

添加剂对 PPBES 中空纤维超滤膜 结构和性能的影响

张守海, 王雨田, 杨大令, 蹇锡高

(大连理工大学化工学院 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 辽宁省高分子科学与工程重点实验室,
辽宁 大连 116024)



蹇锡高

摘 要: 以杂萘联苯共聚醚砜为膜材料, N, N-二甲基乙酰胺作为制膜溶剂, 采用干-湿纺丝工艺制备中空纤维超滤膜, 分别考察不同添加剂对膜结构和性能的影响。结果表明, 以聚乙烯吡咯烷酮作为添加剂时, 随着添加剂含量的增加, 膜的水通量逐渐下降, 而截留率变化不大; 以丁酮、丙酸以及丙醇作为添加剂时, 随着添加剂含量的增加, 膜的水通量和截留率的变化趋势不尽一致, 膜的断面结构基本上是由指状孔结构向海绵状孔结构转变, 但也各有差别。从添加剂和溶剂的分子与分子链的相互作用的行为及体系动力学和热力学状态的变化, 对膜结构和性能的影响作了分析和解释。

关键词: 杂萘联苯共聚醚砜; 中空纤维超滤膜; 添加剂; 结构; 性能

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)03-0185-05

Effect of Additives on Structure and Performance of PPBES Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes

ZHANG Shouhai, WANG Yutian, YANG Daling, JIAN Xigao

(Liaoning Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Liaoning High Performance Polymer Engineering Research Center, College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The hollow fiber ultrafiltration membranes were prepared successfully from copoly (phthalazinone ether sulfone) with dry-wet spinning process. The effects of different additives on structure and performance of UF membrane were investigated. The results showed that with the increasing of polyvinylpyrrolidone content, the flux decreased gradually and the rejection changed little. With the increasing of nonsolvent additives such as Butanone, Propionic acid and Propanol, the flux increased while the rejection decreased. It is found that the increasing of additive content could lead to the change of membrane structure from finger to sponge.

Key words: copoly(phthalazinone ether sulfone); hollow fiber ultrafiltration membrane; additives; structure; performance

1 前 言

膜分离技术由于兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能, 又因为其高效、节能、环保和易于控制, 目前已广泛应用于环保工程、石化工业、海水淡化、食品工业、医疗卫生等行业中^[1]。超滤是一种重要的膜分离过程, 目前用于制备超滤膜的膜材料已有聚砜、聚醚砜、纤维素等 10 余个品种^[2], 但这些膜材料大部分耐热等级不

高, 从而限制了其应用范围。研究开发新型高分子膜材料以制备高性能超滤膜, 对满足各个工业领域对超滤膜日益增长的需求是非常必要的。大连理工大学开发的含二氮杂萘酮结构的系列聚芳醚砜具有较高的玻璃化转变温度, 是耐热等级较高的膜材料。其中, 杂萘联苯共聚醚砜(PPBES)^[3]由于结构中含有大量醚键, 尤其具有较好的韧性, 其结构式如图 1 所示。韩润林等首次将 PPBES 用于制备平板超滤膜, 发现其具有良好的分离性能^[4]。由于中空纤维超滤膜具有自支撑结构、装填密度高、工艺简单、重现性好易于放大等优点, 具有广泛的应用前景, 所以本研究组首次采用 PPBES 制备中空纤维超滤膜。

收稿日期: 2012-06-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(DUT10ZD207)

第一作者: 张守海, 男, 1974 年生, 副教授, 博士生导师

通信作者: 蹇锡高, 男, 1946 年生, 教授, 博士生导师

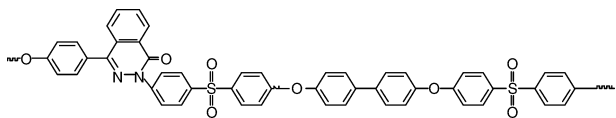


图 1 PPBES 的化学结构

Fig. 1 The chemical structure of PPBES

相转化制膜法是最重要的制备非对称膜的方法, 是中空纤维超滤膜的主要制备方法之一。在相转化法制备滤膜过程中, 添加剂是影响超滤膜结构和性能的一个重要因素。添加剂可以通过改变溶剂的溶解能力, 或者通过改变相分离动力学和热力学性质来影响膜的结构和性能^[5]。本研究重点是以 PPBES 为膜材料, N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂制备中空纤维超滤膜, 分别考察聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、丁酮、丙酸和丙醇作为添加剂对膜结构和性能的影响。

