

# 添加剂 PEG 对共混超滤膜结构和性能的影响

柯林楠, 吴光夏\*, 续曙光

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 以不同分子量聚乙二醇(PEG)作为 PSf/A 共混超滤膜的添加剂, 测定所制备膜的水通量、截留率。结果表明, 膜的水通量随 PEG 分子量的变化呈现非线性关系。当 PEG 分子量为 4000 时, 水通量达到最大值  $115.2 \text{ mL} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , 是不加 PEG 时的 6 倍。通过超滤实验结果以及膜结构的电镜照片的观察, 研究了 PSf/A 共混超滤膜体系中 PEG 作用的规律。PEG 分子量的增加改变了 PSf/A 铸膜液体系的相平衡关系, 使铸膜液成为热力学不稳定体系, 加速了相分离的发生; 另外, PEG 分子量的增加提高了铸膜液的粘度, 引起相分离的延迟, 这 2 种作用影响了膜的最终结构和性能。

关键词: 相容共混膜; PEG 添加剂; 相转化

中图分类号: TQ028.8; X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0108-04

## Effects of PEG Additives on Structure and Performance of Blend Membranes

KE Lin-nan, WU Guang-xia, XU Shu-guang

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** Polysulfone (PSf) / polymer A blend membranes are fabricated by phase inversion process from casting solution of PSf, polymer A, DMAc, and polyethylene glycol (PEG). The resulting membranes prepared by changing the molecular weight of PEG additives are characterized by scanning electron microscope observation, measurement of water flux and trypsin retention. Experiments of water flux show that water fluxes have non-linear relationship with PEG molecular weight. The water flux of the membrane prepared from the PSf/A/PEG-4000/DMAc casting solution was  $115.2 \text{ mL} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ , six times as much as membrane without PEG-0. The PEG as a non-solvent changed thermodynamic properties in polymer solution, promoting phase demixing of casting solution; otherwise, it increased solution viscosity, delaying phase demixing. The two different effects work simultaneously, influencing structure and performance of the membranes.

**Key words:** miscible blend membrane; PEG additive; phase inversion

高分子共混技术是发展新膜材料的一个重要手段。聚合物中加入其它性能良好而且热力学又能与之相容的高聚物, 可以对膜的结构与性能进行改进, 与嵌段或接枝共聚等化学方法相比, 具有工艺简单易行, 可调节幅度较大等优点<sup>[1,2]</sup>。PSf 是制备超滤膜常用的材料, 它具有优异的化学稳定性, 机械稳定性以及耐热性, 但是由于它的疏水性, 使得所制备的膜透水率较低且易污染。高聚物 A 是一种亲水性高分子, 它的机械稳定性, 热稳定性和化学稳定性都很好。对 A 与 PSf 共混制膜的研究表明<sup>[3]</sup>, A 与 PSf 在整个配比范围内完全相容, 共混膜的水通量要高于纯 A 纯 PSf 膜且截留率几乎没有变化。在 PSf/(PSf + A) = 60% 时, 膜的水通量达到最大值, 对质量分数为 0.05 的牛胰蛋白水溶液的截留率在 90% 以上。而且相比于纯 PSf 膜, 共混膜的亲水性也有所提高。

在制膜体系中, 加入低分子量的添加剂被认为是一种可以控制膜结构、获得良好膜性能的简单、有效的方法<sup>[3]</sup>。聚乙二醇(PEG)是一种常用的高分子添加剂。一些作者认为, 加少量的 PEG 添加剂, 所制

备的膜孔隙率高, 孔与孔之间相互贯穿性好, 膜的水通量和截留率提高<sup>[4,5]</sup>。

本文采用 PEG 作为添加剂加入 PSf/A/DMAc 铸膜体系, 改变 PEG 的分子量, 通过对膜性能的测定和膜表面、截面的结构分析, 探讨了 PEG 对 PSf/A 共混体系的作用规律。

### 1 实验

#### 1.1 实验材料

聚砜(PSf): 大连聚砜塑料有限公司;

