

PEG 的分子量和浓度对 PES 中空纤维膜结构和性能的影响*

李 魁^{1,2} 朱 奇^{1,2} 陈慧英³ 洪昱斌³ 丁马太² 何旭敏¹ 蓝伟光^{2,3}

(1. 厦门大学 化学化工学院 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 材料学院 福建 厦门 361005;

3. 三达膜科技(厦门)有限公司 福建 厦门 361022)

摘 要: 探究添加剂聚乙二醇(PEG)的不同分子量及浓度对于干-湿相转化法制备的聚醚砜(PES)中空纤维超滤膜结构和性能的影响。结果显示,随着 PEG 分子量由 600 增大到 20 000,膜通量先增后减,在 PEG 分子量为 6 000 时最大,为 177.41 L/(h·m²);截留率、拉伸强度则均逐渐下降。随着 PEG-6 000 浓度由 4% 增大到 10%,膜通量逐渐上升,截留率、拉伸强度逐渐下降。

关键词: PES; PEG; 超滤膜; 中空纤维

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2014.04.026

1 引言

聚醚砜(PES)玻璃化温度高(225℃),耐热、耐碱、耐压力、耐腐蚀以及血液相容性等综合性能优异,常作为超滤、纳滤膜材料。但是,用以制备超滤膜时,膜阻力大、通量小、易污染,因而添加剂起着重要作用。在铸膜液中添加适当的添加剂,旨在改变各组间的相互作用,尤其是影响聚合物在溶液中的聚集态、热力学行为和凝胶动力学行为,达到调整膜结构和性能的目的^[1]。最常用的添加剂有具良好水溶性的聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)^[2-3]和聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)^[4]。已知,由于它们的添加,可以提高溶剂和沉淀剂的交换速率,加快成膜速度;可以使聚合物互穿网络,明显改变膜结构,提高孔隙率和膜孔间的贯连性^[5];可以提高膜的亲水性;且因在成膜过程部分被洗去,还可以起到致孔剂的作用^[6]。

常用于制膜的聚乙二醇有 PEG-600、PEG-1 000、PEG-2 000、PEG-6 000、PEG-20 000 等。综合考察 PEG 分子量及其浓度对 PES 膜结构和性能的影响,仍鲜有报道。

本文以 DMAc 为溶剂,纳米 Al₂O₃ 为无机添加剂,以干-湿法制备 PES 超滤中空纤维膜,考察不同分子量(PEG-600、PEG-1 000、PEG-2 000、PEG-6 000、PEG-20 000)和不同浓度(4%、6%、8%、10%)的 PEG 作为添加剂对膜形态性能的影响。

2 实验

2.1 实验材料和器材

聚醚砜(PES),美国苏威;聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)、CP,牛血清蛋白(BSA)、BR,聚乙二醇-600、聚乙二醇-1 000、聚乙二醇-2 000、聚乙二醇-6 000、聚乙二醇-20 000,CP,国药集团化学试剂有限公司;吐温-20、甘油,CP,汕头市西陇化工厂有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),CP,杜邦中国集团有限公司;纳米 Al₂O₃,德国 Evonik Degussa 公司。

中空纤维膜纺丝设备,天津市新三维科技有限公司;通量测试仪(自制);场发射扫描电子显微镜,LEO1530,德国 LEO 公司;HD021NS 电子单纱强力仪,南通宏大实验仪器有限公司。

2.2 膜的制备

按配方,高分子材料溶于溶剂,加入添加剂,搅匀,静置脱泡 12 h,转入料液罐中。采用浸没沉淀相转化结合干-湿法纺丝。在铸膜液由高压 N₂ 从喷丝头挤出的同时,芯液也在高位槽压力下通过转子流量计从喷丝头的中心空穴进入中空纤维的空腔。原丝离开喷丝头后,经过喷丝头和凝固浴槽之间的空气间隙,进入凝固浴槽,卷绕。膜丝先后经纯水浸泡 48 h、30% 甘油水溶液浸泡 24 h 后,晾干,测试膜性能。

2.3 膜的性能测试

2.3.1 通量

将长约 50 cm 的膜丝装在自制水通量测试仪上,测定水压 0.10 MPa 时纯水在一定时间 t (h) 内的透过体积 V (L)。用式(1)计算膜通量 J (L/(m²·h))

