

高性能中空纤维超滤膜结构和性能研究

杨永强, 杨大令, 张守海, 富海涛, 蹇锡高
(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要:以含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮(PPEsk)为膜材料, *N*-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂, 一缩二乙二醇、乙二醇甲醚和丁酮为添加剂, 采用干-湿相转化技术制备了中空纤维非对称超滤膜。结果表明, 聚合物浓度、添加剂类型和添加剂浓度的变化导致了超滤膜的形态逐渐由山而宽的指状孔结构变为海绵状结构, 同时也对超滤膜的性能产生了较大的影响, 所制得的 PPEsk 超滤膜在 0.1 MPa 的操作压力下对 PEG10000 的截留率高于 95%, 纯水通量可高达约 159 L/(m²·h)。

关键词:聚醚砜酮; 超滤膜; 中空纤维; 结构

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)05-0044-04

Study on morphology and property of high-performance hollow fiber ultrafiltration membrane

YANG Yong-qiang, YANG Da-ling, ZHANG Shou-hai, FU Hai-tao, JIAN Xi-gao

(College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Using ethylene glycol methyl ether, diethylene glycol and methyl ethyl ketone as additives and *N*-methyl-2-pyrrolidone as a solvent, the poly(phthalazinone ether sulfone ketone) hollow fiber ultrafiltration membranes are prepared by the dry/wet phase inversion technique. The changes of polymer concentration, type of additive and concentration of DEOG can influence the PPEsk hollow fiber membrane's morphology, and make it change from finger-like shape to a sponge structure, which consequently changes the separation performance of the membrane. When under 0.1 MPa of operational pressure, the membrane gets a pure water flux of 159 L·m⁻²·h⁻¹, and a PEG10000 rejection rate of 95%.

Key words: poly(phthalazinone ether sulfone ketone); ultrafiltration membrane; hollow fiber; morphology

超滤技术^[1]已广泛应用于工业领域, 大量的聚合物材料诸如醋酸纤维素、聚吡嗪酰胺、芳香聚酰胺、聚砜以及磺化聚砜均可用于相转化法制备超滤膜和纳滤膜^[2-3]。现有的商品化中空纤维超滤膜材料品种单一, 多为聚砜材料。而由于聚醚砜酮(PPEsk)含有的二氮杂萘酮具有全芳环非共平面扭曲分子链结构, 其具有较高的玻璃化转变温度(T_g 为 263~305℃)、较高的机械强度和耐热稳定性并且具有较好的综合性能, 被认为是目前耐热等级最高的可溶性聚芳醚树脂, 同时由于高分子链具有较强的刚性, 内旋转受阻, 增大了聚合物的自由体积, 使其具有更好的渗透性和选择性。研究表明, PPEsk 是一种优良的用于制备气体分离膜、超滤膜、纳滤膜的膜材料^[4]。PPEsk 作为膜材料的应用主要集中在对平板膜的制备和性能的研究^[5-6], 笔者采用干-湿相转化技术制备了 PPEsk 非对称中空纤维超滤膜, 考察了聚合物浓度、添加剂类型和添加剂浓度对中空纤维超滤膜形态结构和性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

PPEsk, $\eta = 0.68$, 大连宝力摩新材料有限公司生产; *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 工业纯, 日本三菱株式会社生产; 一缩二乙二醇(DEOG)、乙二醇甲醚(EGME)、丁酮(MEK)和 PEG10000 等, 均为分析纯。

1.2 实验设备及仪器

中空纤维纺丝机, 自制; 中空纤维超滤膜评价装置, 如图 1; 751 型分光光度计, 上海分析仪器厂。

1.3 中空纤维膜及膜组件制备

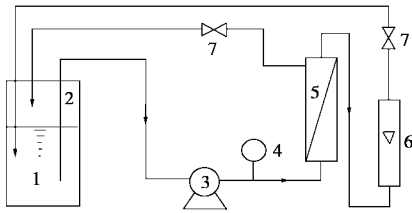
干燥的 PPEsk 粉末和添加剂按比例溶解于 NMP。经静置过滤、脱泡后形成铸膜液, 在压力的作用下使纺丝液从喷丝头挤出, 芯液经喷丝头压入中空纤维内腔, 从喷丝头挤出的纺丝液经一定的空氧间隙(蒸发时间)后进入凝胶槽, 经牵引至集丝盆内, 进行沉淀凝胶^[7]。溶剂交换完全的中空纤维膜组装

