

蒸发诱导相分离对聚砜膜结构及性能的调控

徐瑾, 于银瑞, 何燕

(青岛科技大学机电工程学院 山东 青岛 266061)

摘要:为减缓非溶剂诱导相分离过程中的溶剂与非溶剂之间的质量交换,延迟相转变过程,在铸膜液浸入凝固浴前引入蒸发诱导相分离,通过调节蒸发诱导时间和环境湿度改变聚砜膜的内部结构及性能。研究表明,随着预蒸发时间的延长,铸膜液质量呈近似线性增加,水蒸气浸入铸膜液的速率高于铸膜液内溶剂的蒸发速率。同时断面形貌图显示,膜孔的形状从典型的指状孔逐渐消失转变为大小均一的细胞状圆孔,表皮层细胞状圆孔的厚度在整个膜截面中也不断增加,直到25 min时,膜截面的指状孔逐渐消失。环境温度升高(湿度减小)加快了1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)与水蒸气之间的质量交换导致指状孔结构出现。在相同蒸发温度时,膜孔隙率从78.39%降至61.12%,平均通孔孔径从0.0616 μm 降至0.0219 μm ,水通量从948.85 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至4.533 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。但经过预蒸发过程后的膜力学性能都有所提升。

关键词:蒸发诱导;浸入速率;暴露时间;孔径

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2023)03-000

随着工业化进程加快及对分离提纯效率的要求,膜技术已经应用于生活各个领域。与传统的分离提纯技术相比,膜技术具有更为显著的优势,如运行能耗低,对热敏性物质分离损失小,装置可操作性强及处理规模可控等。目前已广泛应用于医疗、海水淡化、污水处理,废水回收等相关领域^[1-4]。具有选择透过性的分离提纯膜作为关键核心部件,因其独特的微观多孔结构而备受科研者关注。

在众多制备多孔膜的方法中,相分离法因其具有制备工艺简单、成品膜因内部孔隙结构丰富、皮层薄而致密等特点而成为人们关注的焦点,是目前制备聚合物不对称膜的主要方法之一。所谓相分离法就是用溶剂配制一定组成的均相高分子溶液,通过改变外部条件使此高分子溶液内部的溶剂与外部环境中的非溶剂发生传质交换,溶液内部的热力学状态也随之发生改变,均相的高分子溶液发生相分离,高分子贫相和富相开始形成,随后逐步发展为三维网络状的凝胶结构,最终固化成膜。

根据外部条件及高分子溶液内部热力学状态的

不同,相分离过程主要包括非溶剂诱导相分离(NIPS)、热诱导相分离(TIPS)、蒸发诱导相分离(VIPS)和溶剂蒸发相分离(EIPS)4类^[5,6]。其中非溶剂诱导相分离是最常用的制备方法^[7],其原理为当非溶剂渗透到聚合物均相溶液中后,与均相溶液中的溶剂接触从而取代溶剂,溶剂从聚合物溶液中排出导致均相溶液溶解度发生变化,产生相分离现象。然而在相转化过程中,当涂抹有均相溶液的铸膜液快速浸没于非溶剂中时,出现视觉上的成膜变化,说明非溶剂与聚合物溶液接触后,聚合物溶液与凝固浴之间的质量交换非常迅速,可认为发生了瞬时相分离过程。这种瞬时相转化过程通常会形成支撑层结构较大的孔洞,此种结构造成膜的孔径较大,水通量较大,但截留率随之下降,限制了分离膜在某些分离领域的工业应用^[8]。1918年,Zsigmondy等^[9]首次提出了蒸发诱导相分离过程;1937年,Elford^[10]对此过程进行了进一步的改进。在VIPS过程中,非溶剂以气相状态渗透到聚合物溶液中破坏了原有的聚合稳定性从而使聚合物溶液发