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

其中 A_m 是膜有效面积(m²)。

2.3.2 截留率

测定膜前、膜后牛蛋白的浓度 C_F 和 C_P (均为 mol/L)。用式(2)计算截留率 R (%)

$$R = (C_F - C_P) / C_F \times 100\% \quad (2)$$

* 基金项目:福建省科技合作计划资助项目(2010I0012)

收到初稿日期:2013-04-07

收到修改稿日期:2013-07-15

通讯作者:何旭敏, E-mail: hejin@xmu.edu.cn

作者简介:李 魁 (1986-) 男,江西抚州人,在读硕士,师承蓝伟光教授,从事高分子膜材料研究。

2.3.3 力学性能

长度为 9 cm 的试样在室温下于 HD021NS 电子单纱强力仪以 20 mm/min 拉伸速率测定其拉伸强度。每样测定 6 组数据,取其平均值。

2.4 膜结构

选取膜丝,酒精浸泡,晾干,以液氮脆断,于 LEO1530 型扫描电子显微镜测试膜的微观结构。

3 结果与讨论

3.1 PEG 分子量对 PES 超滤中空纤维膜的影响

3.1.1 对膜形态的影响

中空纤维膜成膜过程是一个双扩散过程,即非溶剂(水)由外向膜内扩散,溶剂(DMAc)、添加剂等由膜内向外扩散。其交换速率对膜孔结构有一定作用。一般认为,快速成膜,双扩散很快,瞬时分相,有利于指状

孔或者大孔的生成;反之,分相延迟,有利于海绵状结构的形成^[7]。Kim 等^[8]对凝胶过程的光投射实验证明,添加剂 PEG 的加入均会导致溶液热稳定性的下降,从而使分相过程从延时分相转变为瞬时分相。

图 1 为以不同分子量 PEG 作添加剂时 PES 膜的横截面。可以看出,所有 PES 超滤中空纤维膜均呈双层指状孔结构,膜外层的指状孔延伸到膜中间位置终止,内层指状孔尺寸相对更大,甚至形成一些大孔结构。说明均发生瞬时分相而与 PEG 分子量无关,与 Xu 等^[9]研究结果一致。PEG 分子量为 600 和 1 000 时,指状孔小且稀疏。PEG 分子量从 1 000 增到 6 000 时,膜外层的指状孔变多、更为细长、贯通性变好;膜内层大孔数量增多。PEG 分子量由 6 000 增大到 20 000 时,指状孔又变得稀疏封闭、贯通性变差;内层几无明显大孔,中间海绵层变厚。

