

聚砜超滤膜的研究*

韩式荆 刘廷惠 吴开芬 徐永生 王国仪 李书申

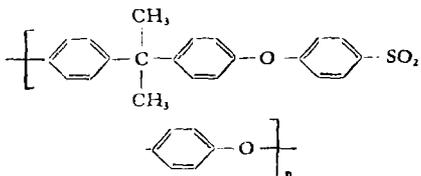
(中国科学院环境化学研究所)

制备超滤膜的聚合物材料,目前国外主要应用的有醋酸纤维素、聚酰胺和聚砜,国内使用较多的是醋酸纤维素膜,这种膜适用的pH范围较窄(约3—8),不耐化学和生物侵蚀。聚砜是60年代后期出现的一种耐高温、耐酸碱、化学稳定性高、耐生物侵蚀的工程塑料。西村正人等^[1]曾以此种材料用N-甲基吡咯烷酮为溶剂,制成截留分子量为20,000,透水性较好(10毫升/平方厘米·小时)的超滤膜。H. YASUDA等^[2]研究了影响聚砜支撑膜孔径的因素。目前国外虽已有不同规格的聚砜超滤膜做为商品出售^[3],但对制备过程的公开报导较少。本文以国产聚砜为原料,研究了铸膜液组成和铸膜条件对超滤膜性能的影响。并在此基础上制成外压管膜,初步应用于废显影液的除胶体回收使用,取得较好的效果。

实验部分

一、制膜用主要原料

聚砜:上海天山塑料厂生产,特性粘数:0.60,结构式:



二、制膜及评价方法

1. 铸膜液:以聚砜、二甲基甲酰胺和不同的添加剂按不同重量分数组成三元铸膜液体系。

2. 制膜:在恒温恒湿箱内(温度一般为

25℃,湿度低于30%)将铸膜液(一般聚砜浓度为15%,添加剂浓度8%)倒在抛光玻璃板上,制成膜液薄层,待蒸发3—5秒钟后,浸入25℃凝固浴(水)中,凝胶成膜。

3. 膜性能评价

膜的透水速度在3kg/cm²压力下,用蒸馏水测定,按下式计算:

$$\text{透水速度 } f (\text{毫升/平方厘米} \cdot \text{小时}) = \frac{\text{透水量(毫升)}}{\text{膜有效面积(平方厘米)} \cdot \text{透水时间(小时)}}$$

截留率是用一定浓度的蛋白质溶液,测其原液及滤液的光密度值(用紫外分光光度计)按下式计算:

$$\text{表观截留率 } R(\%) = \frac{\text{原液光密度} - \text{滤液光密度}}{\text{原液光密度}} \times 100$$

实验结果与讨论

一、铸膜液中聚砜浓度的影响。

铸膜液中聚合物浓度是影响膜性能的主要因素之一。为了观察聚砜浓度对膜性能的影响,分别以乙二醇甲醚和聚乙烯吡咯烷酮为添加剂,进行了聚砜浓度变化的条件试验,结果见图1。

图1表明:(1)透水速度随聚砜浓度增高而明显下降。(2)截留率在聚砜浓度小于15%时,随聚砜浓度增高而增加,当聚砜浓度大于15%时,截留率随聚砜浓度变化不大。这说明聚砜浓度小于15%时,膜平均孔径随聚砜浓度增高而减小,聚砜浓度大于15%时,