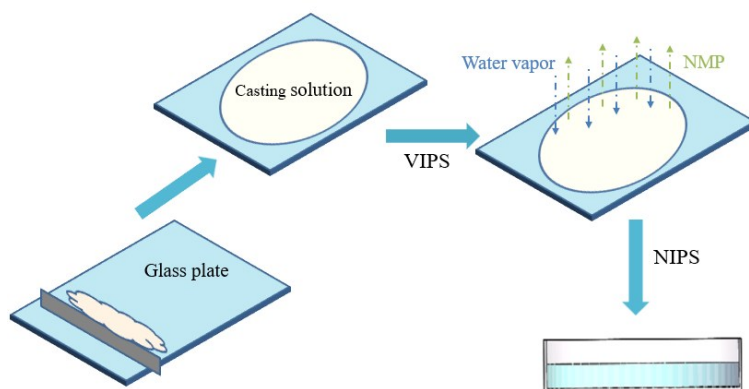


Fig.1 Schematic diagram of the V-NIPS process

Tab.1 Aperture parameters of membranes

Membranes	0#	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
Time/min	0	5	10	15	20	25	30	30	10
Temperature/°C	15	15	15	15	15	15	15	25	60
RH/%	50	50	50	50	50	50	50	32	15

生缓慢的相分离过程。

大多数研究由于预蒸发时间较短和大气相对湿度低,导致预蒸发在整个相分离过程中被忽略^[1],鲜有预蒸发对膜结构及性能影响的研究,考虑到单纯的VIPS过程虽然传质动力学可控,但从铸膜液到形成固态膜的整体反应速度偏慢,本文为了减缓在凝固浴中的质量交换,在浸入非溶剂前引入VIPS过程,即先通过铸膜液内的溶剂蒸发和大气中的气态非溶剂浸入的交换过程形成初生态膜,随后将初生态膜浸入液态非溶剂中,发生NIPS过程最终形成固态膜。聚砜由于其优异的耐高温、耐老化、耐水解、耐酸碱腐蚀等性能,已成为一种应用广泛的分离膜材料。本文选用聚砜为基材,聚乙烯吡咯烷酮为添加剂制备超滤膜,通过VIPS-NIPS联用方式,研究了相转化过程中气相诱导相分离的传质动力学及其对聚砜膜结构的影响,通过改变预蒸发时间和环境温湿度两方面展开。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚砜(PSF):相对分子质量 8×10^4 ,苏威公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP):平均分子量 5.8×10^4 ,麦克林公司;凝固浴中去离子水:电导率 $3.25 \mu\text{S}/\text{cm}$;1-甲

基-2-吡咯烷酮(NMP)和牛血清蛋白:分析纯,购自国药化学试剂。

1.2 聚砜膜的制备

配制在铸膜液中质量分数占比为4.5%的PVP,加入到有机溶剂NMP中直至完全溶解成透明均一的黏稠状溶液,为避免粘壁现象,将5 g PSF少量多次加入配制好的PVP/NMP溶液中,配置成质量分数为15%的聚砜均相分散溶液,整个操作过程均在 60°C 的搅拌台上进行。当观察到溶液中无颗粒状固体存在表示溶液充分搅拌溶解,随后静置12 h以上对铸膜液进行脱泡处理。

用可调式刮膜器将上述配置好的铸膜液均匀涂抹在表面光滑的玻璃板上。放入凝固浴前在空气中静置,此段时间称为预蒸发时间,期间改变预蒸发的时间和温度,如Tab.1。后快速将涂抹有铸膜液的玻璃板平稳的放置于恒温凝固浴中静置30 min,其中凝固浴成分为去离子水,温度 20°C ,刮膜器厚度为0.5 mm。后不断更换凝固浴中去离子水以除去膜内剩余溶剂,保持膜在干净的水浴中静置12 h以上,将湿膜取出置于装有去离子水的培养皿中保存待用。

1.3 测试与表征

1.3.1 质量传递分析:将涂覆有铸膜液的玻璃板

静置于电子天平上,观察天平数值的变化,记录在预蒸发过程中铸膜液的质量变化情况。环境条件 $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=50\%$ 。

1.3.2 膜结构分析:采用场发射扫描电镜(SU8010,日本日立公司)进行分析。将膜液氮脆断,表面喷金处理,工作电压 5 kV。

1.3.3 膜孔隙率和孔径分析:孔隙率是指膜内全孔体积占膜总体积的百分比。一般采用干湿称重法^[12,13]

$$\varepsilon = \frac{m_2 - m_1}{\rho Ad} \quad (1)$$

式中: m_2 ——湿膜的质量, g; m_1 ——干膜的质量, g; ρ ——水的密度, 1 g/cm^3 ; A ——膜面积, cm^2 ; d ——膜厚度, cm。

对于孔径及其分布等参数采用 BSD-PB 型泡压法滤膜孔径分析仪(BSD-PB, 贝士德仪器)。浸润液使用 BSD16, 设置浸润时间为 2 h 观察膜状态获取通孔信息。