收稿日期: 2005-03-01

基金项目: 国家“973”基础研究发展计划项目(2003CB615704); 国家“863”高技术研究发展计划项目(2003AA33G030)

作者简介: 杨永强(1979-), 男, 博士生; 蹇锡高(1946-), 男, 教授, 博导, 主要从事耐高温工程树脂的合成及改性和在复合材料、分离膜、涂料、绝缘漆中的应用研究, 通讯联系人, 0411-83639223, jian4616@dl.cn。

在 T 型玻璃管中,用环氧固化剂进行封端、固化。表 1 给出了中空纤维膜的纺丝参数。



1—供料液;2—料罐;3—往复泵;4—压力表;5—膜组件;
6—转子流量计;7—回流阀

图 1 中空纤维膜性能测试示意图

表 1 PPEsk 中空纤维膜纺丝参数

膜	纺丝液流速/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	芯液流速/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	凝胶槽 温度/ $^{\circ}\text{C}$	室温/ $^{\circ}\text{C}$	相对 湿度/%
A1~4	0.08	0.3	23.4	26.2	74
B1~2	0.07	0.2	24.6	25.8	78
C1~3	0.07	0.2	23.2	25.5	79

1.4 膜性能评价

将膜组件置于图 1 的装置中,于室温、0.2 MPa 下用去离子水预压 30 min,然后在 0.1 MPa 下测量单位时间内透过水的体积,计算水通量(F): $F = Q/At$,式中 F 为纯水通量($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), Q 为渗透液的体积(L), A 为膜组件的有效膜面积(m^2), t 为测量时间(h)。

以 100 mg/L 的 PEG10000 作为原料液测定膜组件的截留率 R ,渗透液溶质浓度用 751 型分光光度计测定,计算截留率 $R = (1 - C_p/C_r) \times 100\%$,式中 R 为溶质截留率(%), C_r 、 C_p 分别为渗透前后溶质浓度。