2 实验

2.1 材料和仪器

PPBES, 大连宝力摩新材料有限公司; PVP(K-30)、DMAc、丙醇、丙酸、丁酮均为市售分析纯试剂; 聚乙二醇(PEG10000)为进口分装试剂。723 型分光光度计, 上海光谱仪器有限公司产; KYKY-2800B 型扫描电镜, 中科科创有限公司。

2.2 中空纤维超滤膜的制备

将干燥的 PPBES 与添加剂按一定比例混合溶解于 DMAc。用自制的纺丝机纺制中空纤维膜。纺制的中空纤维膜放入室温水浴浸泡 36 h 以上, 使溶剂完全交换

后, 粘制组件, 待测。

2.3 膜性能测试及膜形态观测

中空纤维超滤膜在使用前需要在室温 0.15 MPa 下预压 30 min, 使膜性能保持稳定, 然后在 0.1 MPa 下测试其通量, 按式(1)计算。

$$F = \frac{Q}{At} \quad (1)$$

式中, F 为通量(L/m^2h); Q 为透过液的体积(L); A 为膜的实际处理面积(m^2); t 为对应于 Q 的时间(h)。

在实验过程中, 以 100 mg/L 的 PEG10000 水溶液来表征超滤膜的截留率。在 510 nm 波长下测定渗透液吸光度, 折成浓度后按式(2)计算截留率。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100 \% \quad (2)$$

式中, R 为被测物的截留率; C_p 为透过膜侧的渗透液浓度; C_f 为原料侧浓度。

将中空纤维超滤膜经过无水乙醇逐级脱水后, 在液氮中淬断, 经喷金制样, 在扫描电镜下观察其断面结构。

3 结果与讨论

3.1 PVP 对中空纤维超滤膜的结构和性能的影响

图 2 为 PVP 含量变化对膜断面结构的影响。由图可以看出, 随着 PVP 含量的增加, 膜断面结构由指状孔逐渐向海绵状孔过渡。图 3 为 PVP 含量变化对膜性能的影响。随着 PVP 含量的增加, 通量逐渐下降, 而截留率变化不大。这是因为在 PPBES 浓度较高的情况下, PVP 的加入, 阻碍了铸膜液中聚合物分子链的运动。成

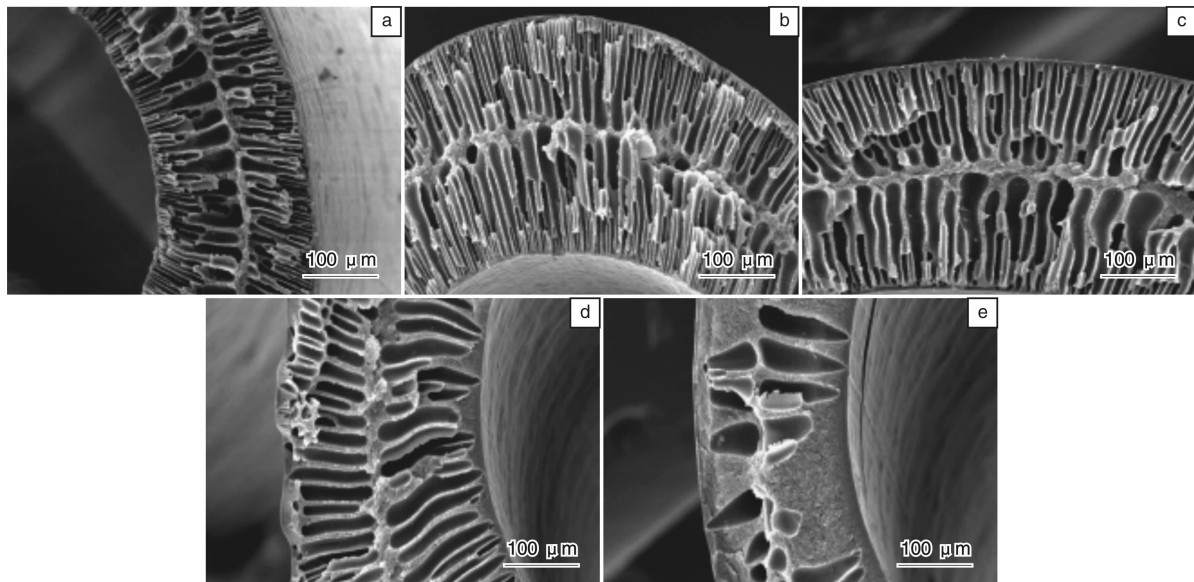


图 2 不同 PVP 含量的中空纤维超滤膜的 SEM 照片: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 %, (d) 7 %, (e) 10 %