1.3.4 膜性能测试

(1) 渗透性能: 采用低压平板膜测试平台(TYLG-1, 山东博纳生物科技公司), 其中膜池内有效测试直径为 45 mm, 水温控制在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 操作压力 0.1 MPa。分别测定纯水通量(J)和渗透率(K)

$$J = \frac{V}{At} \quad (2)$$

式中: V ——渗透液体积流量, L; A ——膜有效测试面积, m^2 ; t ——操作时间, h。

$$K = \frac{J\Delta L}{\Delta P} \quad (3)$$

式中: ΔP ——操作压力, MPa; ΔL ——膜厚, mm。

(2) 分离性能: 将水替换为一定浓度的大分子蛋白溶液, 在相同测试条件下提取分离后的溶液, 通过紫外分光光度计(UV-1600PC, 翱艺仪器)绘制标准曲线并测定分离后溶液的浓度, 计算截留率

$$R = 1 - C_p/C_f \quad (4)$$

式中: C_p ——渗透液浓度, g/mL; C_f ——进料液浓度, g/mL。

1.3.5 力学性能测试:采用拉力实验机(AI-7000MGDU, 高铁检测仪器), 将待测样品裁剪成长条型试样, 宽度 12.5 mm、长度 75 mm、标距 25 mm。

$$\sigma = \frac{P}{bd} \quad (5)$$

式中: σ ——为膜的拉伸强度, MPa; P ——拉断前膜试样能承受的最大载荷, N; b ——膜宽度, mm; d ——膜厚度, mm。

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (6)$$

式中: ε ——膜的断裂伸长率, %; L_0 ——膜试样的原始长度, mm; L ——膜条断裂时的长度, mm。

2 结果与讨论

2.1 蒸发诱导过程的质量分析

在蒸发诱导相分离过程中, 溶剂的蒸发和非溶剂水(气态)的吸收同时发生, 其相互传质过程对膜结构和性能将产生影响。Kesting^[14]认为当摊成液态膜的铸膜液接触空气时, 气-液界面上的溶剂开始挥发, 但由于溶剂 NMP 的低挥发性, 溶剂在空气中的蒸发速度远低于水蒸气浸入铸膜液的速度, 故体现在 Fig.2 中铸膜液的质量呈近似线性增加, 这一结果与文献^[15]很好的吻合, 从而证实了此过程为 VIPS 而非 EIPS。但在预蒸发前期(10 min 前)质量增加较快, 后期逐渐变缓, 说明溶剂蒸发速度与水蒸气浸入速度的差值在逐渐变小, 宏观现象也体现在随着水蒸气浸入量到达一定程度, 膜表面变白即液膜表面达到浊点。由于铸膜液表层形成的致密皮层增加了水蒸气的浸入难度。蒸发过程中形成的表面皮层是膜和凝固浴之间的阻力屏障, 因此当经过蒸发诱导后的初生态膜浸入凝固浴中后, 非溶剂向内扩散和溶剂的外扩散都变得更加困难, 分离也变得迟缓。

