

# 高性能工业用聚砜平板复合膜的制备

杨丽\*, 杨永强, 奚振宇, 魏昕, 王玉杰

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院环境保护研究所, 北京 100013)

**摘要:**考察了浸没沉淀相转化法制备高性能工业用聚砜(PSF)平板复合膜的影响因素,确定 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)/水为溶剂/非溶剂体系,铸膜液中聚砜的质量分数为 12% ~ 16%,基膜 1 作为复合膜的支撑层基膜,利用聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP-K30)和氯化锂(LiCl)组成的复合添加剂及 PSF/PVP/LiCl/NMP 质量比为 15/5/3/77 组成的铸膜液制备的聚砜平板复合膜,用于石化废水处理,COD 和浊度去除率分别为 79.5% 和 96.8%,水通量为 167.2 L/m<sup>2</sup>·h,废水处理效果明显,膜通量衰减慢,抗污染能力强。

**关键词:**聚砜;平板复合膜;高性能;石化废水

**中图分类号:**TQ028.8

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)05-0145-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.034

## Preparation of high-performance industrial purpose polysulfone flat composite membrane

YANG Li\*, YANG Yong-qiang, XI Zhen-yu, WEI Xin, WANG Yu-jie

(Research Center of Environmental Protection, SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The influencing factors for using immersion precipitation phase inversion method to prepare high performance industrial-purpose polysulfone (PSF) flat composite membrane are studied. It has been proved through experiments if *N*-methyl pyrrolidone (NMP)/H<sub>2</sub>O are used as the solvent/non-solvent system, the mass percentage of polysulfone in the casting solution is in the range of 12% - 16%, basement membrane 1 is used as the support layer of composite membrane, polyvinylpyrrolidone K30 (PVP K30) and lithium chloride (LiCl) are used as composite additives, and quality percentage of PSF/PVP/LiCl/NMP in the casting solution is 15/5/3/77, then the prepared PSF flat composite membrane when is used in the petrochemical wastewater treatment can make the removal rates of COD and turbidity reach 79.5% and 96.8% respectively, and the water flux reach 167.2 L/m<sup>2</sup>·h. The wastewater treatment efficiency is obvious, with the slow flux decline and high anti-pollution ability.

**Key words:** polysulfone; flat composite membrane; high performance; petrochemical wastewater

聚砜是一类耐高温以及高机械强度的工程塑料,具有优异的抗蠕变性,较好的水解稳定性及耐酸碱腐蚀等优点<sup>[1]</sup>,但其抗污染性能差,对某些有机溶剂的抗溶剂性差以及分离性能不够好等问题,可通过对膜以及膜材料的改善加以解决<sup>[2-16]</sup>,因此,在双酚 A 类聚砜材料出现后成为继纤维素衍生物之后现阶段最重要、生产量最大的制膜材料。工业污水处理用聚砜类平板复合膜的制备多采用浸没沉淀相转化法(NIPS)<sup>[17]</sup>,是利用溶剂/非溶剂相互扩散而引起聚合物沉淀的原理制膜的,影响相转化膜结构和性能的因素很多,包括聚合物的性质、聚合物溶液浓度、溶剂/非溶剂体系、添加剂种类和含量、凝胶剂组成、支撑层基膜等,因而在这种制膜方法中,存在膜结构和性能受多种因素的影响而较难控制,重复性差的缺点。因此,研究采用何种成膜条件制备具有所需结构的膜至关重要。笔者针对高性能工业用聚砜平板复合膜制备过程的主要影响因素进行探讨,研究其对聚砜平板复合膜结构及性能的影响,

为高性能、结构可控聚砜平板复合膜的制备及工业制膜生产成本及质量控制提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

聚砜(PSF),巴斯夫中国有限公司生产;有机溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、磷酸三乙酯(TEP)、四氢呋喃(THF)、甲醇(MT)、乙醇(EA)、1-丙醇(2-PA)和 2-丙醇(2-PA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;聚乙烯吡咯烷酮类聚合物 PVP-K17、PVP-K25、PVP-K30(平均分子质量分别为 8 000、24 000 和 40 000),聚乙二醇类聚合物 PEG-400、PEG-2000、PEG-6000(平均分子质量分别为 400、2 000 和 6 000),阿拉丁中国有限公司生产;氯化锂(LiCl)、二氧化硅、甘油,分析纯,北京益利精细化学品有限公司生产;聚酯无纺布基膜 1 和基膜 2,上海极天经

