

# Preparation and Characterization of Polysulfone/Bisphenol Sulfuric Acid Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes

Chen Zhang, Jiaxin Zhang, Ziqi Guan, Boyuan Zhou, Shenghui Liu, Min Liu\*

School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai  
Email: [liumin@ecust.edu.cn](mailto:liumin@ecust.edu.cn)

Received: Nov. 22<sup>nd</sup>, 2017; accepted: Dec. 4<sup>th</sup>, 2017; published: Dec. 14<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Polysulfone (PSf) and PSf/bisphenol sulfuric acid (BPA-PS) ultrafiltration hollow fiber membranes were successfully prepared by non-solvent induced phase separation (NIPS) and reverse thermally induced phase separation (RTIPS) method. Pure water permeation flux, rejection rate, porosity, scanning electron microscopy, tensile test and pure water contact angle were performed to survey the permeation, morphology and mechanical properties. The results show that the phase separation temperature of PSf/BAP-PS system increases and the viscosity decreases. The membrane structure presents a dense surface and a finger-like pores structure along its cross-section by using the NIPS process. Meanwhile, the morphology of membranes takes on a porous surface and a spongy structure on its cross-section by using the RTIPS process. The mechanical properties of PSf/BAP-PS hollow fiber membranes are better than that of the membranes prepared with NIPS method.

## Keywords

Polysulfone, Bisphenol Sulfuric Acid, Hollow Fiber Membrane, Ultrafiltration

# 聚砜/双酚A聚硫酸中空纤维超滤膜的制备及性能表征

张晨, 张佳欣, 关子奇, 周博渊, 刘圣慧, 刘敏\*

华东理工大学, 材料科学与工程学院, 上海  
Email: [liumin@ecust.edu.cn](mailto:liumin@ecust.edu.cn)

\*通讯作者。

文章引用: 张晨, 张佳欣, 关子奇, 周博渊, 刘圣慧, 刘敏. 聚砜/双酚A聚硫酸中空纤维超滤膜的制备及性能表征[J]. 材料科学, 2017, 7(9): 752-758. DOI: [10.12677/ms.2017.79098](https://doi.org/10.12677/ms.2017.79098)

收稿日期：2017年11月22日；录用日期：2017年12月4日；发布日期：2017年12月14日

## 摘要

分别采用非溶剂致相分离法(NIPS)和逆向热致相分离法(RTIPS)制备了聚砜和聚砜/双酚A聚硫酸(PSf/BPA-PS)中空纤维超滤膜。利用纯水渗透通量、截留率、孔隙率、扫描电镜、拉伸测试及纯水接触角等分别表征了中空纤维膜的渗透性能、形态和力学性能。结果表明, PSf/BPA-PS体系的相分离温度升高, 铸膜液粘度降低, 利于纺膜; 成膜温度低于相分离温度, 所得膜表面致密、断面为双指状孔结构; 成膜温度高于相分离温度, 膜表面多孔且断面为海绵状结构, PSf/BPA-PS膜的力学性能优于NIPS法所成膜。

## 关键词

聚砜, 双酚A聚硫酸, 中空纤维膜, 超滤

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

膜分离作为一种高效分离新技术, 具有分离效率高、过程简单、占地面积小、能耗低、操作方便及不污染环境等特性[1] [2] [3]。在当今世界水资源短缺和水污染日益严重的情况下, 膜技术的研究被世界各国高度重视。

双酚 A 型聚砜(Polysulfone, 简称 PSf)由双酚 A 钠盐与 4, 4-二氯二苯砜缩聚制备, 其主链上有砜基, 使其获得了良好的抗氧化性和化学稳定性; 而主链上的醚键及苯环则使其具有优良的机械强度、柔韧性和热稳定性, 是一种理想的制膜材料[4]。但是, 聚砜材料的抗污染性能较差, 通常需要对其进行亲水改性。而共混改性因其操作简便, 是使用最广泛的 PSf 膜改性方法。陈桂娥等[5]以聚砜、磺化聚砜为膜材料通过干湿法制备了 PSf-SPES 共混中空纤维膜, 并探讨了 PSf-SPES 铸膜液中 SPES 离子交换容量(IEC)对膜性能的影响。作为一种新型的亲水性聚合物双酚 A 聚硫酸(BPA-PS), 目前还没有其用于 PSf 亲水改性的报导。