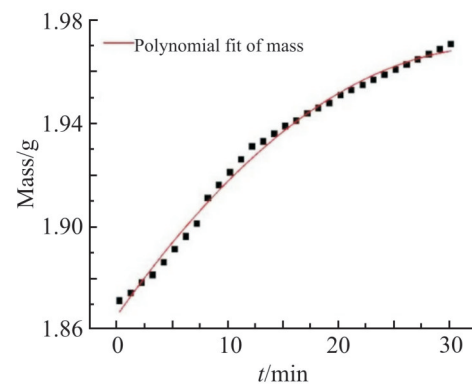
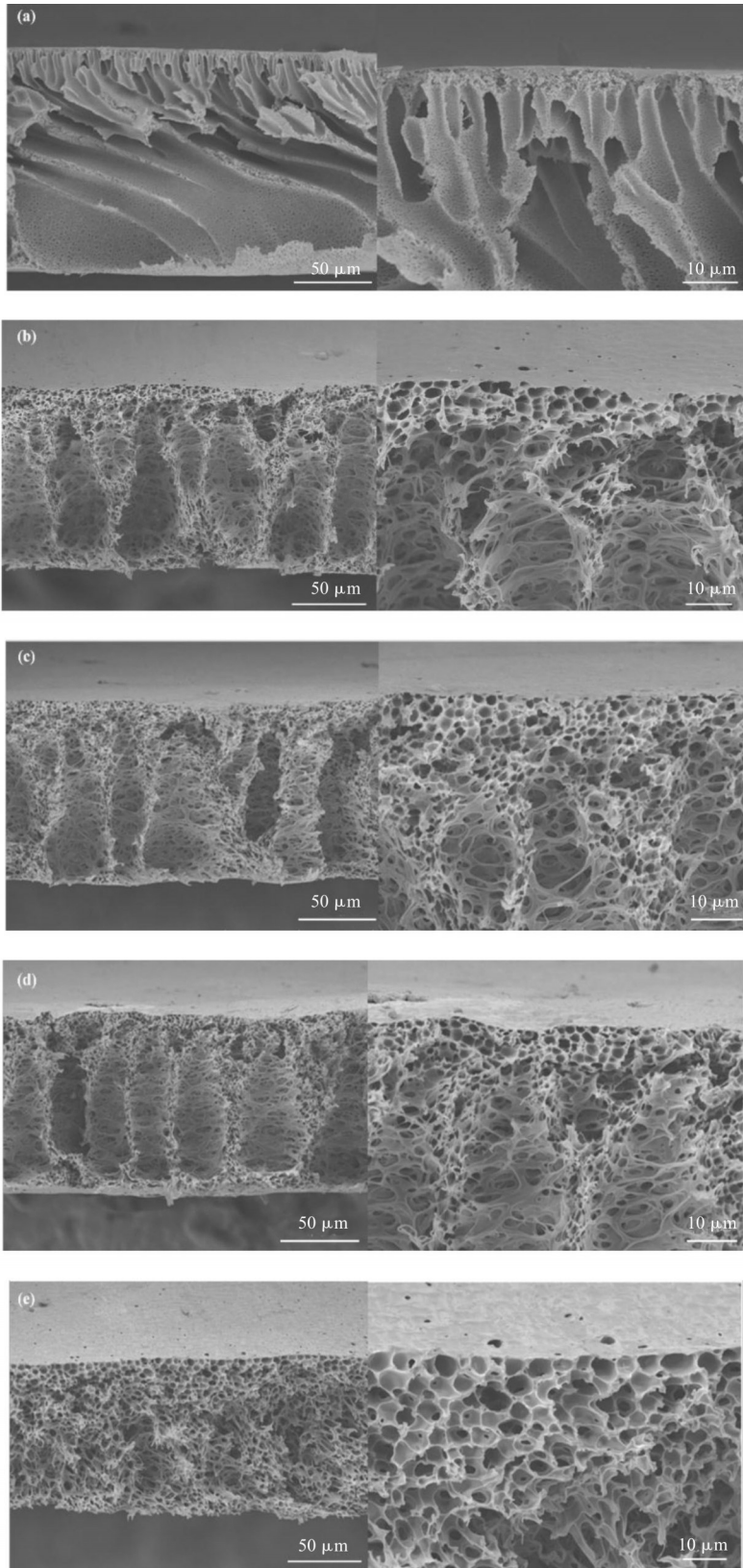


Fig.2 Quality change of casting solution

2.2 膜的微观形貌

Fig.3(a~f)为铸膜液在空气中分别暴露不同时间后的膜断面图。在空气中暴露 5 min 后, 聚砜膜的断面仍然以指状结构的孔为主要形态, 与采用不经过预蒸发的非溶剂诱导相分离法制备的膜孔结构类似, 而在暴露 10 min 后, 膜的断面发生了较为明显的改变, 虽然整体呈现出从上到下指状孔的结构, 但放大后可看到出现了细胞状结构的圆孔, 特



