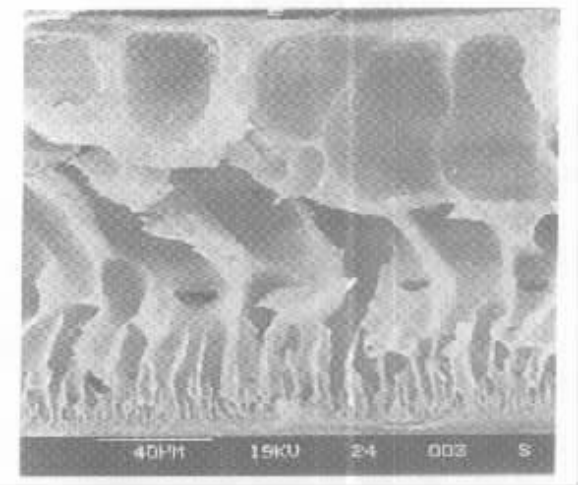


图 4 超滤膜横断面 SEM 照片

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 23( 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