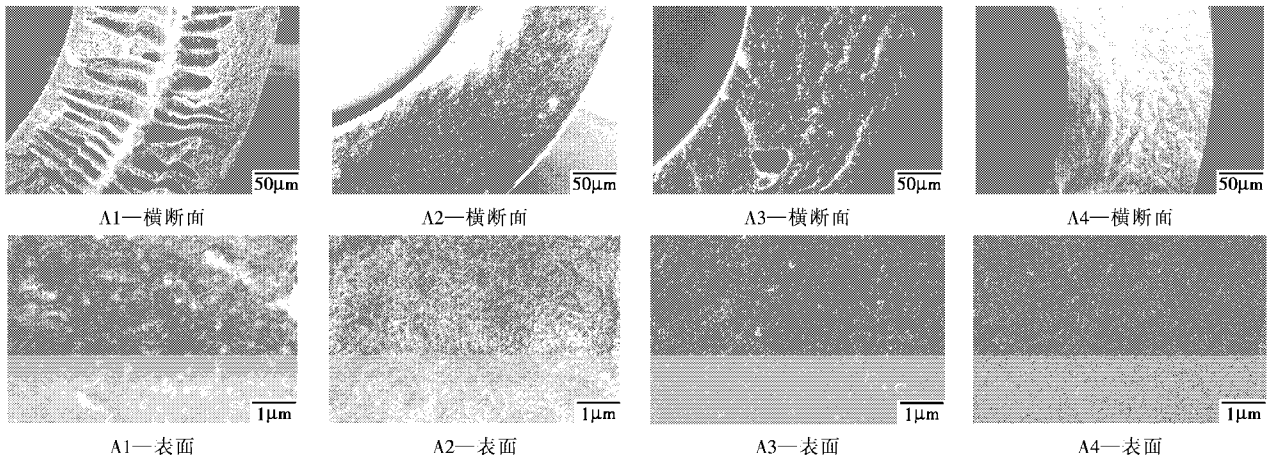


图 2 聚合物浓度对中空纤维超滤膜形态的影响

图 3 为聚合物质量分数对中空纤维超滤膜性能的影响。由图可知,当 PPEsk 质量分数从 15% 增加

1.5 中空纤维膜形态结构

中空纤维在乙醇中经逐级脱水处理后在液氮中脆断,镀金后采用 JSM-5600L 型扫描电镜(SEM)观察膜断面和外皮层形态结构。

2 实验结果与讨论

2.1 聚合物质量分数对中空纤维膜结构和性能的影响

以 NMP 为溶剂、DEOG 为添加剂,配制了聚合物质量分数分别为 15% (A1)、17% (A2)、19% (A3)、21% (A4) 的铸膜液在表 1 的制膜条件下纺制中空纤维膜,制备的纤维壁厚为 175 ~ 200 μm ,内外径比为 0.66 ~ 0.68。

由于高分子在铸膜液中存在 2 种状态:一是高分子链段的网络,由链段网络空间形成的孔称为网络孔,网络孔尺寸较小而数量多;二是由若干网络聚集形成的胶束聚集体,相邻胶束聚集体的空间形成的孔是胶束聚集孔。由图 2 可以看出,当聚合物质量分数较低时(15%),PPEsk 膜易形成胶束聚集孔,大且多,孔结构呈指状;聚合物质量分数升至 17%,聚合物链段相互缠结,增大了网络孔形成几率,导致胶束聚集孔的形状发生变化使得结构中有较多的网络孔,由膜断面结构 SEM 照片可以明显地看出网络孔的结构由低浓度时的细长的指状孔过度为海绵孔。聚合物质量分数为 21% 时,铸膜液黏度增加,大分子的运动困难,高分子形成的胶束聚集孔较小,网络孔也要比低浓度时小得多。因而随着聚合物浓度的增加,聚合物网络孔密度增加,非对称膜形态由长而宽的指状孔结构变为海绵状结构,外皮层结构变得更致密,从而引起了中空纤维膜性能的变化。

到 17%,水通量由 392 $\text{L}/(\text{m} \cdot \text{h})$ 降至 172 $\text{L}/(\text{m} \cdot \text{h})$,而对 PEG10000 的截留率由 95.0% 增加到 98.2%。

其原因是由于超滤膜起分离功能的表面孔是由聚合物网络孔和聚合物胶束聚集体孔组成的。也即,铸膜液中聚合物浓度的提高有利于形成较多的网络孔和较小的胶束聚集体,从而引起中空纤维膜表面的孔径变小,溶质截留率增加,水通量降低。

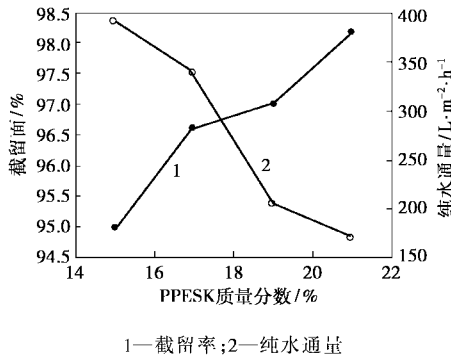


图 3 聚合物质量分数对中空纤维膜性能的影响

2.2 添加剂类型对膜形态结构和性能的影响

以 PPSK 质量分数为 19%, EGME (B1)、MEK (B2) 和 DEOG (B3) 为添加剂, 添加剂质量分数为 20%, 考察了添加剂种类对中空纤维超滤膜结构和性能的影响。