二甲基乙酰胺(DMAc): 化学纯, 上海向阳化工厂;

牛胰蛋白: Sigma 化学公司;

PEG-1500: 上海高南化工厂;

PEG-4000, PEG-6000, PEG-10000, PEG-20000: 上海试剂公司, 日本进口分装;

收稿日期: 2004-01-14; 修订日期: 2004-04-20

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2021002); 科技部重大基础研究专项(2003CCA02500)

作者简介: 柯林楠(1977~), 女, 硕士, 主要从事分离膜研究。

\* 通讯联系人

PEG-1500, PEG-4000, PEG-6000, PEG-10000, PEG-20000 表示 PEG 平均分子量分别为 1 500, 4 000, 6 000, 10 000, 20 000.

## 1.2 实验仪器

752 型紫外分光光度仪:上海精密科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜:JEOL JS M-6301 F.

## 1.3 膜的制备

在强力搅拌下,将 PSf/A 以一定的比例溶于 DMAc,铸膜液中高聚物的浓度维持在 17%. 分别加入固定含量、不同分子量的 PEG 添加剂,不断振荡,55℃ 条件放置大约一星期直至溶解成均一、稳定、透明的铸膜液.经过脱泡、熟化,在玻璃板上流延,刮匀,快速投入凝固浴成膜,膜片在蒸馏水浸泡 48h 以上,将其中的溶剂除尽.制备膜的组成列在表 1 中.

表 1 PSf/A/PEG/DMAc 铸膜液组成

Table 1 The compositions of PSf/A/PEG/DMAc casting solutions

PSf/A/PEG/DMAc 组分/%	PEG 分子量
12/5/0/83	0 <sup>1)</sup>
12/5/10/73	1 500
	4 000
	6 000
	10 000
	20 000

1)表示铸膜液中不加 PEG 组分,为保持铸膜液中高聚物的浓度为 17%,PSf/A/DMAc 的配比为 12/5/83

## 1.4 超滤实验

(1)水通量测定 在杯式超滤器上测定水通量,测定压力为 0.1 MPa. 水通量按下式计算:

$$\text{水通量} = \frac{\text{透过膜的水体积}}{\text{膜有效面积} \times \text{所用时间}} [\text{mL} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}]$$

(2)截留率(R)测定 将牛胰蛋白配成质量分数为 0.05 的水溶液,在室温、0.1 MPa 压力下进行超滤,膜的截留率按下式计算:

$$R(\%) = (1 - c_p/c_f) \times 100\%$$

$c_p$  和  $c_f$  分别代表牛胰蛋白水溶液在透过液、原液中的浓度,由紫外分光光度计测定( $\lambda = 280\text{nm}$ ).

## 1.5 膜结构的测定

膜的表面及截面使用扫描电子显微镜(SEM)观察.将待测膜经脱水处理后投入液氮中冷冻,然后将冷冻样品折断制成膜的截面样品.将膜的表面和截面经镀金处理后观察其形态.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 不同分子量 PEG 对共混膜水通量和截留率的影响

本研究没有得到 PEG-20000 的共混膜,由于膜液中加入 PEG-20000 添加剂,经多次振荡后放置,铸膜液仍呈现混浊,表明加入 PEG-20000 后膜的热力学性质不稳定,出现相分离,不能形成均一、稳定、透明的铸膜液.图 1 所示为 PEG 添加剂的分子量对水通量及截留率的影响.膜的水通量随 PEG 分子量的变化呈现非线性关系.增大添加剂的分子量,水通量上升,当 PEG 分子量为 4 000 时,水通量达到最大值  $115.2 \text{ mL} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ .随着铸膜液中 PEG 分子量继续增大,水通量下降.在 PEG 添加剂所研究的分子量变化范围内,随着 PEG 分子量增加,膜的截留率下降.