目前制备 PSf 膜的技术中, 非溶剂致相分离法(NIPS)是目前应用最多, 技术最成熟的一种, 但其成膜原理是迅速地溶剂-非溶剂交换, 所制膜易形成致密皮层, 支撑层易形成大指状孔结构, 导致膜孔径分布宽且强度差[6] [7]。基于 NIPS 法的上述缺点, 刘敏等[8] [9]提出了制备聚合物微孔膜的逆向热致相分离(RTIPS)法, 其基本原理是高分子溶液低温相容、高温分相, 相分离由加热低临界共溶温度(LCST)体系实现, 该法开辟了相转化法制备超滤膜的一种新途径。与 NIPS 法相比, RTIPS 法通过迅速的热交换使高分子溶液分相, 所制膜具有海绵状结构, 机械强度和孔隙率较高, 具有成膜体系组成简单、需控制的工艺参数少、污染少、易于实现大规模工业化生产等优点[10] [11] [12]。本文分别以 NIPS 法和 RTIPS 法制备 PSf、PSf/BPA-PS 共混膜, 对比不同成膜方法所制膜的结构和性能, 为 PSf 性能的优化提供一种新途径。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验原料

聚砜(PSf): P-3500, 摩尔质量  $7.8 \times 10^4 \sim 8.4 \times 10^4$  g/mol, Solvay 有限公司; 双酚 A 聚硫酸(BPA-PS): 中科院上海有机化学研究所; N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和聚乙二醇 400(PEG400): 国药集团化学试剂有限公司; 牛血清蛋白(BSA,  $M_w = 67,000$ ), 生化级, 上海莲冠生物化工有限公司; 去离子水: 自制。

### 2.2. 膜制备

膜材料 PSf 和 BPA-PS 使用前在  $60^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 24 h 以上。将溶剂 DMAc 和非溶剂 PEG400 按一定比例混合均匀, 在室温条件下加入 PSf 和 BPA-PS 搅拌直至其充分溶解; 室温静置脱泡得透明铸膜液。中空纤维膜在不同温度下, 分别通过 NIPS 和 RTIPS 法纺制。具体纺膜过程如下: 芯液和外部凝胶浴为去离子水; 静置脱泡后的铸膜液置于密闭不锈钢压力容器中, 以  $0.125$  MPa 氮气压力推动铸膜液进入喷丝头, 以保证铸膜液稳定匀速的从喷丝头挤出; 芯液的流速采用精密计量泵控制, 保持流速恒定。所得到的中空纤维膜在去离子水中浸泡 3 天, 除去膜中残留的溶剂; 然后再将膜浸泡于 20 wt.% 的甘油水溶液中 3 天, 最后将中空纤维膜在空气中常温干燥 48 小时以上备用。

### 2.3. 相分离温度的测定

对于具有 LCST 的均相铸膜液, 随温度的升高, PSf 和混合溶剂的相容性逐渐降低, 直至达到分相温度时, 均相铸膜液发生相分离, 铸膜液由透明变浑浊。取少量铸膜液放于置于水浴中的玻璃试管中, 密封后缓慢加热, 以铸膜液出现浑浊时的温度为相分离温度(即 LCST)。

### 2.4. 铸膜液和膜的表征及性能测试

铸膜液黏度: 采用 DV-II+PRO 数字粘度计在  $25^\circ\text{C}$  下测定; 膜纯水渗透通量: 采用自组装过滤组件测试, 测试压力  $0.1$  MPa, 预压 30 min, 然后测定纯水通量( $J_w$ ); 膜截留率(R): 以 300 ppm 的 BSA 水溶液测试; 孔隙率( $\epsilon$ ): 干湿膜重法测定; 膜结构: 场发射扫描电子显微镜(QUANTAX S-4800, 日本日立公司)观察膜微观结构; 亲水性: 采用 JC200C2 接触角测量仪测定膜表面的瞬态纯水接触角( $\theta$ ); 力学性能: 电子万能材料试验机(QJ-210A)测试, 拉伸速率  $50$  mm $\cdot$ min $^{-1}$ , 夹具间距 50 mm。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 铸膜液的粘度和相分离温度

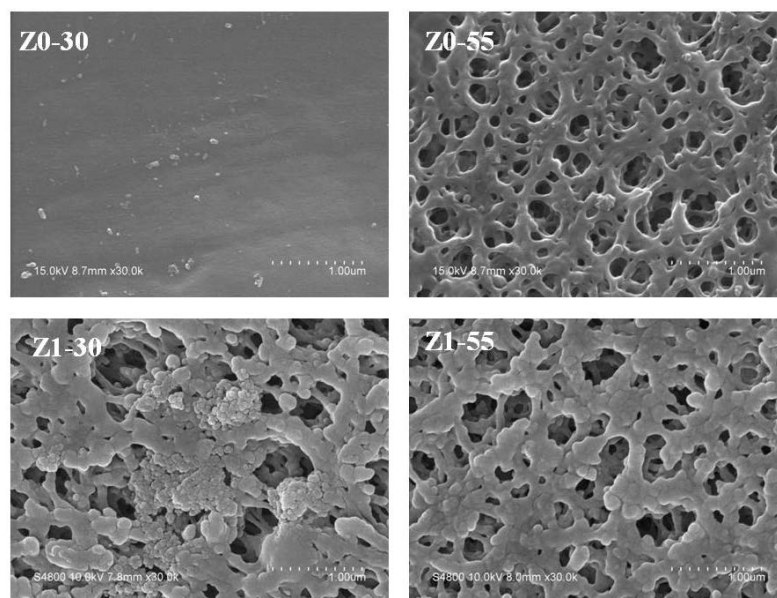
铸膜液组成和粘度见表 1。由表可知, Z0 铸膜液的粘度达到 12,419 Pa $\cdot$ s, 不利于纺制中空纤维膜; 而添加 BPA-PS 的铸膜液 Z1 的粘度明显小于未添加的 Z0, 这是因为 BPA-PS 分散在 PSf 分子之间, 起到了类似润滑剂的作用, 从而使铸膜液粘度下降, 使中空纤维膜的纺制易于操作和控制。另, 添加 BPA-PS 之后, 铸膜液的相分离温度升高, 这说明 BPA-PS 的加入提高了铸膜液的热力学稳定性。