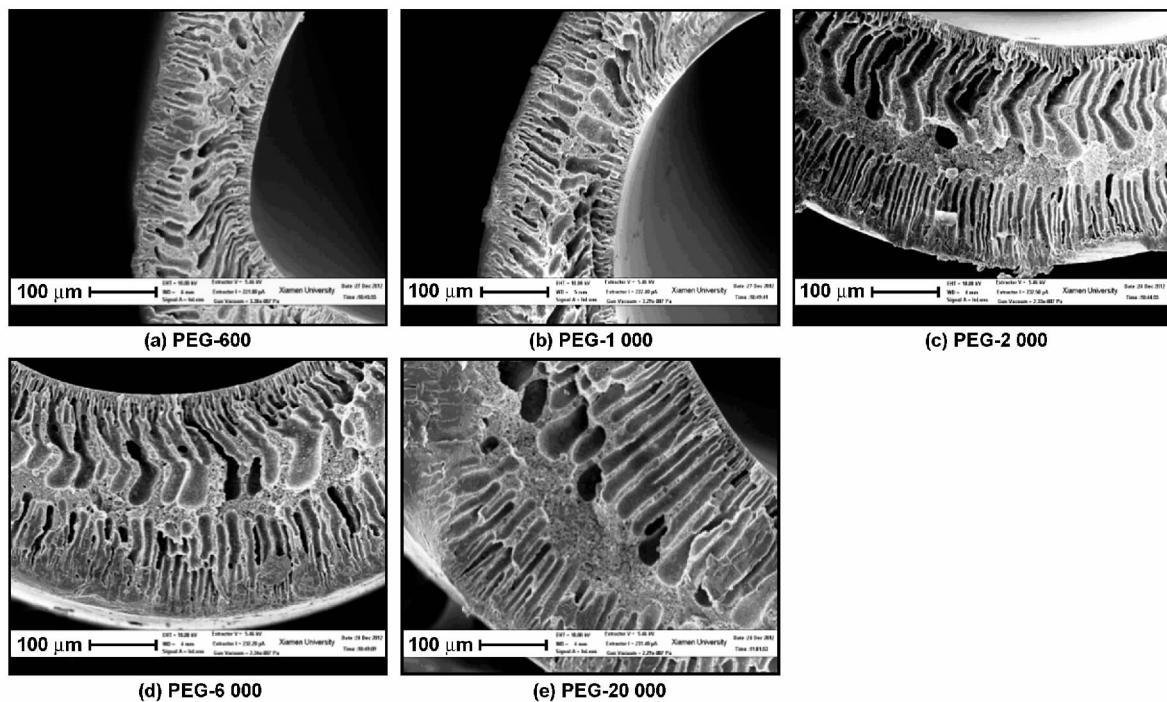


图 1 不同分子量 PEG 作添加剂 PES 膜截面(×200)

Fig 1 SEM images for the cross sections of PES membranes with different PEG molecular weights (×200)

图 2 为以不同分子量 PEG 作添加剂时 PES 膜的外表面。因为 PEG 和 PES 相容性较差,分散在聚合物胶束聚集中的 PEG 会导致其尺寸增大,致使膜表面尺寸较大并出现膜孔^[10]。由图 2 可见,所有的膜外表皮层均较为致密,几乎与 PEG 分子量无关。只是 PEG 分子量为 6 000 和 20 000 时,膜的外表面局部开始出现膜孔,但数量较少,尺寸也较小(直径 < 30 nm)。

3.1.2 对膜通量和截留率的影响

图 3 所示为 PEG 的分子量对水通量及截留率的影响。可知,PEG 分子量由 600 增到 20 000, PES 膜通量先增后减(在 PEG 分子量为 6 000 时达到最大,为 177.41 L/(h·m²));膜截留率从 97.3% 下降到 89.5%。首先,因为 PEG 具有亲水性,添加后均会使 PES 膜的亲水性增强。PEG 分子量为 600 至 6 000,在成膜

过程中易被洗出而形成膜孔。从图 1 与 2 可见,随着 PEG 分子量增大,膜指状孔数量增多并变得细长;大孔及膜外表面孔的数量增加,尺寸变大,因而水通量上升,截留率下降。而 PEG 分子量达到 20 000 时,铸膜液粘度大增,凝胶时双扩散变慢,形成较厚的中间海绵层;且 PEG 链与 PES 链的缠结更为紧密,成膜时不易被洗出,致使膜孔减少,通量下降,截留率也略有下降^[11]。

3.1.3 对膜拉伸性能的影响

图 4 所示为 PEG 分子量对 PES 膜拉伸性能的影响。可以看出,随着 PEG 分子量由 600 增到 20 000, PES 膜断裂强度呈降低趋势;断裂伸长率的变化则无规。PEG 分子量增大,一是铸膜液粘度增大,凝胶过程双扩散变慢,膜的中间海绵层增厚,有利于强度提高;

