

络合剂 FeCl_2 对制备低截留分子量聚砜超滤膜的影响

陈亚¹, 周勇², 高从塔²

1. 迈博瑞生物膜技术有限公司, 南通 226010

2. 浙江工业大学海洋学院, 杭州 310014

摘要 以聚砜(PSF)为膜材料, 水为凝胶剂, 采用浸没沉淀相转化法制备 PSF 超滤膜, 在制膜过程中添加亲水性聚合物聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)和络合剂 FeCl_2 , 改变 PSF 膜的亲水性, 并对其性能进行表征。通过对 PSF 膜的共混改性制备低分子截留超滤膜。分析了铸膜液温度、凝胶浴温度及支撑层对 PSF 膜性能的影响, 通过控制实验条件, 制备出截留分子量为 2000~10000 的超滤膜。

关键词 聚砜; 低截留分子量; 聚乙烯基吡咯烷酮; 络合剂

中图分类号 O631.1

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.008

Effect of FeCl_2 on the performance of low MWCO PSF ultrafiltration membrane

CHEN Ya¹, ZHOU Yong², GAO Congjie²

1. Membrane Solutions LLC, Nantong 226010, China

2. Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

Abstract A new type of ultrafiltration membrane with small molecular weight cut-off (MWCO), with PSF, with DMAC, with polyvinyl pyrrolidone (PVP) and FeCl_2 as its raw materials, is prepared by means of the phase inversion method. The morphology of the membrane is controlled by adjusting the temperature of the casting solution, the temperatures of the coagulation bath and the support layer of membrane. The prepared ultrafiltration membrane intercepts the matter of molecular weight: 2000–10000 with the interception rate of PEG of over 90% under the controlled process condition.

Keywords polysulfone; low molecular weight cut-off; polyvinyl pyrrolidone; complex agent

随着超滤技术应用领域的日益扩大, 对超滤膜的品种及性能要求越来越高, 而开发高通量的小孔径超滤膜尤为迫切。与一般的超滤膜相比, 低截留分子量 < 10000 的超滤膜的微孔孔径只有几十 Å, 多用于胶质领域下限物质(如核糖、核酸、色素、多肽类等)的分离、浓缩。因此, 要求超滤膜更致密, 无疵点、缺陷, 微孔孔径更小, 且均匀性好^[1]。俞三传等^[2]以聚偏氟乙烯为材料, 通过改变溶剂体系、添加剂种类、无机

盐的含量及第二组分聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的量来制备高通量小孔径的聚偏氟二乙烯(PVDF)超滤膜; 何昌生等^[3]以磺化聚醚砜为材料制备小孔径超滤膜, 通过改变凝胶介质、蒸发时间、添加剂的量调节孔径大小和截留率高低; 董声雄等^[4,5]以聚偏氟乙烯/聚醋酸乙烯酯为膜材料, 采用共混法制备小截留分子量共混超滤膜, 讨论各条件对小分子截留性能的影响; 王静荣等^[6]用醋酸纤维素为聚合物材料, 制备了截留分

收稿日期: 2015-05-03; 修回日期: 2015-05-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA03A602)

作者简介: 陈亚, 硕士研究生, 研究方向为超滤膜, 电子信箱: chen2046@163.com; 周勇(通信作者), 教授级高级工程师, 研究方向为反渗透/纳滤等膜材料开发、成膜机理, 电子信箱: zhouy@zjut.edu.cn

引用格式: 陈亚, 周勇, 高从塔. 络合剂 FeCl_2 对制备低截留分子量聚砜超滤膜的影响[J]. 科技导报, 2015, 33(14): 46-50.

子量为2000~10000,对聚乙二醇(PEG)截留率在90%以上的小孔径超滤膜;Kim等^[7]研究了添加剂、热处理等对小孔径聚丙烯腈膜性能的影响。

聚砜是一种综合性能优良的聚合物膜材料,具有优异的耐热、耐碱、耐压力、耐腐蚀及血液相容性等性能,常作为超滤、纳滤膜的成膜材料。很多研究人员用不同膜材料来制备低分子截留超滤膜,但是对聚砜膜的研究相对较少。本实验选择聚砜作为成膜材料,聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)为添加剂,添加络合剂改变膜的亲水性能,以制备具有高纯水通量和低截留分子量等性能的超滤膜。