贸公司生产。

### 1.2 NIPS 法工业用聚砜平板复合膜的制备

在配料罐中按一定比例将制膜材料聚砜溶于有机溶剂中,配制连续刮膜用铸膜液(PSF 的质量分数为 15%,溶剂为 NMP),搅拌过夜后过滤,静置脱泡。将聚酯无纺布在刮膜机上装好,控制走布速度,调节刮刀的刮膜厚度进行刮膜,初始态的膜进入第 1、第 2 凝固浴槽后,用保孔剂浸泡、收卷后备用。

### 1.3 膜性能评价及表征

干膜直接喷金后通过 XL-30 场发射扫描电镜(FEI, USA)观察膜的表面和断面形态;膜的孔隙率和平均孔径采用压汞法并用 Poremaster-33GT 压汞仪(Quantachrome, USA)进行测定;利用三级蒸馏水以躺滴法在 DSA100 接触角测定仪(KRÜSS GmbH, Germany)上测定接触角。

水通量通过实验室自制的死端外压过滤装置进行测定:将刮制好的平板复合膜自然晾干后剪成圆形膜片,放入超滤杯中,在 0.15 MPa 下预压 30 min,直至水通量基本稳定,然后再在 0.1 MPa 下测定膜的纯水通量  $J(L/m^2 \cdot h)$ :

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

式中: $V$  为单位时间内通过膜的水量, L;  $A$  为膜的有效过滤面积,  $m^2$ ;  $t$  为过滤时间, h。

截留率用与水通量测定相同的装置进行测定:将所制备的平板复合膜放入超滤杯中,在 0.15 MPa 下预压 30 min,然后在 0.1 MPa 下以 1 g/L 的牛血清蛋白(BSA)溶液作为介质进行测定,用 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司生产)在 280 nm 波长处测量透过液和进料液的吸光度值,换算成浓度,计算截留率  $R(\%)$ :

$$R = 1 - C_p / C_0 \quad (2)$$

式中: $C_p$  为出水水样的质量浓度, mg/L;  $C_0$  为进水水样的质量浓度, mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂/非溶剂体系

在聚合物成膜过程中,溶剂/非溶剂体系的选择是影响膜结构形态和最终性能的主要因素之一。用 NIPS 法制备聚合物膜时,溶剂必须能将聚合物完全溶解,且能与非溶剂完全互溶,溶剂与非溶剂的传质速率对膜结构有很大的影响。溶剂/非溶剂体系以 PSF 为原料,采用 1.2 中所述的方法所制备的工业用聚砜平板膜的结构及性能如表 1 所示。

表 1 不同溶剂/非溶剂体系制备的平板膜的结构与性能

溶剂	非溶剂	膜结构	水通量/ ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )	接触角/ ( $^\circ$ )
NMP	H <sub>2</sub> O	多孔皮层,大孔隙亚层	668.3	67.1
DMF	H <sub>2</sub> O	多孔皮层,大孔隙亚层	467.1	75.9
DMAC	H <sub>2</sub> O	多孔皮层,大孔隙亚层	629.4	72.6
DMSO	H <sub>2</sub> O	多孔皮层,大孔隙亚层	364.9	77.1
NMP	MT、EA、2-PA	多孔皮层,大孔隙亚层	331.7	81.3
TEP	H <sub>2</sub> O	无孔皮层,海绵状亚层	267.3	95.2
THF	H <sub>2</sub> O	无孔皮层,海绵状亚层	145.8	92.5
DMAC	MT、EA、1-PA、2-PA	无孔皮层,海绵状亚层	210.5	82.6

由表 1 可以看出, NMP/H<sub>2</sub>O、DMAC/H<sub>2</sub>O、DMF/H<sub>2</sub>O、DMSO/H<sub>2</sub>O 以及 NMP/(MT、EA、2-PA) 构成的几种溶剂/非溶剂体系所制备的平板膜结构为多孔膜,膜的水通量较大,接触角较低,即膜的渗透性及亲水性较好,耐污染性能高,而 TEP/H<sub>2</sub>O、THF/H<sub>2</sub>O、DMAC/(MT、EA、1-PA、2-PA) 构成的几种溶剂/非溶剂体系所制备的平板膜结构为致密膜,膜性能参数数据显示,膜的渗透性能及抗污染性能较前几种差些,其中几种体系制备的平板膜的扫描电镜图如图 1 所示。考虑到工业中使用膜需要大通量、抗污染的性能要求,以及生产成本及安全防护等问题,工业用聚砜平板复合膜生产中选用 NMP/H<sub>2</sub>O 作为溶剂/非溶剂体系。