另一是 PEG 不容易被洗出,残留在 PES 膜数量较多, 的拉伸强度仍为下降。且形成的指状孔增多,对强度不利。二者综合结果,膜

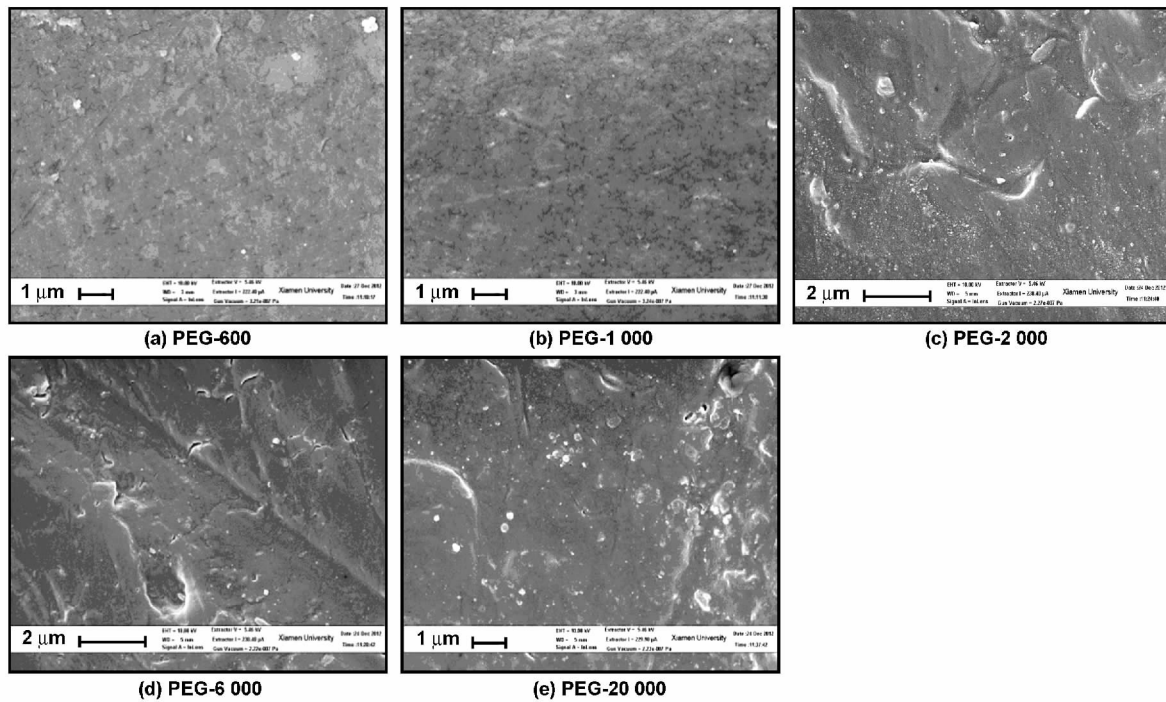


图 2 不同分子量 PEG 作添加剂 PES 膜外表面(× 10 000)

Fig 2 SEM images for the surfaces of PES membranes with different PEG molecular weights (× 10 000)

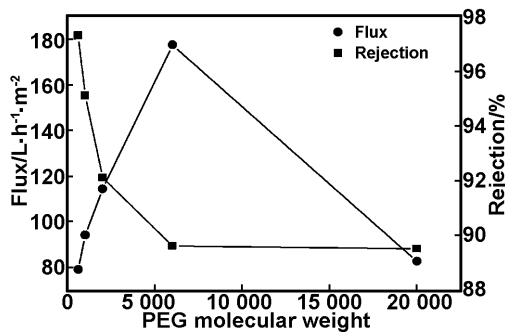


图 3 PEG 分子量对通量和截留率的影响

Fig 3 Effect of PEG molecular weight on flux and rejection of PES hollow-fiber membrane

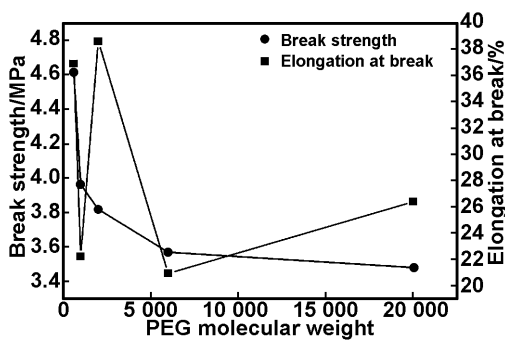


图 4 PEG 分子量对力学性能的影响

Fig 4 Effect of PEG molecular weight on mechanical properties of PES hollow-fiber membrane

3.2 PEG-6 000 浓度对 PES 超滤中空纤维膜的影响

综上所述,添加剂为 PEG-6 000 时 PES 超滤中空纤维膜的性能较好。维持其它实验条件不变,考察 PEG-6 000 浓度(4% ,6% ,8% ,10%)对膜性能的影响。

结果如表 1 所示。可见,随着 PEG-6 000 浓度增加,膜的通量大为上升,截留率、拉伸强度均下降,断裂伸长率变化无规。

表 1 不同 PEG-6 000 浓度对 PES 膜性能的影响
Table 1 Effect of PEG-6 000 concentration on the performance of PES hollow-fiber membrane

PEG-6 000 浓度 / %	通量 / (L · h ⁻¹ · m ⁻²)	截留率 / %	断裂强度 / MPa	断裂伸长率 / %
4	127.34763	89.6	3.57	20.94
6	177.41279	86.8	3.40	19.55
8	287.60075	82.7	3.25	20.74
10	325.03578	80.5	1.68	17.24