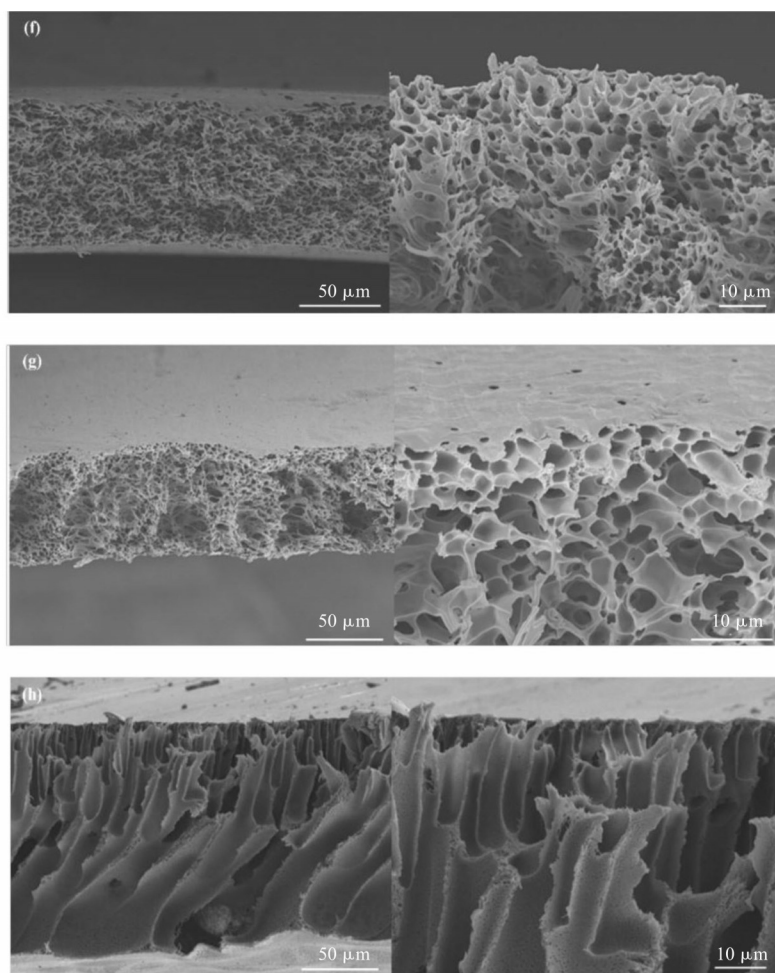


Fig.3 Structure of the membranes under different pre-evaporation conditions

(a): VIPS-5 min/15 °C/RH50%; (b): VIPS-10 min/15 °C/RH50%; (c): VIPS-15 min/15 °C/RH50%; (d): VIPS-20 min/15 °C/RH50%; (e): VIPS-25 min/15 °C/RH50%; (f): VIPS-30 min/15 °C/RH50%; (g): VIPS-30 min/25 °C/RH32%; (h): VIPS-10 min/60 °C/RH15%

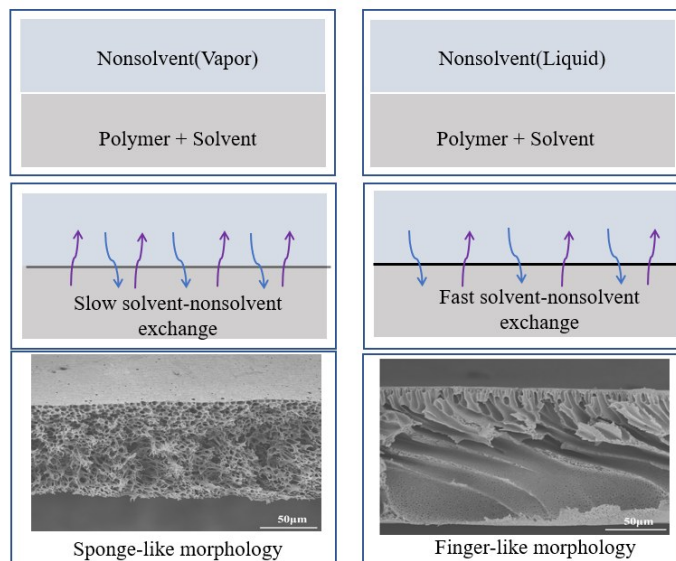


Fig.4 Mechanism of different hole morphology formations

别集中在皮层部分。随着暴露时间的延长,表皮层细胞状圆孔的厚度在整个膜截面中不断增加。直到 25 min 时膜截面的指状孔逐渐消失,出现了孔径大小均匀的细胞圆孔,这一现象在预蒸发 30 min 时表现更为明显。出现这一现象的原因主要是由于蒸发诱导过程中,形成的初生态膜表面皮层逐渐变得致密,导致在后期的凝固浴中非溶剂在与铸膜液接触截面处自上而下缓慢扩散,截面上的浓度梯度可以忽略不计,得到典型的对称孔结构。更为重要的是,虽然同为传质过程,NIPS 过程中液态水与铸膜液接触的液液界面传质有别于 VIPS 过程中水蒸气与铸膜液接触时的汽液界面传质过程,这也是影响膜孔结构的本质。