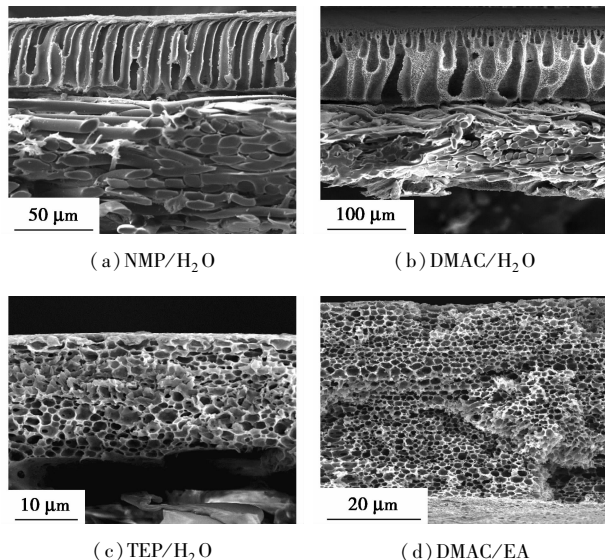


图 1 不同的溶剂/非溶剂体系制备的平板膜的 SEM 图

## 2.2 聚合物质量分数对膜结构及性能的影响

铸膜液中聚合物质量分数是影响膜结构和性能的重要因素,在聚合物质量分数较低的情况下,易形成孔隙率较高的超滤或微滤性质的多孔膜。随着聚合物质量分数的增加,所制备膜的表层增厚,孔隙率和孔间互连度下降,孔径减小,同时还可消除膜内大孔结构的形成;但聚合物质量分数过高时,则会形成孔隙率较低的多孔表层,使膜的渗透性下降,水通量降低。用NMP为溶剂制备了不同质量分数的聚砜平板复合膜,并对其形貌及性能进行测试,结果如表2、图2和图3所示。

从图2中可以看出,随着聚合物质量分数的增加,膜表面变得更加致密,指状大孔的数量和大小均有下降,孔的贯穿程度变差,皮层变厚。表2中纯水通量随聚合物质量分数的增加而下降,这与膜结构

表2 不同质量分数聚砜制成平板膜的纯水通量

质量分数/%	10	12	14
纯水通量/( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )	996.4 ± 3.1	843.1 ± 2.6	769.5 ± 4.9
质量分数/%	16	18	20
纯水通量/( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )	586.7 ± 1.0	345.1 ± 3.7	223.9 ± 1.2

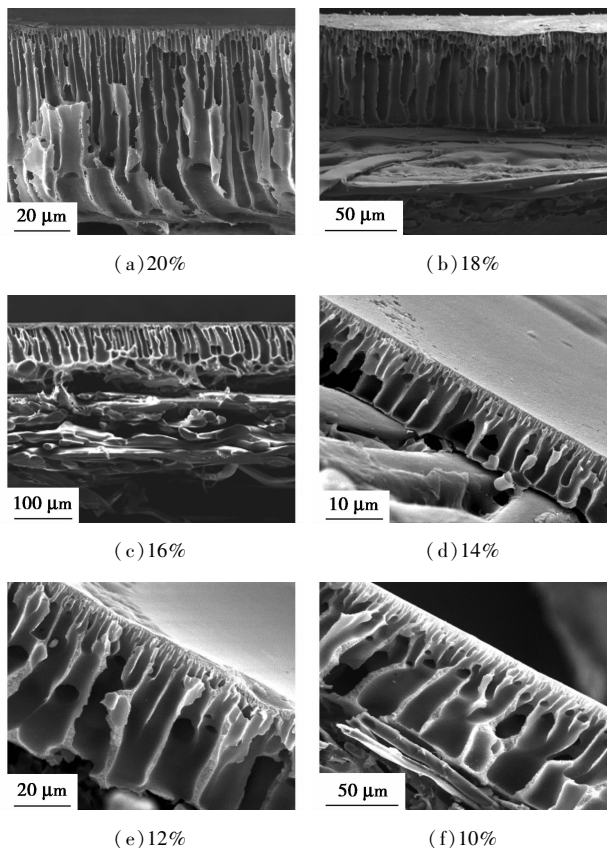
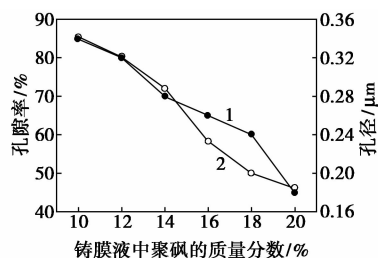