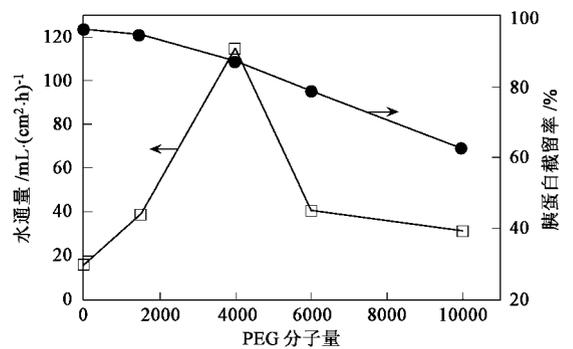


图 1 不同分子量 PEG 对膜水通量及截留率的影响

Fig.1 Effects of different molecular weight of PEG on water flux and retention

### 2.2 膜的结构

为表明不同分子量 PEG 添加剂对膜水通量和质量分数为 0.05 的牛胰蛋白水溶液的截留率的影响,对所制备膜的形态结构进行了研究.图 2 为加入不同分子量 PEG 添加剂的共混超滤膜截面及表面的电镜照片.图 2(a~e)为共混超滤膜截面照片,由图可见,PEG-0 时,膜支撑层内指状孔较稀疏且孔径较大.PEG-1500 时指状孔增多,孔径变得均匀且细长.继续增大 PEG 的分子量,在分子量为 4 000~10 000 范围内,可以观察到支撑层内有直通孔产生,孔贯穿到表面.在 PEG-4000 时,指状孔继续增多,且相互贯穿程度大,再加上直通孔的产生,使膜的水通量最大.在 PEG-6000 时,指状孔虽然增大,但变得稀疏,这使得水通量开始降低.PEG-10000 时,指状孔变得更稀疏,但由于某些直通孔的产生其水通

量比不加 PEG 的膜稍高些。

图 2(f~j) 为共混超滤膜表面照片。在 PEG-0 或 PEG-1500 时,膜表面光滑,几乎没有观察到孔。膜皮层很致密,这与未形成直通孔的观察一致,因此水通量低,但截留率高。在 PEG 分子量为 4 000~10 000 范围内,膜表面有清晰可见的孔。PEG-4000 的膜孔隙率要高于 PEG-6000 或 PEG-10000 的膜,但孔径小于后两者。PEG-6000 和 PEG-10000 的膜表面粗糙成块状,虽然表面孔径大,但是由于只有少量直通孔存在且膜支撑层内指状孔被抑制,变得稀疏,所以它们的水通量及截留率均降低。

水通量随 PEG 分子量的变化呈现非线性关系,以及在加入不同分子量的 PEG 所制备的共混膜结构上的差异,可由 PEG 在铸膜体系中同时存在的 2 种相反作用来解释<sup>[6~8]</sup>。PEG 作为高聚物的非溶剂,随其分子量的增大,一方面使铸膜液体系成为热力学不稳定体系,加速了液-液相分离的发生。从实验上也观察到,当 PEG 分子量达到 20000 时,膜液分层,无法制备稳定、均一、透明的铸膜液。含有 PEG-6000, PEG-10000 的铸膜液在烘箱中需要放置较长时间才能达到均一、稳定、透明的体系;另一方面使铸膜液粘度增加,增大非溶剂水进入膜液的阻力,延迟了相分离。对于 PEG-4000, PEG-6000 和 PEG-10000 的膜,由于热力学不稳定因素的影响,当铸膜液浸入到非溶剂水时,溶剂与水快速交换,促进

液-液相分离,因此随 PEG 分子量的增大膜表面孔增加<sup>[9~11]</sup>,如图 2(h~j) 所示。当 PEG 分子量小于等于 4 000 时,随着 PEG 分子量的增大,在膜支撑层内由于快速相分离,导致高聚物贫相形成较多细长的指状孔,甚至与表面孔贯穿形成直通孔,膜的水通量增大。当 PEG 分子量大于 4 000 时,粘度对膜支撑层的影响显著,水在膜支撑层内的扩散速度降低,向膜液内扩散的水与扩散到凝固液溶剂的量之比减小,延迟了相分离,从而抑制指状孔的产生。所以在图 2(i~j) 中观察到在 PEG-6000、PEG-10000 的膜支撑层内,指状孔减少甚至被抑制,而且有的指状孔在膜表面一定厚度下才出现,因此水通量降低。从图 1 可见,PEG 分子量为 4 000 时的体系中水通量达到最大值,是不含 PEG 时的 6 倍,这是以上 2 种作用相平衡的结果。虽然有关膜的成孔机制在文献中有所报道,但还是很复杂,本文仅对本实验结果作初步解释,要彻底搞清其产生的机制还需作深入研究。