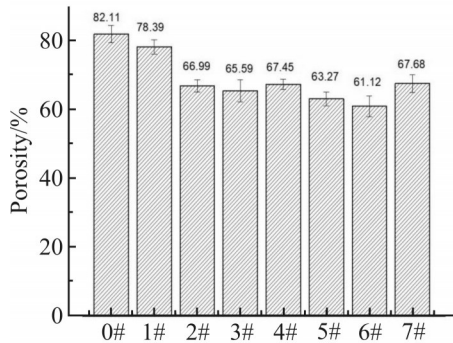


Fig. 5 Effect of external conditions on membrane porosity

当铸膜液暴露于温度 25 °C,湿度(RH)32%的环境中时(Fig.3(g)),温度升高加快了 NMP 与水蒸气之间的质量交换导致指状孔结构的出现。当升至 60 °C 暴露 10 min 后(Fig.3(h)),膜孔结构发生了剧烈变化,与在常温暴露 10 min 相比,出现了典型的不对称指状孔结构,其原因为高温促使 NMP 的挥发速率高于水蒸汽浸入铸膜液速率,表现为 TIPS 占主导,不属于 VIPS 法,故舍弃 8# 样品。从以上膜结构可以看出,蒸发诱导会不同程度的干预最终形成的膜结构,蒸发诱导的干预使得后期 NIPS 相变过程整体发展较为迟缓,在一定程度上延时了相分离。在相同温湿度下,蒸发诱导时间越长,膜从典型的非对称指状孔结构向对称细胞状圆孔结构转变,在相同的蒸发时间下,温度升高有利于指状孔结构的出现。故非溶剂与溶剂之间快速的质量交换会造成瞬时相分离,易出现非对称指状孔结构,非溶剂与溶剂之间慢速的质量交换会造成延时相分离,易出现细胞状圆孔结构(如 Fig.4)。

2.3 膜的孔隙率和孔径参数

2.3.1 孔隙率: 在环境条件 $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH=50\%$ 下,随着 VIPS 时间延长, Fig.5 中膜内孔隙度呈现下降趋

势,从 78.39% 降至 61.12%,外界环境中的温度增加可以促进水蒸气与溶剂之间的传质交换,故 7# 孔隙率有所提升(67.68%)。因此,预蒸发不利于膜内孔隙率的增加,实质是铸膜液在空气环境下由均相溶液变为初生态膜,当初生态膜浸入凝固浴后与液态的非溶剂相接触,瞬态相转变的份额被减弱,在一定程度上阻碍了相转变的发生。

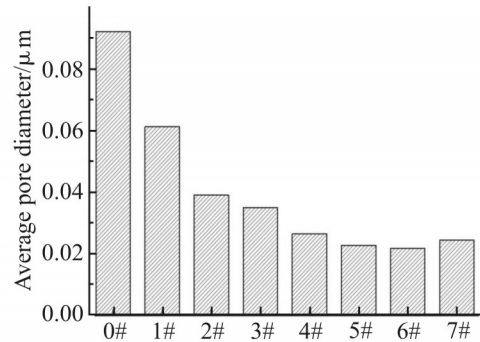


Fig. 6 Average diameter of the membranes

2.3.2 孔径参数: 孔隙率代表膜内所有孔的总体积占膜体积的百分比,膜内孔隙分为 2 种——通孔和闭孔,其中闭孔对水通量没有贡献。通过泡压法得到的是膜内有效通孔含量和孔径分布情况。Fig.6 代表膜内有效通孔的平均孔径,可以看出随着预蒸发时间的延长,膜内通孔的平均孔径逐渐减小,但减小速率在逐渐变慢。其中,1#~3# 的平均孔径明显高于 4#~7#,这一趋势与水通量规律相一致。

2.4 膜的流通特性及力学性能

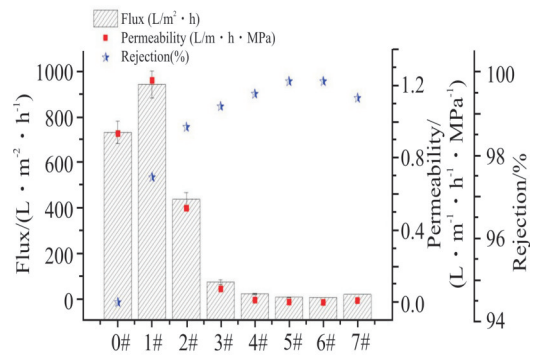


Fig. 7 Water flow performance of polysulfone membranes

Fig.7 可知,随着铸膜液在空气中暴露时间的延长,聚砜膜的流通性呈指数下降趋势。当铸膜液未在环境中停留时,制备出的膜渗透率为 $0.93779\text{ L}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,而使用 VIPS-NIPS 耦合法经预蒸发 5 min 后制备的薄膜渗透率提高到 $1.23351\text{ L}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,而后预蒸发过程大大降低了膜的水通量及渗透率,固短时间内的预蒸发有利于膜结构形成致密的皮层和多孔支撑层,有利于提高水的通量和截留率。