1 实验

1.1 原料、试剂

聚砜(PSF, 1700), BASF, N, N-二甲基乙酰胺(A.R.), 汇普化工仪器有限公司, 进口分装; 牛血清蛋白(BSA, $M_n=67000$), 进口分装; 氯化亚铁($FeCl_2$, A.R.), 上海山海工学团实验二厂; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 进口分装。

1.2 膜制备

在强力搅拌下,将PVP和 $FeCl_2$ 以一定比例溶于DMAC中,在40℃的恒温水浴中充分搅拌。待PVP和 $FeCl_2$ 全部溶解后,加入PSF,不断搅拌使之成为均一、稳定的铸膜液。在室温下静止48 h让其脱泡。脱泡结束后,放入烘箱加热到一定温度,在恒温恒湿环境下(室温20℃,相对湿度70%),将加热好的铸膜液倾倒在玻璃板上刮膜,刮好后迅速投入凝胶浴(采用超纯水)成膜。将制得的膜淋洗后放入含有1%的 $NaHSO_3$ 中保存备用。

1.3 改性PSF膜的测试及表征

1.3.1 改性PSF膜的扫描电镜结构分析

将改性前后的膜片放入液氮中脆断,在膜表面镀金15~20 nm,用扫描电镜对膜片的断面及膜面形态进行测试。

1.3.2 PSF膜的XPS结构表征

将制备的膜放入室温下自然晾干,取一定量的膜片,对其表面进行X-射线光电子能谱(XPS)表征,测定表面的各元素含量及各元素的变化。

1.3.3 PSF膜的水通量测定

将PSF膜放到自制的超滤测试仪上,室温下,在0.3 MPa下预压30 min,在0.1 MPa下测其水通量。水通量的计算公式为

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

式中, J 为膜的水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V 为透过液的体积, m^3 ; A 为膜的有效面积, m^2 ; t 为透过时间, h 。

1.3.4 PSF膜的截留率测定

将制成的膜装入自制型超滤器中,将牛血清蛋白标准物溶于1%的NaCl溶液中,配制成浓度为0.1%的溶液,在测试完纯水通量后,直接测定膜对蛋白溶液的截留率。蛋白质的浓度采用UVPC-755B型紫外分光光度计测定,用280 nm处的紫外吸光度表征。对比滤过液与原液的吸光度值,计算截

留率:

$$R = (1 - A/A^0) \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 为膜的截留率,%; A 透过液牛血清蛋白的吸光度; A^0 为牛血清蛋白原液的吸光度。

2 实验结果与讨论

2.1 $FeCl_2$ 对铸膜液黏度的影响

通过转子黏度计测定PSF/PVP/ $FeCl_2$ 体系铸膜液的黏度(图1),当络合剂 $FeCl_2$ 质量分数从0.5%增大到1%时,铸膜液的黏度增大,趋势很明显;进一步增大 $FeCl_2$ 的质量分数,铸膜液的黏度增加不明显。主要是因为 $FeCl_2$ 的络合性能,使PVP分子间形成网络结构连接,从而增加了铸膜液的黏度。而当络合剂继续加入,铸膜液中的PVP已经基本形成络合,络合剂过量加入,并不能再形成新的络合物,因此不能增加铸膜液的黏度。

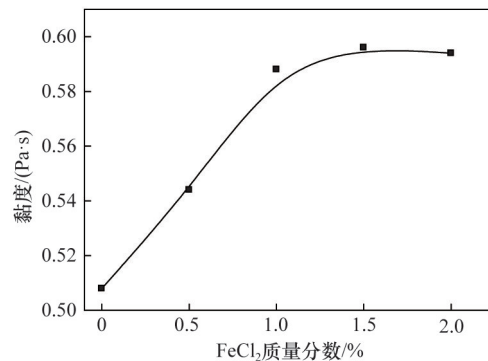


图1 不同 $FeCl_2$ 质量分数下的铸膜液黏度

Fig. 1 Viscosity of the casting solution as function of the $FeCl_2$ concentration