由超滤实验,SEM 观察结果说明,PEG 在本研究体系中不是单纯的致孔剂,一方面它改变了铸膜液体系的相平衡关系,加速相分离的发生;另一方面,高分子量 PEG 的存在也增加了铸膜液的粘度,降低非溶剂水在支撑层的扩散速度,延迟了相分离的发生。2 种机制相互竞争,同时作用于膜,最终影响了膜的结构及膜的性能。

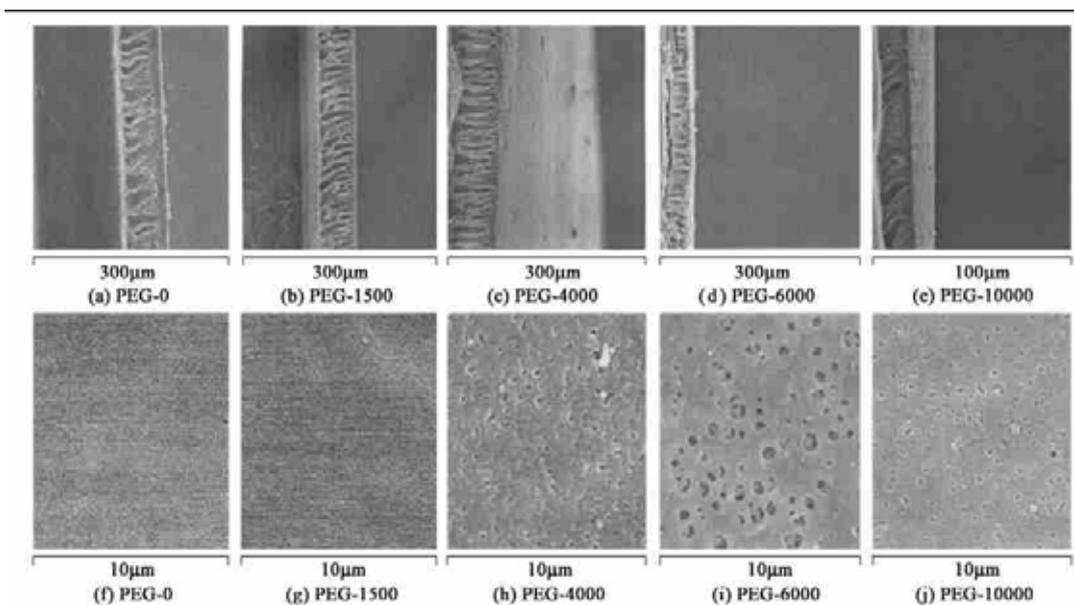


图 2 改变 PSt/ A/ PEG/ DMAc 溶液中 PEG 分子量所制备膜的电镜照片

Fig. 2 SEM photographs of blend membranes containing different molecular weight of PEG

## 3 结论

PEG 添加剂在 PSf/A 共混膜体系中不是单纯的致孔剂,PEG 作为高聚物的非溶剂,随其分子量的增大,一方面改变了 PSf/A 铸膜体系的相平衡关系,使铸膜液体系成为热力学不稳定体系,加速了液-液相分离的发生;另一方面使铸膜液粘度增加,增大非溶剂水进入膜液的阻力,从而降低了水在支撑层的扩散速度,延迟了相分离的发生.由于这 2 种相反作用的相互竞争,使得膜的水通量随铸膜液中 PEG 分子量变化呈现非线性的关系,膜最终的结构存在差异.选择合适分子量的 PEG 作为添加剂,可以制备满足需要的超滤、微滤膜.