图2 不同质量分数的聚砜制备的平板复合膜的断面SEM图



1—孔径;2—孔隙率

图3 聚合物的质量分数对制成膜孔隙率和孔径的影响

的变化趋于一致;从图3可以看出,所制备的不同质量分数的PSF膜的孔隙率和平均孔径都随着铸膜液中聚合物质量分数的增加而降低,这是由于聚合物质量分数的提高使铸膜液的黏度增加,使溶剂/非溶剂的相互扩散减慢,体系趋向于发生延迟分相而形成较致密的皮层,导致孔隙率和平均孔径降低。综合膜结构、平均孔径、孔隙率、通量等参数,确定工业制膜铸膜液中聚合物PSF的质量分数为12%~16%。

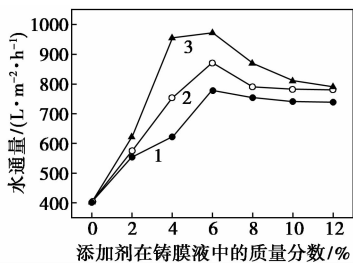
## 2.3 添加剂对膜结构及性能的影响

添加剂对于成膜聚合物是一种非溶剂性的溶胀剂,他要求不与成膜聚合物和溶剂等组分发生任何化学变化,但可以溶解在溶剂和凝胶介质中。添加剂可减小或重新调整溶剂的溶解能力,促进形成大量多孔的聚合物网络和胶束聚集体,从而形成膜孔结构<sup>[18]</sup>。根据分子质量大小主要分高分子添加剂和小分子添加剂2种,以不同种类、不同分子质量和不同质量分数的添加剂进行试验,研究其对膜结构和性能的影响。

### 2.3.1 高分子添加剂对膜结构及性能的影响

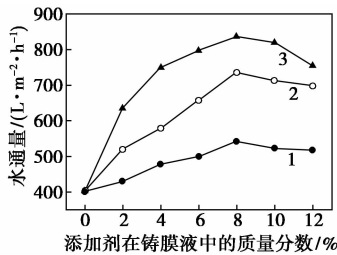
高分子类添加剂主要是水溶性的低分子质量聚合物,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)等,其作用机理是水溶性聚合物的存在影响溶剂的溶解能力,改变了制膜液中聚合物的溶解状态,同时改善了非溶剂在膜中的传质,加快了膜的凝胶沉淀速度,造成瞬时分相,从而有助于成孔。不同质量分数、不同分子质量的PVP和PEG作为铸膜液中的添加剂所制成膜的渗透性能分别如图4和图5所示。

从图4、图5中可以看出,铸膜液中添加水溶性高分子聚合物PVP和PEG后,膜的渗透性能有较为明显改变,随添加剂质量分数和分子质量的增加,水通量增大。PVP与PEG是亲水性聚合物,可以溶解在水中,使铸膜液与凝胶剂的亲水性增加,从而大大加快非溶剂的侵入速度,促进相分离,因此,随着添



1—PVP-K17;2—PVP-K25;3—PVP-K30

图 4 添加剂 PVP 对聚砷平板膜渗透性能影响



1—PEG-400;2—PEG-2000;3—PEG-6000

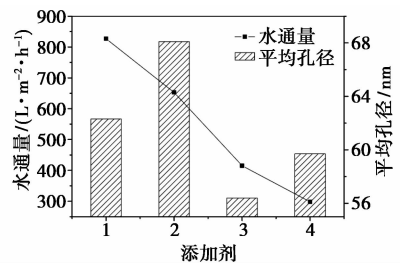
图 5 添加剂 PEG 对聚砷平板膜渗透性能影响

剂的质量和分子质量的增大,所制平板膜的水通量增加,但当 PVP 的质量分数高于 6%,PEG 的质量分数高于 8% 时,膜的渗透性下降,这主要是由于高分子聚合物添加剂的存在使铸膜液的黏度增大,单位体积内聚合物分子数增多,抑制了铸膜液中高分子链的运动,这两方面的作用均延迟了相分离的发生,易形成致密结构,导致膜的水通量降低,膜孔径变小。不同种类的高分子聚合物添加剂对制成膜的结构和性能有不同的影响,其中 PVP-K30 对 PSF 膜渗透通量的提高更大些,因此,筛选出 PVP-K30 作为制备工业聚砷膜铸膜液中的添加剂。