Fig. 2 SEM images of hollow fiber ultrafiltration menbrance with various PVP contents: (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 4 %, (d) 7 %, and (e) 10 %

膜过程中，PVP 不能很快从聚合物网络中脱出，从而使相分离延迟，容易形成较为致密的皮层^[6]。随着 PVP 含量的增加，溶剂含量相对减少，PVP 从聚合物网络的脱出更为困难，因而形成的膜皮层厚度也逐渐增加，膜断面结构逐渐由指状孔结构转变为海绵状孔结构，在膜

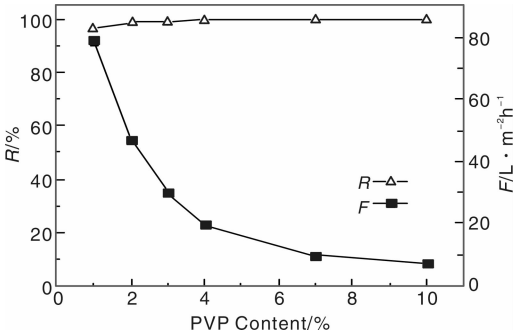


图3 PVP 含量对膜性能的影响
Fig. 3 Effect of PVP content on membrane performance

的分离性能上表现为通量逐渐降低，而对 PEG10000 的截留率较高，且变化不大。

3.2 丁酮对中空纤维超滤膜的结构和性能的影响

图4给出了不同丁酮含量对膜断面结构的影响。由图中可以看出，丁酮含量从2%增加到10%，对膜断面结构影响不大，均为典型的双排指状孔结构。图5表明丁酮含量对膜性能的影响，如图所示，随着丁酮含量的增加，通量显著升高，对PEG10000的截留率基本保持在100%。这是因为丁酮属于弱极性有机小分子添加剂，与PPBES相容性较好，形成的铸膜液体系处于热力学稳定区，使得PPBES分子链容易伸展。凝胶化过程中，水(凝胶浴)与溶剂作用较强，而与丁酮作用弱，因此凝胶时溶剂向水中扩散相对较快^[7]，形成的膜皮层中聚合物网络孔较多，孔径较小且分布较窄，支撑层则为长而宽的指状孔，在膜分离性能

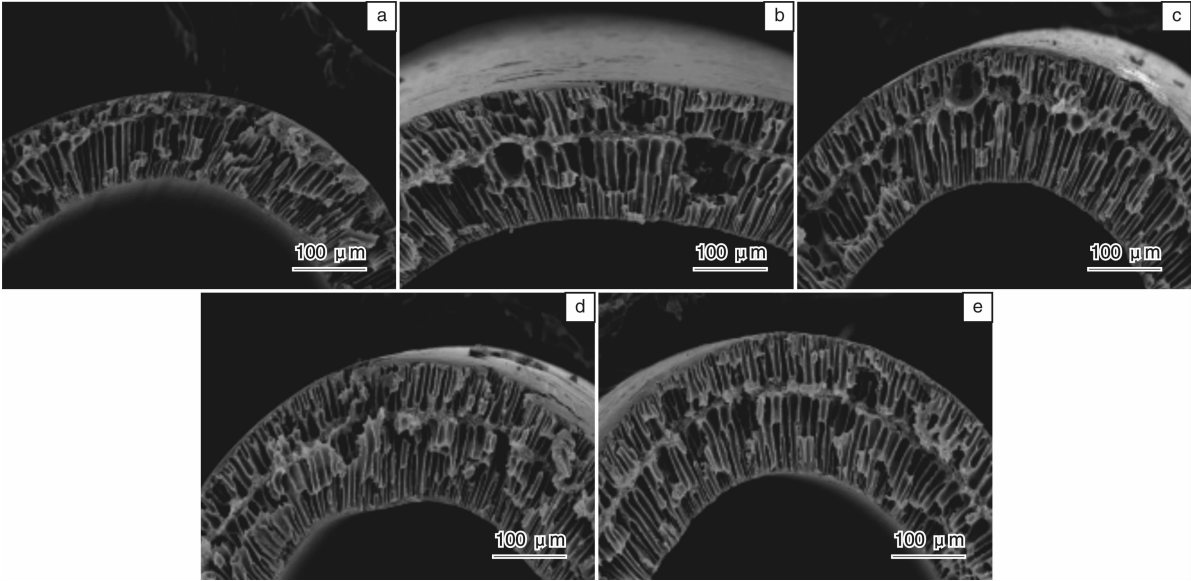


图4 不同丁酮含量的中空纤维超滤膜的SEM照片：(a) 2%，(b)4%，(c)6%，(d)8%，(e) 10%

Fig. 4 SEM images of hollow fiber ultrafiltration menbrane with various butanone content: (a) 2%，(b)4%，(c)6%，(d)8%，and (e) 10%