* 覃武峰同志参加部分工作。

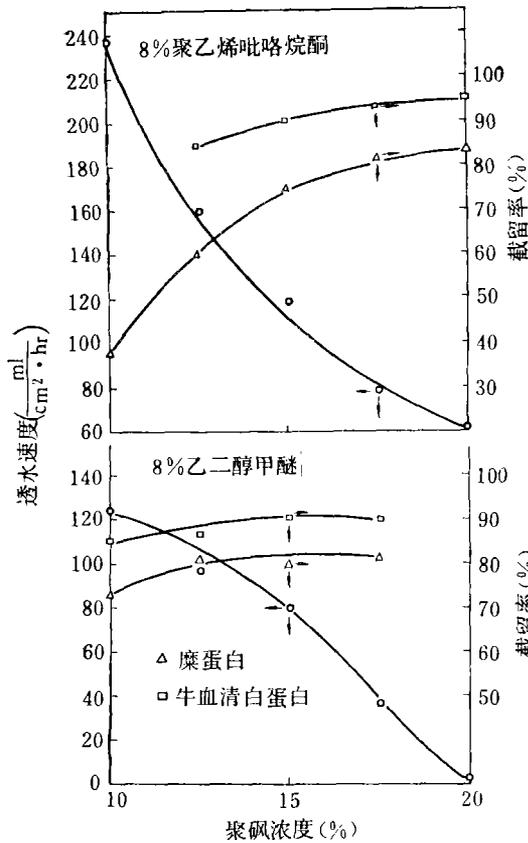


图1 聚酰胺浓度对膜性能的影响

膜孔隙率随浓度增高而明显降低。这是因为浓度愈高,形成的膜中聚合物充填密度愈大,形成的膜愈緻密的缘故。

二、铸膜液中添加剂的种类和浓度的影响

为了考察添加剂对膜性能的影响,我们选择了几种常见的聚酰胺溶剂、溶胀剂及非溶剂,如丁酮、二氧六圆、四氢呋喃、乙二醇甲醚、聚乙烯吡咯烷酮^[4]、聚乙二醇等进行了实验,发现二氧六圆、四氢呋喃不适于做为添加剂,其它几种添加剂的实验结果列于表1、2、3、4。

由表1可以看出:不加添加剂或以丁酮(聚酰胺的溶胀剂)为添加剂时,膜的透水速度均较低。以乙二醇甲醚、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇(均为聚酰胺的非溶剂)为添加剂时,截留率相近,而透水速度显著增大。这说明后三种添加剂可使膜的孔隙率显著增高,是较

表1 添加剂种类对膜性能的影响

添加剂种类、用量	透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率(%)	
		糜蛋白	牛血清白蛋白
无	33	78	91
丁酮, 9%	20	84	98
乙二醇甲醚, 8%	84	83	93
聚乙烯吡咯烷酮 8%	123	78	92
聚乙二醇-400, 8%	138	76	89

表2 丁酮浓度对膜性能的影响

丁酮浓度(%)	透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率(%)	
		糜蛋白	牛血清白蛋白
3	21	80	98
6	20	86	98
9	20	84	98
12	19	86	95
15	3	73	96

表3 乙二醇甲醚浓度对膜性能的影响

乙二醇甲醚浓度, (%)	透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率(%)	
		糜蛋白	牛血清白蛋白
0	33	78	—
4	30	80	91
8	84	83	93
12	80	84	90
16	95	80	92

表4 聚乙烯吡咯烷酮浓度的影响

聚乙烯吡咯烷酮浓度(%)	透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率(%)	
		糜蛋白	牛血清白蛋白
4	122	70	96
8	123	78	92
12	133	75	95
16	129	60	97

为有效的添加剂。其中用乙二醇甲醚为添加剂制成的膜强度较其他为好。由表2、表3、表4可以看出:改变添加剂用量,对膜孔径无明显影响,只影响孔隙率而使透水速度不同。对乙二醇甲醚来说,用量以8%或8%以上为

宜.而对聚乙烯吡咯烷酮来说,从4%到16%性能几乎无变化,说明4%即可满足要求.

三、蒸发温度和蒸发时间的影响

蒸发温度和蒸发时间直接影响溶剂蒸发

表5 蒸发温度对膜性能的影响

蒸发温度 (°C)	8%乙二醇甲醚		12%聚乙烯吡咯烷酮	
	透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率 牛血清白蛋白(%)	透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率 牛血清白蛋白(%)
10	70	95	100	93
20	58	92	103	91
30	70	96	115	93
40	70	96	98	90

表6 蒸发时间对膜性能的影响

蒸发时间(秒)	8%乙二醇甲醚			8%聚乙烯吡咯烷酮		
	透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率(%)		透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率(%)	
		糜蛋白	牛血清白蛋白		糜蛋白	牛血清白蛋白
3—5	84	83	93	123	78	92
30	90	81	89	114	—	—
60	63	82	98	119	73	96
120	16	83	96	60	73	—
180	3	不透水	不透水	6	不透水	不透水

速度和数量,因此也是影响膜性能的主要铸膜条件,实验结果列于表5,表6.

由表5看出,蒸发温度在10—40°C范围内,膜性能几乎不变,这可能是蒸发时间较短(3—5秒),溶剂沸点较高,溶剂蒸发数量变化不显著的缘故.