PEG 在铸膜液中有双重作用^[12],一是加剧铸膜液的热不稳定,促进大孔隙形成;二是增加铸膜液粘度,抑制大孔隙形成。因此,PEG 于铸膜液中的浓度,可能存在着一个“临界值”^[13]。PEG 浓度在临界值以下,孔隙率增加,促进大孔形成,膜通量增大,截留率、拉伸性能下降;PEG 浓度在临界值以上,大孔隙的生成受到抑制,膜结构密集,膜性能反之。本文中,随着 PEG-6 000 浓度的增加,膜通量大为增大,截留率、拉伸性能均有所下降。可见,本文选取的 PEG-6 000 浓度均处于“临界值”以下。

4 结 论

考察 PEG 分子量和浓度对 PES 中空纤维膜的结构与性能影响,结论如下:

(1) 随着 PEG 分子量由 600 增到 20 000 ,PES

膜通量先增后减(在 PEG 分子量为 6 000 时达到最大, 为 177.41 L/(h·m²), 而截留率由 97.3% 逐渐下降到 89.5%。

(2) 随着 PEG 分子量由 600 增到 20 000, PES 膜断裂强度降低; 断裂伸长率变化无规。

(3) 所有 PES 膜均具有致密的外表层, 而与 PEG 分子量无关。随着 PEG 分子量由 600 增到 6 000, PES 膜指状孔增大、贯通性变好, 膜表层变薄; 随着 PEG 分子量由 6 000 增到 20 000, PES 膜大指状孔数减少, 贯通性变差, 海绵层增厚。

(4) 随着 PEG-6 000 浓度由 4% 增到 10%, PES 膜的通量上升, 截留率、拉伸强度均下降。

参考文献:

- [1] Chuang W Y, Young T H, Chiu W Y, et al. The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly(vinyl alcohol) asymmetric membranes [J]. *Polymer*, 2000, 41: 5633-5641.
- [2] Susantoa H, Ulbrichta M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 327: 125-135.
- [3] Idrisa A, Zaina N M, Noordinb M Y. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives [J]. *Desalination*, 2007, 207: 324-339.
- [4] Al Malek S A, Abu Seman M N, Johnson D, et al. Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone [J]. *Desalination*, 2012, 2008: 31-39.
- [5] Torrestiana-Sancheza B, Ortiz-Basurto R I, Brito-de la Fuente E. Effect of nonsolvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 152: 19-28.
- [6] 丁马太, 余乃梅, 何旭敏, 等. PVC/PAN 共混超滤膜的研究(Ⅰ) [J]. *水处理技术*, 1991, 17(5): 295-299.
- [7] Smolders C A, Reuvers A J, Boom R M, et al. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1: formation of macrovoids [J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, 73: 259-275.
- [8] Kim J H, Lee K H. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion [J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 138: 153-163.
- [9] Xu Zhenliang, Qusay F A. Effect of polyethylene glycol molecular weights and concentrations on polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91: 3398-3407.
- [10] 梁雪梅, 陆晓峰, 刘光全. 界面缩聚法制备聚芳酯复合纳滤膜的研究(Ⅰ). 基膜的制备 [J]. *华东理工大学学报*, 1999, 25(3): 297-301.
- [11] Chou Wenli, Yu Daguang, Yang Mingchian, et al. Effect of molecular weight and concentration of PEG additives on morphology and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57: 209-217.
- [12] Kim I C, Lee K H. Effect of poly(ethylene glycol) 200 on the formation of a polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 230: 183-188.
- [13] Amirilargani M, Sadrzadeh M, Mohammadi T. Synthesis and characterization of polyethersulfone membranes [J]. *Journal Polymer Research*, 2010, 17: 363-377.

Effect of polyethylene glycol molecular weight and concentration on the performance of polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes

LI Kui^{1,2}, ZHU Qi^{1,2}, CHEN Hui-ying³, HONG Yu-bin³, DING Ma-tai²,
HE Xu-min¹, LAN Wei-guang^{2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co., LTD, Xiamen 361022, China)

Abstract: The effect of polyethylene glycol (PEG) molecular weight and concentration on the performance of PES hollow-fiber membranes, fabricated by phase inversion process, was investigated. The results demonstrated that the rejection and tensile strength decrease gradually when the PEG molecular weight increases from 600 to 20 000. Meanwhile, the pure water flux first increases and then decreases, which reaches the maximum value of 177.41 L/(h·m²) at the PEG molecular weight of 6 000. In addition, with the increase of the PEG-6 000 concentration from 4% to 10%, the pure water flux gradually increases, whereas both the rejection and tensile strength gradually decrease.

Key words: PES; PEG; ultrafiltration membrane; hollow fiber