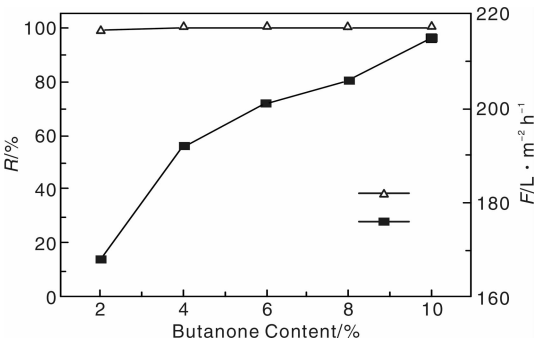


图5 丁酮含量对膜性能的影响
Fig. 5 Effect of butanone content on membrane performance

上表现为通量较高，对PEG10000截留率保持在100%。

3.3 丙酸对中空纤维超滤膜的结构和性能的影响

图6给出了不同丙酸含量对膜断面结构的影响。由图中可以看出，丙酸含量的增加使得膜断面的孔径变大，且有向海绵状孔过渡的趋势，丙酸含量为10%时，膜外层已经部分转变为海绵状孔结构。图7为丙酸含量对中空纤维超滤膜性能的影响，如图所示，随着丙酸含量的增加，中空纤维超滤膜的通量显著增加，而截留率基本保持不变，当丙酸含量为10%时截留率略有下降。这是因为PPBES呈疏水性，丙酸在铸膜液体系中主要起与其争夺溶剂的作用。丙酸中的羧基与溶剂分子通过

氢键形成缔合分子对，丙酸含量越高，这种缔合分子对就越多，凝胶过程中，溶剂溢出速度越慢，水向铸膜液扩散的速率就相对越快^[8]，因而形成的膜孔径越大且孔

之间的连通性越强，支撑层结构随着丙酸含量增加而从指状孔向海绵状孔过渡，膜性能表现为通量逐渐增大，而截留率略有降低。

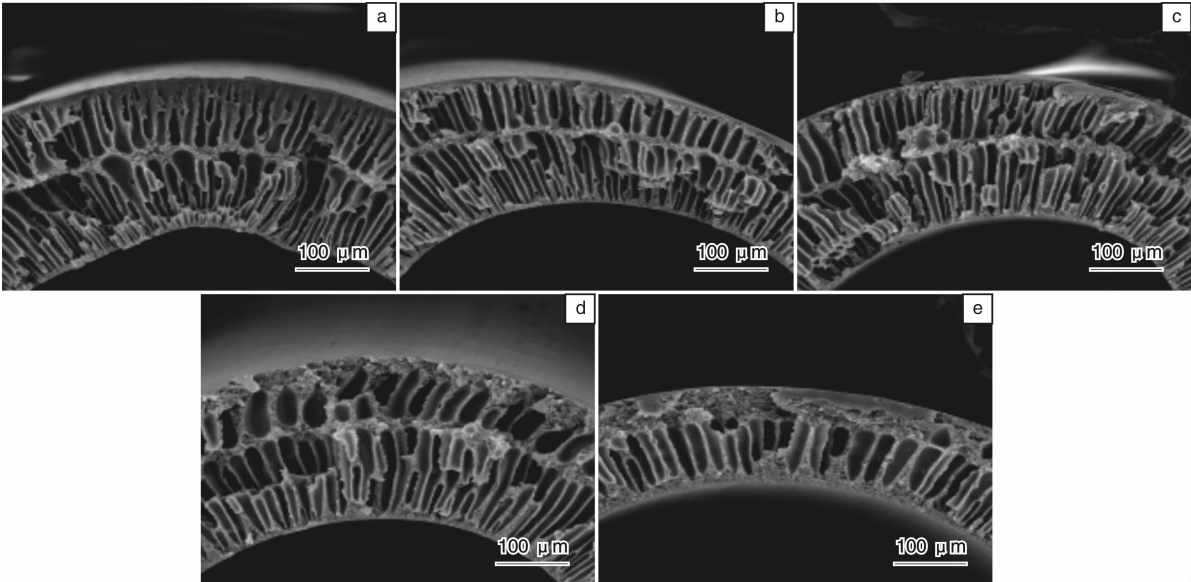


图 6 不同丙酸含量的中空纤维超滤膜的 SEM 照片：(a)2 %，(b)4 %，(c)6 %，(d)8 %，(e)10 %

Fig. 6 SEM images of hollow fiber ultrafiltration membrane with various propionic acid content:

(a)2 %，(b)4 %，(c)6 %，(d)8 %，and (e)10 %

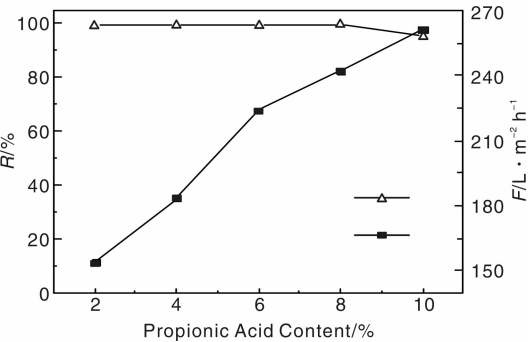


图 7 丙酸含量对膜性能的影响

Fig. 7 Effect of propionic acid content on membrane performance

3.4 丙醇对中空纤维超滤膜的结构和性能的影响

图 8 表明丙醇含量对中空纤维超滤膜性能的影响，如图所示，随着丙醇含量的增加，通量显著增加；丙醇含量较低时空纤维膜的截留率随其增加变化不大，当丙醇含量超过 6 % 时膜的截留率迅速下降。图 9 给出了丙醇含量对中空纤维超滤膜断面结构的影响。由图中可以看出，丙醇含量较低时，膜断面结构为典型的双排指状孔结构；丙醇含量较高（超过 6 %）时，膜断面结构为含有少量封闭大孔的全海绵状结构。这是因为丙醇为强极性有机小分子添加剂，其结构中的羟基与溶剂作用较

强，丙醇含量少于 6 % 时，添加剂与溶剂作用相对较小，铸膜液体处于热力学稳定状态，PPBES 分子链容易伸展，相分离时，溶剂溢出速度相对较快，易发生瞬时相分离^[9]，形成的膜支撑层为明显的指状孔。当丙醇含量超过 6 % 时，随着丙醇含量进一步增加，添加剂与溶剂作用进一步增强，铸膜液体热力学变得不稳定，凝胶化时溶剂溢出的速度要低于水扩散入铸膜液的速度，形成的中空纤维膜皮层疏松而孔径较大，断面结构也随着丙醇含量的增加逐渐转变为孔率率较高的海绵状结构，从而使得中空纤维膜的水通量逐渐增大，而截留率显著降低。