Tab.2 Aperture parameters of the membranes

	The most diameter/ μm	Bubble point diameter/ μm	Minimum diameter/ μm	Average pore diameter/ μm	Bubble point pressure/MPa	Minimum pore pressure/MPa
0#	0.0939	0.1135	0.0422	0.0925	0.42232	1.13610
1#	0.0586	0.3115	0.0478	0.0616	0.15306	0.99717
2#	0.0371	0.3150	0.0329	0.0394	0.15060	1.44063
3#	0.0239	0.2669	0.0236	0.0353	0.17867	2.02262
4#	0.0269	0.1639	0.0139	0.0267	0.29093	3.42507
5#	0.0148	0.6939	0.0141	0.0230	0.06871	3.38948
6#	0.0167	0.3188	0.0119	0.0219	0.14957	4.00117
7#	0.0253	0.2701	0.0139	0.0247	0.17654	3.42570

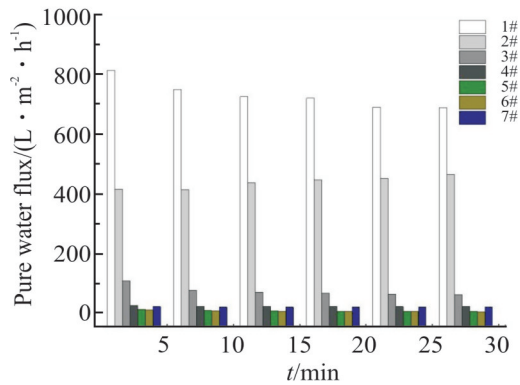


Fig.8 Water flux of polysulfone membranes with time

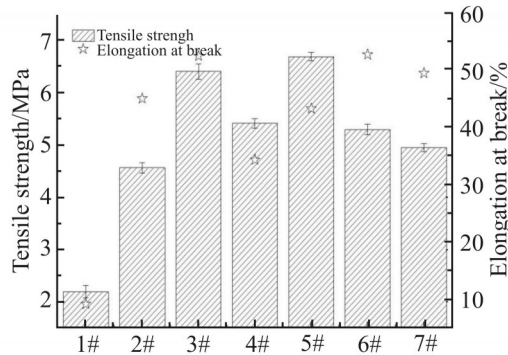


Fig.9 Mechanical properties of the membranes

Fig.8 中在相同的操作压力和温度时 (0.1 MPa, 30 °C), 聚砜膜仍然保持稳定的渗透通量 (如 2# 膜维持在 400 L/(m²·h) 左右, 4# 在 20 L/(m²·h) 左右), 其中, 1# 膜水通量较高, 受水压作用强, 导致随时间有较为明显的降低趋势, 2#~7# 膜较为稳定。说明预蒸发有利于提高膜的力学性能。

Fig.9 中随着预蒸发时间的延长, 膜的力学性能有所增强。6# 与 7# 对比发现, 同为预蒸发 30 min 后, 蒸发温度升高促使膜内平均孔径增加, 力学性能有所下降, 这也与 7# 存在丰富的孔隙率有关。

3 结论

为减缓非溶剂相转化过程中溶剂与非溶剂之间的瞬时质量交换, 在铸膜液浸入凝固浴前引入蒸发诱导相分离过程。发现在蒸发温度为 15 °C 时, 铸膜液质量随时间呈近似线性增加。膜支撑层孔结构由指状孔逐渐转变为海绵状孔, 在膜截面中表皮层细胞状圆孔厚度所占比例增大, 直到 25 min 时指状孔完全消失。当环境温度升高至 25 °C 时, 湿度变小, 加快了溶剂与水蒸气之间的质量交换有了指状孔结构的出现。预蒸发时间延长导致膜的孔隙率和平均通孔直径减小, 水通量降低, 截留率提高, 膜的力学性能也有所提升。适当的提高环境温度 (25 °C) 有助于减小这一趋势, 这也同膜内通孔的平均孔径数据相一致。适当的蒸发时间 (5 min) 有利于膜形成致密的皮层和多孔支撑层结构, 在保持高水通量的同时仍具有较高的截留率, 解决因快速相分离出现的大孔结构多而造成低截留率的现象。