2.2 共混PSF膜的结构分析

图2为共混膜表面结构的扫描电子显微镜(SEM)照片。可以发现,膜表面孔径和孔径分布不同,主要是由铸膜液温度的变化引起。图2(a)~(d)分别是铸膜液温度为20、40、50、60℃时的电镜照片,图中孔的数量由多到少分布,即铸膜液温度的升高影响制膜孔数,直接影响水通量。当铸膜液温度较高时,膜中溶剂向凝胶浴中扩散的速度较快,从而加快了液-液分相。同时,膜中聚砜分子链段的运动也较快。随着聚砜分子的析出,链段运动使分子收缩,从而使制膜的孔数变少,通量变小。而对于温度低的铸膜液而言,无论是膜中溶剂向凝胶浴中的扩散速度,还是凝胶浴中的非溶剂向膜中的扩散速度都较小,液-液分相的过程变慢,又加上相对低温下聚砜分子的链段运动收缩较小,容易使膜皮层孔径较大而支撑层疏松,最终表现为膜的水通量上升。

2.3 共混膜的XPS数据分析

X-射线光电子能谱(XPS)利用X射线激发待测物质表面的电子,根据测得电子结合能数据判定周期表中除氢以外的

所有元素,通过精确测定谱峰的化学位移,可以确定原子与材料中其他元素的结合状态和分子结构,根据元素的电子能态面积和敏感因子还可测定表面的元素百分含量。X-光电子谱线强度反映了原子含量或浓度,测量谱峰面积即可进行

定量分析。XPS是一种表面分析技术,在分析表面几个原子层深度的技术中,XPS是最有效的定量分析技术。本实验利用XPS进一步表征膜表面的络合性能。通过图3上的峰值变化可以明确地看出改性前后膜表面各元素的变化。