由表6可以看出,随着蒸发时间增长,透水速度明显下降,截留率变化不大.这说明蒸发时间增长,平均孔径几乎不变,而孔隙率明显降低.以乙二醇甲醚为添加剂时,蒸发时间以小于30秒为宜.以聚乙烯吡咯烷酮为添加剂时,蒸发时间小于60秒为宜.

四、凝固浴温度的影响

凝固浴温度也是影响膜性能的主要铸膜条件之一.以水做凝固介质,观察了二种添加剂体系凝固浴温度变化对膜性能的影响,结果见图2.

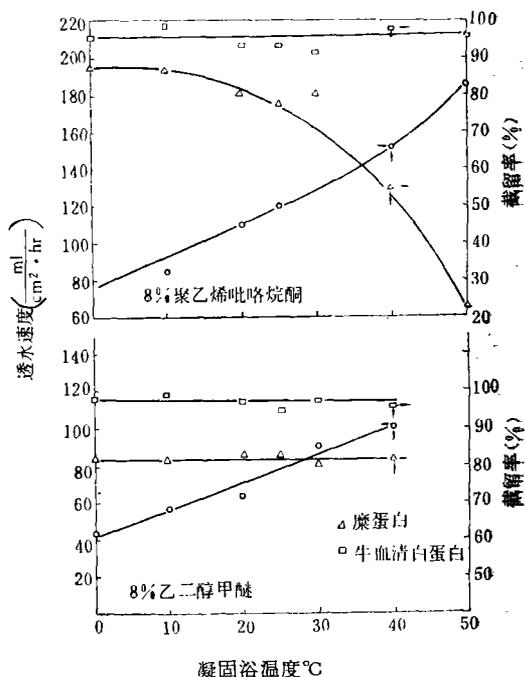


图2 凝固浴温度对膜性能的影响

由图 2 可见,改变凝固浴温度,膜性能变化较大.对两种添加剂体系,透水速度皆随凝固浴温度升高而急剧增加,以乙二醇甲醚为添加剂时,截留率随温度升高变化不大,而以聚乙烯吡咯烷酮为添加剂时,糜蛋白酶的截留率随凝固浴的温度升高而降低.这说明前一体系随凝固浴温度升高,平均孔径变化不大而孔隙率明显提高.对后一体系,随凝固浴温度升高,平均孔径有所增大.这是由

于膜性能受凝固速度(沉淀速度)的影响,而凝固速度又取决于溶剂从铸膜液中流出的速度和水渗入膜中速度.这两个速度皆与温度有关,因此凝固浴温度是决定膜结构和膜性能的重要因素之一.

五、环境湿度的影响

聚砜-二甲基甲酰胺铸膜液对湿度比较敏感,表 7 列出了环境湿度对膜性能的影响.

由表 7 可见,环境湿度高至 45% 时不能

表 7 环境湿度对膜性能的影响

环境湿度 (%)	8%乙二醇甲醚			8%聚乙烯吡咯烷酮			膜外观
	透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率(%)		透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率(%)		
		糜蛋白	牛血清白蛋白		糜蛋白	牛血清白蛋白	
16	95	82	98	110	80	99	匀平
27	83	81	—	109	76	97	平
45	135	28	—	140	65	—	不匀不平

制出平整而又均匀的膜,容易产生大孔,出现泄漏.环境湿度低于 30%,可以制出外观平整、均匀、性能较好的膜.

六、膜厚度对膜性能的影响,

为了观察膜厚度对膜性能的影响,制备了不同厚度的膜,结果见表 8.

由表 8 可见,膜厚度增加则透水速度下降,截留率几乎不变.为了保持较高的透水速度,厚度应小于 100 微米,但膜太薄则强度低,一般在 60—100 微米为宜.