## 参考文献:

- [ 1 ] Carsten Blicke, Peinemann K V, Nunes S P. Ultrafiltration membrane from poly(ether sulfoneamide)/poly(ether imide) blends[ J]. J. Membr. Sci., 1993, 79: 83 ~ 91 .
- [ 2 ] Anthony R C. Ultrafiltration Membranes and Application[ M]. New York and London: Plenum Press, 1980. 89 .
- [ 3 ] Chuang W Y, Young T H, *et al.* The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly(vinyl alcohol) asymmetric membranes[ J]. Polymer, 2000, 41: 5633 ~ 5641 .
- [ 4 ] Rama moorthy Malaisamy, Doraiswamy R M, Munnuswamy Rajendran. Polyurethane and Sulfonated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes. I. Preparation and Characterization Studies[ J]. Journal of colloid and Interface Science, 2002, 254: 129 ~ 140 .
- [ 5 ] 孙漓青,钱英,刘淑秀,等. 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(2): 1 ~ 5 .
- [ 6 ] Kim J H, Lee K H. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion[ J]. J. Membr. Sci., 1998, 138: 153 ~ 163 .
- [ 7 ] 蒋炜,蒋成璋. 聚乙烯吡咯烷酮添加剂对聚砜制膜体系的影响[ J]. 水处理技术, 1996, 22(2): 63 ~ 67 .
- [ 8 ] Young T H, Chen L W. A two step Mechanism of Diffusion-controlled Ethylene Vinyl Alcohol Membrane Formation[ J]. J. Membr. Sci., 1991, 57: 69 ~ 83 .
- [ 9 ] Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology[ M]. Kluwer Academic Publishers, 1991. 86 ~ 99 .
- [ 10 ] Reuvers A J, Smolders C A. Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water[ J]. J. Membr. Sci., 1987, 34: 67 .
- [ 11 ] Strathmann H, Kock K, Amar P, Baker R W. The formation mechanism of asymmetric membranes[ J]. Desalination, 1975, 16: 179 .

中国自然科学期刊 2003 年 Web 指标 (部分环境科学类期刊)<sup>1)</sup>

序号	刊名	类目号	Web 上网文献数	Web 下载总频次	Web 即年指标	Web 影响因子
C0597	环境保护	ZK1 .1 .9	244	34287	22 .5082	28 .8250
C0598	环境保护科学	ZK1 .1 .9	117	14526	15 .7009	23 .7679
C0599	环境导报	ZK1 .1 .8	851	18859	4 .6639	7 .6031
C0600	环境工程	ZK1 .1 .8	169	19627	26 .0414	24 .1486
C0601	环境化学	ZK1 .1 .8	143	17166	17 .4056	21 .1571
C0602	环境技术	ZK1 .1 .8	89	6422	20 .3146	18 .0658
C0603	环境监测管理与技术	ZK1 .1 .8	145	9633	8 .8621	11 .6439
<b>C0604</b>	<b>环境科学</b>	<b>ZK1 .1 .8</b>	<b>187</b>	<b>38706</b>	<b>51 .7326</b>	<b>38 .0814</b>
C0605	环境科学动态	ZK1 .1 .8	77	10628	33 .5844	36 .0440
C0606	环境科学学报	ZK1 .1 .8	165	29073	44 .5333	34 .1355
C0607	环境科学研究	ZK1 .1 .8	105	19704	39 .9048	33 .4559
C0608	环境科学与技术	ZK1 .1 .8	127	17772	29 .4961	30 .0721
C0609	环境卫生工程	ZK1 .1 .9	96	8013	11 .1771	16 .8279
C0610	环境污染与防治	ZK1 .1 .9	226	16571	12 .2345	17 .6711
C0611	环境污染治理技术与设备	ZK1 .1 .9	280	32921	31 .0643	34 .7725
C1500	中国环境科学	ZK1 .1 .8	192	27672	19 .8073	22 .3996

1) 清华大学中国学术期刊(光盘版)电子杂志社,中国科学文献计量评价研究中心.中国学术期刊网络计量测试报告(2004 版).2004-12