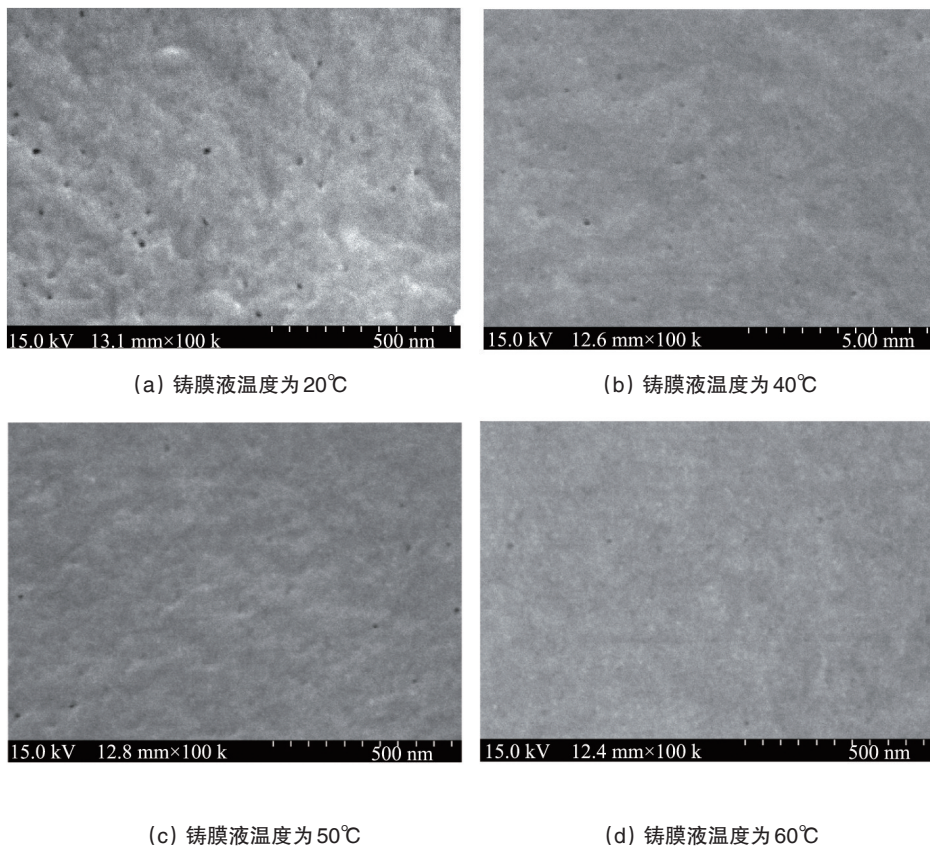


图2 PSF膜表面电镜照片

Fig. 2 SEM pictures of inner surface of PSF membranes

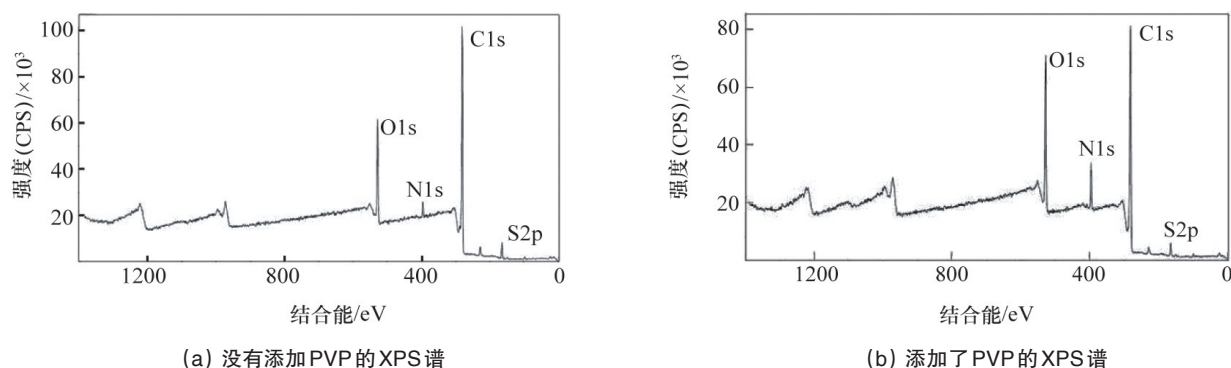


图3 PSF改性前后的XPS谱

Fig. 3 High-resolution XPS spectra of PSF membrane surface

从图3可以看出,经过改性的PSF膜表面含氮量峰值明显变高,表面的氮元素基本是PVP中的氮元素,说明在膜中添加PVP来改性PSF膜是可行的。通过表1能够更加直观的

看出元素相对含量的变化,氮元素从15.15%变化到20.02%,说明添加的PVP并没有完全溶出,在表面还有很多残留,也说明膜的亲水性得到改变,与本实验的设计思路一致。

表1 改性前后膜表面的各元素含量

Table 1 Content of various chemical elements of membrane surface

PSF膜	元素相对含量/%			
	C	O	N	S
改性前	79.69	3.12	15.15	2.04
改性后	71.33	7.44	20.02	1.21

2.4 铸膜液温度对膜通量和BSA截留率的影响

铸膜液温度对膜性能的影响主要集中在膜通量的变化上,表现为铸膜液温度的升高,膜通量变小。图4显示了不同铸膜液温度下,水通量和BSA截留率的变化。可以发现,铸膜液温度对BSA的截留率影响不明显,都保持在一个比较高的截留率上,说明用该方法所制备的超滤膜的孔径都较小,BSA分子通过膜孔较困难,从图2中也可以看出,孔径的大小相差并不明显,主要是由于孔数的不同而引起通量的变化。

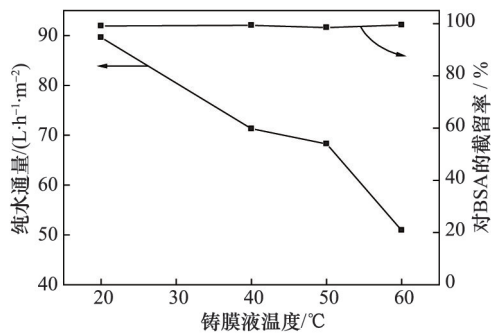


图4 铸膜液温度对膜性能的影响

Fig. 4 Effect of temperature of casting solution on property of membrane

2.5 铸膜液温度对PSF膜截留分子量的影响

图5显示了制备的超滤膜的孔径大小。

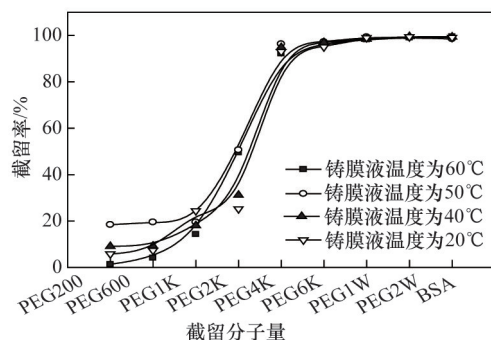


图5 铸膜液温度对截留分子量的影响

Fig. 5 Effect of temperature of casting solution on molecular weight cut-off

从图5中可以看出,PSF膜对不同分子量聚乙二醇(PEG)的截留率,PSF膜对PEG4000的截留率基本在90%以上,说明

所做膜的平均孔径很小,对低分子量的截留率很好。而铸膜液温度对低分子量截留率的影响并不明显,从图中也能发现,对于PEG分子量大于4000的截留率都很高,基本重合于一个点上,只是存在微小的差距,并不影响膜的使用性能和工业化使用。