表 8 膜厚度对膜性能的影响

膜厚度(μ)	透水速度 (毫升/平方厘米·小时)	表观截留率牛血清白蛋白(%)	膜外观
65	57	95	平正,均匀
75	53	97	平正,均匀
100	30	97	平正,均匀
165	7	—	不平
195	10	96	不平
265	12	95	不平

七、用聚砜超滤膜回收废显影液

显影液使用一段时间后,氧化物和溴离

子皆有明显增加,继续使用将影响胶片质量,排放出去不仅浪费大,也会污染环境.使用强碱性离子交换树脂处理废显影液,使废显影液可回收使用,然而影片在显影过程中,部分胶体脱落在显影液中.胶体的存在会使显影液混浊,夏季微生物还会在胶体上繁殖,而使显影质量明显降低.胶体的存在还会使显析化影液在萃取过程中不易分层,给显影液的分验带来困难.离子交换过程不仅不能除去胶体,相反胶体的存在会使离子交换树脂使用效率大大降低.所以脱除废显影液中的胶体是回收使用废显影液的重要环节.

使用聚砜外压管膜超滤器,对水溶性彩色正片显影液(TSS)和油溶性彩色正片显影液(CD-2)进行了除胶试验.效果较好,可以脱除胶体并使混浊的显影液变得澄清透明.显影液中的有效成分的损失很少,(见表 9).

为了考察超滤后的显影液对胶片感光性能的影响,做了胶片试验,按油溶彩正加工工艺冲洗光楔,结果见表 10.表 10 数据表明:超滤液与机器液对胶片的感光性能相似.

表 9 超滤处理显影液有效成分的变化*

显影液	组分	CD-2	Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃	KBr
显影液		2.21	2.8	22.0	1.96
超滤液		1.97	2.2	22.0	1.81

表 10 CD-2 显影液感光性能的变化*

显影液	光楔	格码 (r)			密度 (D)			灰雾 (D ₀)		
		蓝	绿	红	蓝 D _s	绿 D _s	红 D _s	蓝	绿	红
机器液		2.27	2.48	2.84	1.72	1.27	1.29	0.15	0.08	0.07
超滤液		2.42	2.58	2.70	1.73	1.29	1.32	0.15+	0.08+	0.07+

* 此项工作是与八一电影制片厂协作完成的。

结 语

1. 铸膜液中聚砷浓度对超滤膜性能影响较大, 聚砷浓度增高, 透水速度下降, 截留率略增高。制备截留分子量为 67,000 的膜, 聚砷浓度在 15% 左右为宜。以乙二醇甲醚为添加剂时, 聚砷浓度 13—15% 较宜, 透水速度约在 80—100 毫升/厘米²·小时, 截留率在 90% 以上。以聚乙烯吡咯烷酮为添加剂时, 浓度 15—17% 较宜, 透水速度约为 80—120 毫升/厘米²·小时, 截留率在 90% 以上。

2. 铸膜液中添加剂的种类和用量是影响膜性能的重要因素之一。在试用的几种添加剂中, 效果较差的是丁酮, 效果较好的是乙二醇甲醚, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚乙二醇-400, 三者均能使膜的孔隙率明显增加。乙二醇甲醚浓度在 8% 为好, 聚乙烯吡咯烷酮浓度 4% 即可, 添加剂的用量变化对截留率几乎无影响。

3. 铸膜条件中, 凝固浴温度、溶剂蒸发时间和环境湿度对膜性能影响较大。蒸发温度在 10—40°C 范围内, 当蒸发时间为 3—5 秒时, 对膜性能没有明显影响。凝固浴温度提高, 透水速度加大, 或孔隙率增加(乙二醇甲

醚为添加剂), 或平均孔径增大(聚乙烯吡咯烷酮为添加剂)。溶剂蒸发时间不宜太长, 否则会使透水速度明显下降, 一般在 30 秒以内较好。环境湿度很重要, 低于 30% 才能制成平整、均匀、性能好的膜, 湿度大不仅不能形成平整的膜, 而且易形成大孔, 使截留率明显下降。

4. 膜的厚度直接影响透水速度, 愈薄透水速度愈大。但膜太薄则强度差, 一般在 60—100 微米为好。

5. 使用聚砷超滤膜处理水溶性彩色正片显影液 (TSS) 和油溶性彩色正片显影液 (CD-2) 可以除去胶体。经处理的显影液澄清透明, 有效成份损失很少, 感光性能良好。因此用过的显影液经超滤可回收使用, 不仅减少污染, 又可节约开支。

参 考 文 献

- [1] 西村正人等, 高分子论文集, 34, 719(1977).
- [2] YASUDA, H. et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 805(1974).
- [3] 西村正人, 表面, 14(11), (1976).
- [4] CABSSO, I. et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 21, 165(1977).