### 3.2. 膜结构

图 1 和图 2 分别是纯 PSf 膜和 PSf/BPA-PS 共混中空纤维膜的 SEM 表面和截面照片。由图 1 和图 2 可看出, 当成膜温度为低于相分离温度的  $30^\circ\text{C}$  时, 膜 Z0-30 表面致密、断面为双指状孔结构, 此为典型的 NIPS 物质扩散分相成膜机理产生; 膜 Z0-55 成膜温度是  $55^\circ\text{C}$ , 高于相分离温度  $53^\circ\text{C}$ , 膜表面多孔且断面为海绵状结构, 是典型的 RTIPS 热传递成膜机理所致。添加 BPA-PS 的膜 Z1-30, 虽然表面呈多孔形态, 但膜断面呈现内指状孔层; 而 Z1-55 则是类似于 Z0-55 的表面多孔, 断面指状孔结构大为减少,

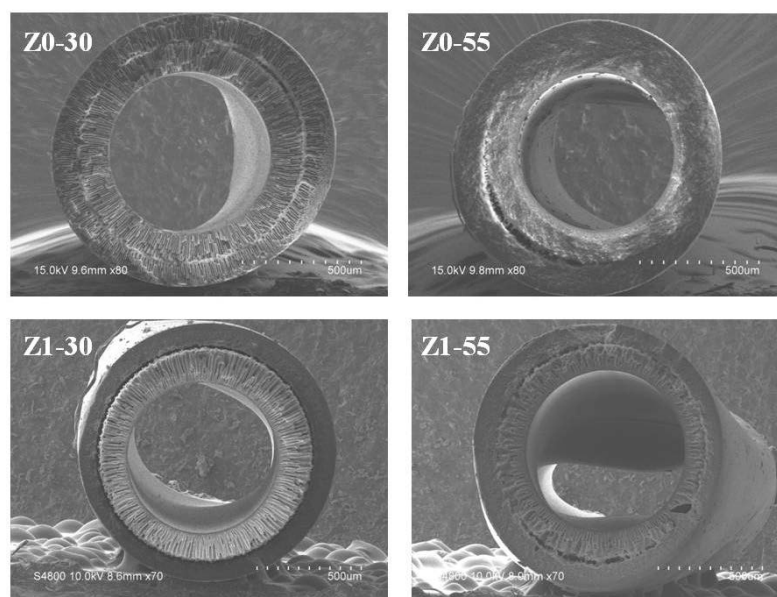
**Table 1.** Compositions, viscosity and phase separation temperature of different casting solutions  
**表 1.** 铸膜液的组成, 粘度和相分离温度

编号	PSf (wt.%)	BPA-PS (wt.%)	DMAc (wt.%)	PEG400 (wt.%)	粘度 (Pa·s)	相分离温度 (°C)
Z0	17.0	0	43.48	39.52	12419	48
Z1	17.0	1.0	39.05	7540	53	



**Figure 1.** SEM photographs of PSf and PSf/BPA-PS hollow fiber membranes (outer surface)

**图 1.** PSf 和 PSf/BPA-PS 中空纤维膜的 SEM 照片(外表面)



**Figure 2.** SEM photographs of PSf and PSf/BPA-PS hollow fiber membranes (cross section)

**图 2.** PSf 和 PSf/BPA-PS 中空纤维膜的 SEM 照片(横截面)

海绵结构明显增多, 指状孔结构没有完全消失, 这可能是由于亲水性改性剂 BPA-PS 的加入导致成膜时凝固浴的水易与铸膜液中的水溶性 DMAc 和 PEG400 之间发生物质交换所致。