2.6 凝胶浴温度对膜截留分子量的影响

图6示意了不同凝胶浴温度对膜性能的影响。可以看出,凝胶浴的温度不同,对膜的截留率有比较明显的影响。当凝胶浴温度较低时,无论是膜中溶剂向凝胶浴中的扩散速度,还是凝胶浴中的非溶剂向膜中的扩散速度都较小,因而易于形成致密的微孔结构,膜的截留性能好而水通量小,当凝胶浴为10°C时,膜的截留分子量在PEG 4000左右。随凝胶浴温度的升高,溶剂/非溶剂的相互扩散速度增大,加快了液-液分相速度,所制得的膜皮层孔径较大而支撑层疏松,表现为膜的水通量上升,截留率下降,图6曲线符合这一规律。当凝胶浴温度为20°C时,膜的截留分子量介于10000~20000。凝胶浴对膜孔的影响非常明显,所以在制膜过程中应该重点考虑凝胶浴的温度,对其进行严格的控制,挑选更适合的温度做为实验条件。

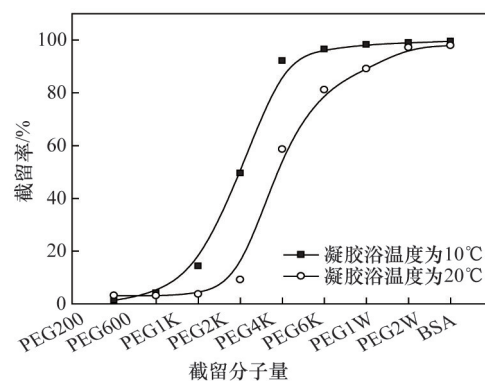


图6 凝胶浴温度对截留率的影响

Fig. 6 Effect of temperature of coagulation bath on molecular weight cut-off

2.7 支撑层对膜截留率的影响

膜是否有支撑层,对膜的性能影响较大。作为工业生产用的膜材料,一般都有支撑层,因为膜材料本身的力学强度较低。同时制膜厚度也相对较薄,从经济角度考虑,一般的膜材料都是特种工程塑料,价格相对较高,同时膜起分离作用只是膜表层几个到几十个纳米的厚度,所以使用支撑层对膜的经济和使用价值都很有帮助。本实验使用的支撑层为无纺布,通过对比两者的截留率(图7)可以看出,支撑层对膜孔径具有一定的影响。没有无纺布的膜,所制备膜的孔径相对较小,截留分子量一般在1000~4000,而有无无纺布的膜,切割分子量在2000~10000。因为在相转化过程中,没有支撑层的影响,铸膜液中溶剂洗脱以后,由于聚砜分子链段的运动,使得膜具有一定的收缩,制得膜的孔径就相当较小;相反,有

无纺布的膜,由于无纺布支持作用,使得膜链段的运动空间相对较小,膜的收缩也比较有限,膜孔就较大,切割分子量也相对较大。

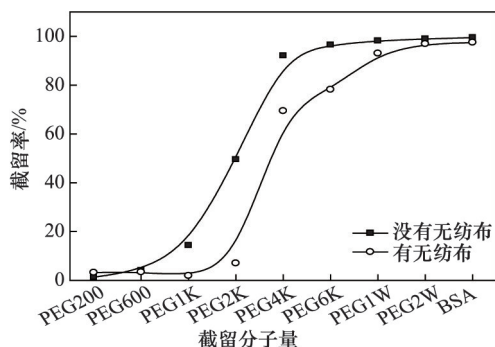


图7 支撑层对截留率的影响

Fig. 7 Effect of support layer on molecular weight cut-off

3 结论

采用相转化法,以PSF为膜材料,DMAC为溶剂,水位非溶剂制备超滤膜。通过在铸膜液中添加PVP和络合剂FeCl₂来改变膜的性能,在恒温恒湿环境下制备出低截留分子量的超滤膜。通过实验得出:

1) 加入亲水性聚合物PVP和络合剂FeCl₂,铸膜液的黏度有了显著改变。实验结果显示FeCl₂的含量在0.5%~1%为最佳。

2) 铸膜液温度对膜通量的影响比较明显,在20℃时膜的纯水通量最大,但是铸膜液温度对PSF膜的孔径影响不大。

3) 凝胶浴温度对膜孔径的影响较大,通过控制凝胶浴的温度可以制备出截留分子量在2000~10000的超滤膜。

4) 支撑层对膜通量和截留率具有一定的影响,由膜材料自身的收缩引起。

参考文献 (References)

- [1] 王铮,戴海平,王建臣.高截留能力中空纤维超滤膜研制[J].净水技术,2000,18(2):6-9.
Wang Zheng, Dai Haiping, Wang Jianchen. Development of hollow fiber ultrafiltration membranes with high rejection[J]. Water Purification Technology, 2000, 18(2): 6-9.
- [2] 俞三传,高从塔.小孔径PVDF超滤膜的研制[J].水处理技术,1999,25(2):83-86.
Yu Sanchuan, Gao Congjie. Research on PVDF UF membrane with small pore size[J]. Technology of Water Treatment, 1999, 25(2): 83-86.
- [3] 何昌生,孙雪雁.小孔径磺化聚醚砜超滤膜的研制[J].水处理技术,1998,24(5):265-269.
He Changsheng, Sun Xueyan. Research on SPES UF membrane with small pore size[J]. Technology of Water Treatment, 1998, 24(5): 265-269.
- [4] 龚琦,杜邵龙,董声雄.小截留分子量共混超滤膜的研究(I)——PVDF与PVAc的混溶性[J].吉林化工学院学报,2001,18(1):18-21.
Gong Qi, Du Shaolong, Dong Shengxiong. Study on small molecular weight cut-off (MWCO) blend ultrafiltration membrane (I): Compatibility of PVDF and PVAc[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2001, 18(1): 18-21.
- [5] 龚琦,杜邵龙,董声雄.小截留分子量共混超滤膜的研究(II)——PVDF与PVAc共混前后超滤膜性能的比较[J].吉林化工学院学报,2001,18(3):5-8.
Gong Qi, Du Shaolong, Dong Shengxiong. Study on small molecular weight cut-off (MWCO) blend ultrafiltration membrane (II): Comparison of performances between PVDF UF membrane and blend UF membrane[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2001, 18(3): 5-8.
- [6] 王静荣,刘延惠.醋酸纤维素小孔径超滤膜的研究[J].环境科学,2001,12(13):30-34.
Wang Jingrong, Liu Yanhui. Preparation of small-porous ultrafiltration membrane with cellulose acetate[J]. Environmental Science, 2001, 12(13): 30-34.
- [7] Kim I C, Yun H G, Lee K H. Preparation of asymmetric polyacrylonitrile Membrane with small poresize by phase inversion and posttreatment process[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 199: 75-84.

(编辑 陈华斌)

·学术动态·



国际生物医药与医疗大数据专题研讨会在北京召开

2015年7月3日,由北京市科协、北京海外学人中心、欧洲华人生物医药联合会、美国华人医药科学家协会主办的第4届创新链接——国际生物医药与医疗大数据专题研讨会在北京举办,来自中国、美国、德国、荷兰、新加坡等国家和地区的科学家,围绕转化医学和药物靶点、医疗器械和医学影像、生物医药技术成果转化,以及大数据在医疗、临床、基本药物等领域的应用,通过主旨报告、专题研讨、项目展示、产业对接等方式,为链接海内外科技人才、创新项目、服务机构,乃至科技金融资本搭建了交流平台。

与会专家认为,大数据与医疗卫生领域的结合将带来医药研发和医疗行为的变革,有利于加快新药研发,提高临床研究水平和诊断质量,有助于优化医疗流程和医疗资源配置,还能对政府的公共卫生决策及实现精准监管起到支撑作用。

详见中国科协网<http://www.cast.org.cn/n35081/n35563/n38710/16521728.html>。