参考文献:

- [1] Ma J, Dai R, Chen M, *et al.* Applications of membrane bioreactors for water reclamation: micropollutant removal, mechanisms and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 269: 532-543.
- [2] Im D, Nakada N, Fukuma Y, *et al.* Performance of combined ozonation, coagulation and ceramic membrane process for water reclamation: effects and mechanism of ozonation on virus coagulation[J]. *Separation Purification Technology*, 2018, 192: 429-434.
- [3] Li Q Y, Beier L J, Tan J, *et al.* An integrated, solar-driven membrane distillation system for water purification and energy generation[J]. *Applied Energy*, 2019, 237: 534-548.
- [4] Zhang L, Ding Y, Zhang C, *et al.* Enabling graphene-oxide-based membranes for large-scale energy storage by controlling hydrophilic microstructures[J]. *Chem*, 2018, 4: 1035-1046.

- [5] Strathmann H. Production of microporous media by phase inversion processes[J]. ACS Symposium Series, 1985, 269: 165.
- [6] Strathmann H, Koch K. The formation mechanism of phase inversion membranes[J]. Desalination, 1977, 21: 241.
- [7] Tsai H A, Kuo C Y, Lin J H, *et al.* Morphology control of polysulfone hollow fiber membranes via water vapor induced phase separation[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 278: 390-400.
- [8] Bouyer D, Werapun W, Pochat-Bohatier C, *et al.* Morphological properties of membranes fabricated by VIPS process using PEI/NMP/water system: SEM analysis and mass transfer modeling[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349: 97-112.
- [9] Zsigmondy R, Bachmann W. Uber neue filter[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1918, 103: 119-128.
- [10] Elford W J. Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. the properties of "gradocol" membranes as ultrafilters[J]. Transaction of the Faraday Society, 1937, 33: 1094-1104.
- [11] Zhao S, Wang Z, Wei X, *et al.* Comparison study of the effect of PVP and PANI nanofibers additives on membrane formation mechanism, structure and performance[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 385-386: 110-122.
- [12] Huang H B, Ying Y L, Peng X S. Graphene oxide nanosheet: an emerging star material for novel separation membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 13772-13782.
- [13] Salim W, Ho W W. Recent developments on nanostructured polymer-based membranes[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2015, 8: 76-82.
- [14] Kesting R E. 合成聚合物膜 [M]. 2nd ed. 北京: 化学工业出版社, 1985: 238-240.
- [15] Tsai HA, Kuo CY, Lin JH, *et al.* Morphology control of polysulfone hollow fiber membranes via water vapor induced phase separation[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 278: 390-400.

Modulation of Polysulfone Membrane Structure and Properties by Evaporation-Induced Phase Separation

Jin Xu, Yinrui Yu, Yan He

(College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

ABSTRACT: In order to slow down the mass exchange between solvent and non-solvent during nonsolvent induced phase separation and delay the phase transition process, evaporation-induced phase separation was introduced before the casting solution was immersed in the coagulation bath. The internal structure and properties of polysulfone membranes were changed by adjusting the evaporation induction time, ambient temperature and humidity. The results show that the mass of the casting solution increases approximately linearly with the increase of pre-evaporation time, and the rate of water vapor immersion into the casting solution is higher than that of solvent evaporation in the casting solution. Meanwhile, the cross-sectional morphology shows that the shape of membrane pores gradually changes from typical finger-like pores to cellular round pores of uniform size, and the thickness of cellular round pores in the epidermal layer also increases throughout the membrane cross-section until the finger-like pores in the membrane cross-section gradually disappear at 25 min. The increase in ambient temperature (decrease in humidity) accelerates the mass exchange between NMP and water vapor leading to the appearance of finger pore structures. The porosity is decreased from 78.39% to 61.12% at the same evaporation temperature, the average through-pore size is decreased from 0.0616 μm to 0.0219 μm , and the water flux decreased from 948.85 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ to 4.533 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. However, the mechanical properties of the membranes are all improved after the pre-evaporation process.

Keywords: evaporation induction; immersion rate; exposure time; pore size