### 2.3.2 小分子添加剂对膜结构及性能的影响

小分子添加剂主要指无机盐、有机小分子等,目前使用较多的无机盐类添加剂有氯化锂、磷酸、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、二氧化硅等,这种添加剂有利于在膜表面形成小孔,提高膜的孔隙率,但用量过多易降低膜的力学性能;有机小分子类添加剂通常包括甲醇、乙醇、甘油、丙酮、丁酮、四氢呋喃等。

在聚砷铸膜液中分别添加质量分数为 4% 的氯化锂(LiCl)、二氧化硅、乙醇或甘油进行试验,所制备的膜性能参数如图 6 所示。由图 6 可以看出,添加有机小分子后的纯水通量较添加无机分子的通量小些,添加氯化锂、二氧化硅时膜的平均孔径较大些,但在铸膜液配制过程中添加二氧化硅易团聚,因此,以后的工业制膜中以氯化锂作为铸膜液的小分子添加剂。

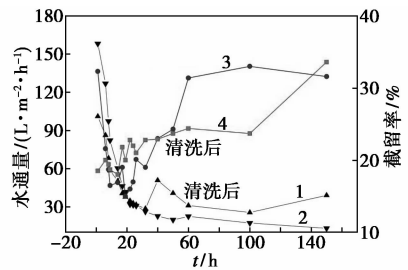


1—氯化锂;2—二氧化硅;3—甘油;4—乙醇

图 6 小分子添加剂对聚砷平板膜结构与性能的影响

## 2.4 支撑层基膜

在制备高性能工业用平板超滤膜时,为增强膜的机械强度,需将有机膜复合到增强材料上,通常采用聚酯无纺布作为支撑层基膜来制备超滤膜,无纺布的性能和质量对制膜的成品率和膜性能影响较大,对市售的基膜 1 和基膜 2 两种制备超滤膜的聚酯无纺布进行试验考察,研究其对制成的平板复合膜结构及性能的影响,平板复合膜的渗透分离性能及抗压密性结果如图 7 所示。



1—基膜 1 水通量;2—基膜 2 水通量;3—基膜 1 截留率;4—基膜 2 截留率

图 7 不同基膜制备的聚砷平板复合膜性能比较

由图 7 可以看出,基膜 2 初始的纯水通量较大,但随着运行时间的延长,渗透水量下降较快,清洗后水通量恢复较小,说明该无纺布抗压密性较差,基膜 1 虽然初始水通量不及上述无纺布,但随着运行时间的延长,水通量衰减缓慢,而且所制平板膜挺刮度好,便于膜的生产,因此生产工业用聚砷膜时选用基膜 1 作为支撑层基膜。

## 2.5 工业用聚砷平板复合膜的制备及应用

根据以上试验结果,以表 3 所示的几种铸膜液体系,以 *N*-甲基吡咯烷酮/水为溶剂/非溶剂体系,以基膜 1 为支撑增强材料,利用单一和复合添加剂制备工业用聚砷超滤平板复合膜,利用水通量测定装置进行石化企业催化剂生产废水深度处理,石化废水原水的 COD 为 96.83 mg/L,浊度为 15.7 NTU,经自制聚砷平板复合膜处理 1 个月后的结果如表 3

所示。

表3 聚砜平板复合膜处理石化废水性能比较

序号	铸膜液体系	质量比	水通量/ ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )	浊度/ NTU	COD/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )
1	PSF/PVP/LiCl/NMP	12/4/2/82	183.6	3.7	39.67
2	PSF/PVP/LiCl/NMP	14/5/2/79	138.9	2.8	34.20
3	PSF/PVP/LiCl/NMP	15/5/3/77	167.2	0.5	19.85
4	PSF/PVP/LiCl/NMP	16/6/4/74	127.8	0.4	23.72
5	PSF/PVP/NMP	15/6/79	69.6	6.5	47.21
6	PSF/LiCl/NMP	15/4/81	85.3	4.1	43.73

由上述结果可以看出,自制聚砜平板复合膜对石化废水深度处理效果明显,可有效去除水中污染物,降低COD、浊度等指标;利用复合添加剂的铸膜液配方3制备的聚砜平板复合膜处理石化废水,水通量为 $167.2 L/m^2 \cdot h$ ,COD由 $96.83 mg/L$ 降为 $19.85 mg/L$ ,去除率为79.5%;浊度由15.7 NTU降为0.5 NTU,去除率为96.8%,指标下降明显,膜的抗污染能力强,水通量衰减慢,可在工业废水处理中使用。