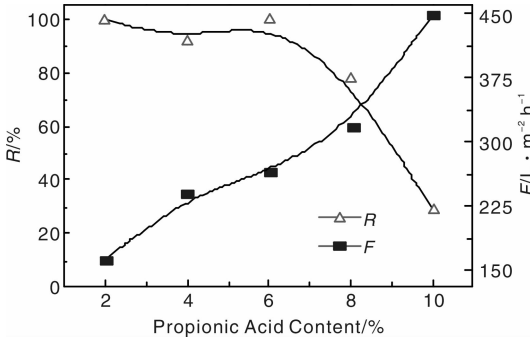


图 8 丙醇含量对膜性能的影响

Fig. 8 Effect of propanol content on membrane performance

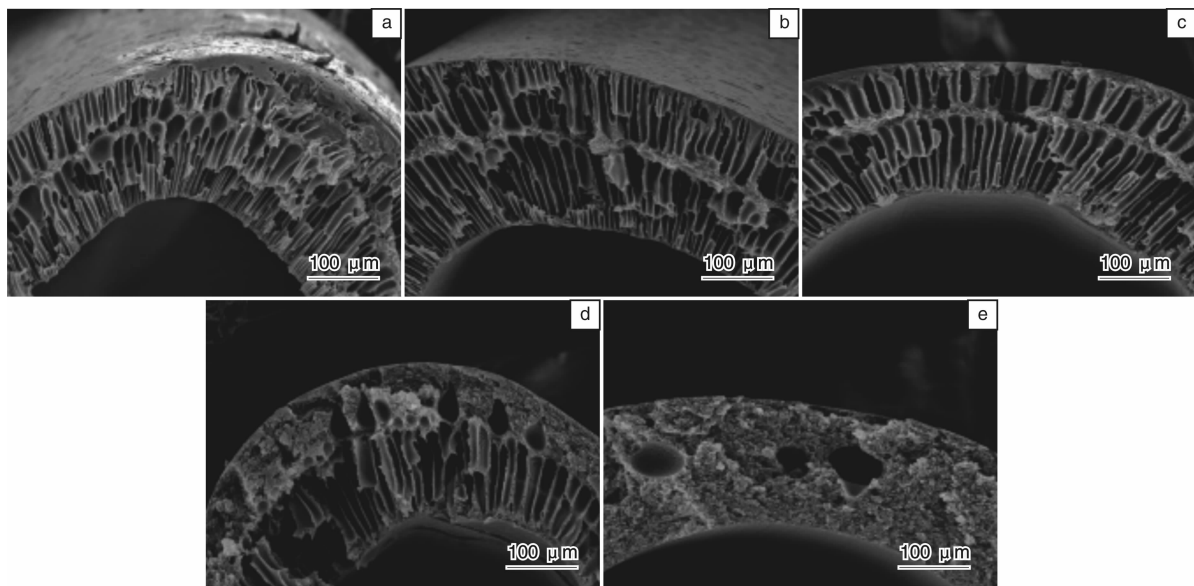


图9 不同丙醇含量的中空纤维超滤膜的 SEM 照片：(a) 2 %，(b) 4 %，(c) 6 %，(d) 8 %，(e) 10 %

Fig.9 SEM image of hollow fiber ultrafiltration menbrance with variou propanol content: (a) 2 %, (b) 4 %, (c) 6 %, (d) 8 %, and (e) 10 %

4 结 论

以杂萘联苯共聚醚砜为膜材料，N，N - 二甲基乙酰胺作为制膜溶剂时，以聚乙烯吡咯烷酮作为添加剂，随着添加剂含量的增加，膜的水通量逐渐下降，而截留率变化不大；以有机小分子作为添加剂，随着添加剂含量的增加，膜的水通量逐渐增加，而截留率呈下降趋势，添加剂含量均为 10 % 时，丙醇为添加剂的膜断面呈现明显的海绵状结构，而丁酮仍为指状孔结构。结果表明，通过采用不同的添加剂及改变其含量，可以控制超滤膜结构，从而影响其性能。

参考文献 References

- [1] Gu Beibei(顾蓓蓓), Hu Xiaolin(胡啸林). 中空纤维膜的现状与研究进展[J]. *Guangdong Huagong*(广州化工), 2010, 38(6): 42 - 44.
- [2] Shi Jun(时 钧), Yuan Quan(袁 权), Gao Congjie(高从塔). *Handbook of Membrane Technology*(膜技术手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [3] Jian Xigao(蹇锡高), Zhang Shouhai(张守海), Yang Daling(杨大令), et al. *Copoly(phthalazinone ether sulfone) ultrafiltration membrane and its preparation method*(含二氮杂萘酮结构共

聚芳醚砜超滤膜及其制备方法): CN200910220545 [P]. 2010 - 06 - 09.

- [4] Han R L, Zhang S H, Yang D L, et al. Preparation and Characterization of PPBES UF Membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 358: 142 - 149.
- [5] Yuliwati E, Ismail A F. Effect of Additives Concentration on the Surface Properties and Performance of PVDF Ultrafiltration Membranes for Refinery Produced Wastewater Treatment[J]. *Desalination*, 2011, 273: 226 - 234.
- [6] Yun Yanbin(袁延滨), Li Jiding(李继定), Chen Cuixian(陈翠仙). PVPK30 和 Tween80 对中空纤维超滤膜结构和性能的影响[J]. *Technology of Water Treatment*(水处理技术), 2006, 32(1): 14 - 17.
- [7] Yang Shaohua(杨少华), Dong Shenghua(董声华), Jin Xiulong(金秀龙) et al. 荷电型小孔系列超滤膜的研制[J]. *Technology of Water Treatment*(水处理技术), 1993, 19(3): 138 - 145.
- [8] Wang Jiao(王 姣), Zhang Shouhai(张守海), Yang Daling(杨大令), et al. 非溶剂添加剂对杂萘联苯聚醚砜超滤膜结构和性能的影响[J]. *Membrane Science and Technology*(膜科学与技术), 2008, 28(3): 50 - 53.
- [9] Yu Sanchuan(俞三传), Gao Congjie(高从塔). 浸入沉淀相转化法制膜[J]. *Membrane Science and Technology*(膜科学与技术), 2000, 20: 37 - 42.