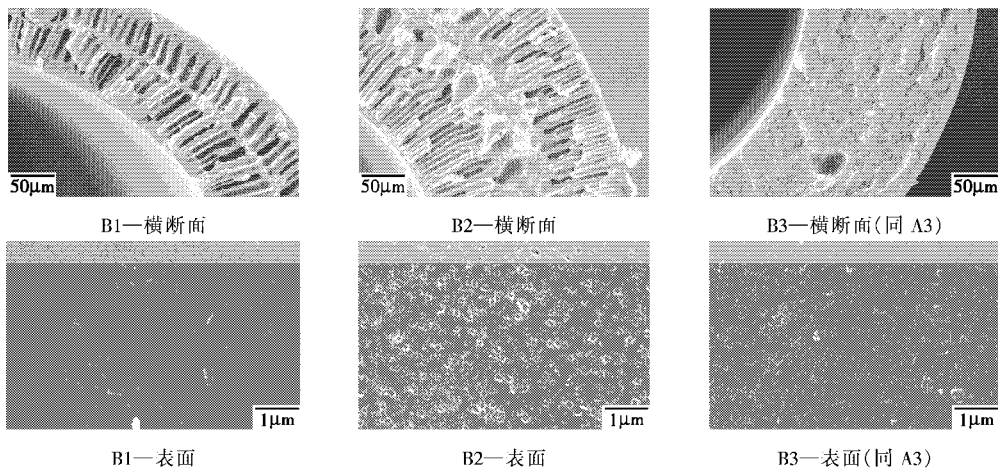


图 4 添加剂类型对中空纤维膜结构的影响

2.3 添加剂浓度对膜形态和性能的影响

聚合物质量分数为 19% 时, 采用 DEOG 为添加剂, 考察了其质量分数分别为 11% (C1)、14% (C2)、17% (C3) 和 20% (C4) 时的铸膜液体系对中空纤维超滤膜结构和性能的影响。

从图 5 可以清楚地看到, 随着 DEOG 在铸膜液中的提高, 中空纤维膜由长而宽的指状孔逐渐转化为海绵状结构。当 DEOG 质量分数为 11% 时, 已有相当数量均匀的指状孔, 升高至 17% 时, 指状孔的数量减少, 开始向海绵状孔转化; 当 DEOG 的质量分

图 4 为添加剂种类对中空纤维膜形态结构的影响, 可看出采用 EGME 和 MEK 作为添加剂制备的中空纤维膜具有相似的结构, 即双层指状孔结构贯穿中空纤维膜的断面, 并且在两层指状孔的界面形成了一层较致密的海绵状结构。而 DEOG 为添加剂时超滤膜表现为海绵状结构。由 B2 的表面电镜照片可看出, 使用 MEK 作为添加剂制备的超滤膜皮层结构有明显的网络孔, 其原因可能是丁酮的沸点较低易挥发而留下的网络孔, 而 EGME 和 DEOG 均为沸点较高的非溶剂添加剂, 相交换的速度较 MEK 的慢, 从而有利于形成较为致密的网络结构和皮层。

表 2 添加剂类型对中空纤维超滤膜性能的影响

添加剂	MEK	EGME	DEOG
$F/L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	227	293	159
$R/\%$	89.6	96.3	97.2

表 2 给出了添加剂种类对中空纤维超滤膜性能的影响。性能上的差别是由中空纤维膜的形态结构决定的, 海绵状结构增加了溶剂分子间的传质阻力, 导致水通量降低, 而致密的皮层导致高的溶质截留。

数为 20% 时, 中空纤维膜的断面结构由明显的指状孔结构完全转变为海绵状结构; 中空纤维膜的皮层也随着 DEOG 含量的增加, 网络状结构由疏松变得致密。

由图 6 可看出, DEOG 质量分数从 11% 增加到 20% 时, 水通量由 322 L/(m·h) 降低到 169 L/(m·h); 相反地, 截留率则由 95.6% 缓慢增加至 97.2%。这主要是因为当 DEOG 含量较低时, DEOG 中的一 OH 与 NMP 形成溶剂化作用, 起到部分增溶作用, 形成的铸膜液体系处于热力学的稳定区, 使得