### 3 结论

(1)以聚砜为成膜材料,选定N-甲基吡咯烷酮/水为工业用高性能平板膜制备所用的溶剂/非溶剂体系。

(2)确定生产工业用聚砜膜铸膜液中聚合物的质量分数为12%~16%。

(3)利用筛选出的基膜1作支撑层基膜,在PVP-K30和氯化锂组成为复合添加剂,铸膜液组成质量比为PSF/PVP/LiCl/NMP=15/5/3/77的条件下制备聚砜平板复合膜,处理石化废水1个月后,水通量为 $167.2 L/m^2 \cdot h$ ,COD由 $96.83 mg/L$ 降为 $19.85 mg/L$ ,浊度由15.7 NTU降为0.5 NTU,去除率分别为79.5%和96.8%,废水污染指标下降明显,膜的水通量较大且衰减慢,抗污染能力好,可在工业废水处理中使用。

### 参考文献

[1] Qin J J, Wong F S, Li Y, *et al.* A high flux ultrafiltration membrane spun from PSU/PVP(k90)/DMF/1,2-propanediol [J]. J Membr Sci, 2003, 211: 139-147.

[2] Edward Bormashenko, Sagi Balter, Alexander Malkin, *et al.* Polysul-

fone membranes demonstrating asymmetric diode-like water permeability and their applications [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, (299): 27-30.

- [3] 孙滴青, 钱英, 刘淑秀. 聚偏氟乙烯/磺化聚砜共混相容性及超滤膜研究 [J]. 膜科学与技术, 2001, 21(4): 1-7.
- [4] Yue W W, Li H J, Xiang T, *et al.* Grafting of zwitterions from polysulfone membrane via surface-initiated ATRP with enhanced antifouling property and biocompatibility [J]. J Membr Sci, 2013, 446: 79-91.
- [5] Zhao Y F, Zhu L P, Yi Z, *et al.* Improving the hydrophilicity and fouling-resistance of polysulfone ultrafiltration membranes via surface zwitterionization mediated by polysulfone-based triblock copolymer additive [J]. J Membr Sci, 2013, 440: 40-47.
- [6] 马克, 陈寅生, 崔韬, 等. 聚砜超滤膜表面辐照改性研究 [J]. 化工技术与开发, 2009, 38(10): 7-13.
- [7] Kapantaidakis G C, Koops G H, Wessling M. Preparation and characterization of gas separation hollow fiber membranes based on polyethersulfone-polyimide miscible blends [J]. Desalination, 2002, 145: 353-357.
- [8] 胡任之. 聚砜树脂的发展动态 [J]. 上海化工, 2013, 38(4): 22-26.
- [9] Mashesh Padaki, Arun M Isloor, Pikul Wanichapichart, *et al.* Preparation and characterization of sulfonated polysulfone and N-phthloyl chitosan blend composite cation-exchange membrane for desalination [J]. Desalination, 2012, 298: 42-48.
- [10] Malaisamy Ramamoorthy, Mohan D, Cellulose R. Acetate and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40: 4815-4820.
- [11] 王欢, 李茹, 王娜, 等. 辉光放电空气等离子体改性聚砜膜的研究 [J]. 西安工程大学学报, 2015, 29(1): 32-36.
- [12] 刘志光. 磺化聚砜-聚砜醚复合膜的制备及其脱盐性能表征 [D]. 天津: 天津工业大学, 2014.
- [13] 孟壮, 高学理, 王剑. 表面紫外接枝辣素衍生物制备抗菌性聚砜超滤膜 [J]. 水处理技术, 2013, 39(9): 36-40.
- [14] 梁博, 黄小华, 孙树东, 等. 聚砜类膜和膜材的改性 [J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(3): 62-64.
- [15] 王智, 高学理, 李赛赛. 表面化学改性法制备抗菌性聚砜超滤膜 [J]. 水处理技术, 2013, 39(7): 43-49.
- [16] Rama Chennamsetty, Isabel Escobar. Evolution of a polysulfone nanofiltration membrane following ion beam irradiation [J]. Langmuir, 2008, (24): 5569-5579.
- [17] Yeom C K, Lee S H, Lee J M. Effect of the ionic characteristics of charged membranes on the permeation of anionic solutes in reverse osmosis [J]. J Membr Sci, 2000, 169(2): 237-247.
- [18] Sadzadeh M, Bhattacharjee S. Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives [J]. J Membr Sci, 2013, 441: 31-44. ■