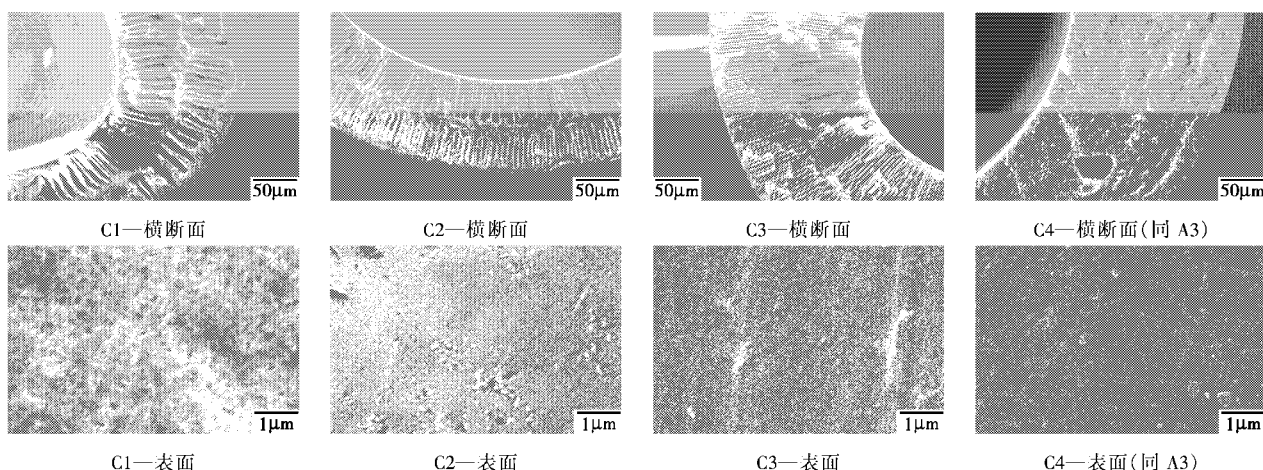


图5 DEOG含量对中空纤维超滤膜形态的影响

PPESK的分子链伸展,有利于形成孔径小而均匀的长而宽的指状孔,导致水通量降低、截留率增加。DEOG含量继续增加,一方面使溶剂化作用变差,PPESK分子链开始收缩并且收缩程度增加,空间分布不均匀;另一方面又因其与PPESK的相互作用较弱,而与水的作用较强,凝胶时向水中扩散速度较快,溶剂的扩散速度受其影响变慢,使凝胶速度下降发生延迟分相,中空纤维膜的指状孔结构完全转变为海绵状结构、皮层的网络孔更加致密,从而导致膜的水通量降低、截留率提高。

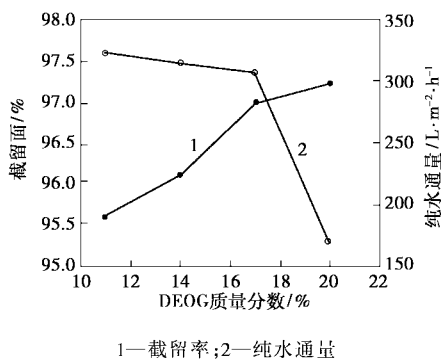


图6 DEOG含量对中空纤维膜性能的影响

3 结语

以含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮(PPESK)为膜

材料, *N*-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂,一缩二乙二醇、乙二醇甲醚和丁酮为添加剂,采用干-湿相转化技术制备了中空纤维非对称超滤膜。随着PPESK质量分数从15%增加到17%,非对称膜形态由指状孔变为海绵状结构。添加剂对中空纤维膜的影响较大,影响水通量大小的顺序为EGME > MEK > DEOG,影响截留率的顺序为DEOG > EGME > MEK。在实验范围内,随着DEOG含量增加,中空纤维膜由长而宽的指状孔逐渐转化为海绵状结构,皮层结构致密程度增加,导致水通量降低截留率增加。

参考文献

- [1] Rautenbach R, Albrecht R. Membrane Processes[M]. New York: John Wiley & Sons, 1981.
- [2] Kesting R E. Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective [M]. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- [3] Bowen W R, Mohammad A W. [J]. Trans IchemE: Part A, 1998, 76: 885.
- [4] Xu Zhi-Kang, Shen Li-Qiang, et al. [J]. J Membr Sci, 2003, 223: 105 - 118.
- [5] Jian X G, Dai Y, Zheng L, et al. [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 2385 - 2390.
- [6] Jian X G, Dai Y, He G H, et al. [J]. J Membr Sci, 1999, 161: 185 - 191.
- [7] Dai Y, Jian X G, Zhang S H, et al. [J]. J Membr Sci, 2001, 188: 195 - 203. ■

2004年《现代化工》增刊征订

《现代化工》编辑部已于2004年7月30日出版1期增刊。该期增刊共刊载论文69篇,其中“技术进展”28篇、“科研与开发”26篇、“工艺与设备”5篇、“环保与安全”5篇和“知识介绍”5篇,总页码235页。售价40元/本(含邮费),欲购请从速。《现代化工》订户5折优惠。

电话:总机010-64444090/4095/4015,分机837~842 传真:010-64437104 E-mail: mci@cheminfo.gov.cn

汇款请寄:北京安外小关街53号《现代化工》编辑部(100029) 请注明:现代化工2004增刊