### 3.3. 渗透性能, 孔隙率和亲水性

图 3 是纯 PSf 膜和 PSf/BPA-PS 共混中空纤维膜的性能参数。由图 3(a)可知, RTIPS 法所成膜 Z0-55 和 Z1-55 的水通量明显高于 NIPS 法所成膜 Z0-30 和 Z1-30; 添加 BPA-PS 的膜, 无论是 NIPS 机理还是 RTIPS 机理所成膜的水通量都明显高于未添加的纯 PSf 膜; 这说明添加亲水性聚合物 BPA-PS 有利于提高中空纤维膜的渗透性能。由图 3(b)可看出, 膜 Z1-55 同时具有高通量和高截留率。由图 3(c)可知, PSf/BPA-PS 共混中空纤维膜的孔隙率大于未添加的 PSf 膜。由图 3(d)可知, 添加 BPA-PS 之后, 膜的亲水接触角明显降低, 说明膜的亲水性提高, 耐污染能力增强。

### 3.4. 力学性能

图 4 是纯 PSf 膜和 PSf/BPA-PS 共混中空纤维膜的力学性能。由图可知, 添加 BPA-PS 之后, 中空纤维膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率相较纯 PSf 膜出现明显下降的现象, 这说明虽然 BAP-PS 的添加有利于提高膜的渗透性能, 但对力学性能会产生不利影响, 这与 BPA-PS 的本身特性相关, 其起到了类似润滑剂的作用, 这一点在铸膜液粘度的变化也有体现; 对于纯 PSf 膜, RTIPS 法所成膜 Z0-55 的断裂伸长率明显优于 NIPS 法所成膜 Z0-30, 膜的韧性改善; 对于 PSf/BPA-PS 共混膜, RTIPS 法所成膜 Z1-55 的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率都优于 NIPS 法所成膜 Z1-30。

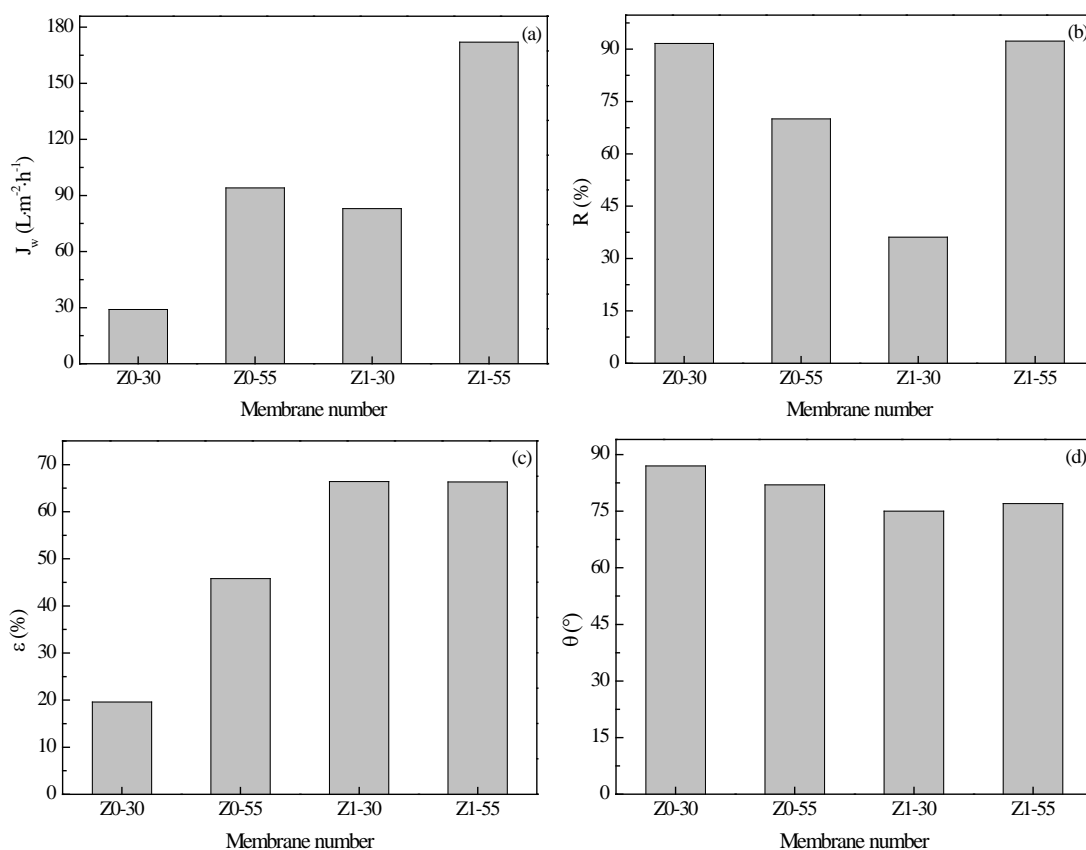
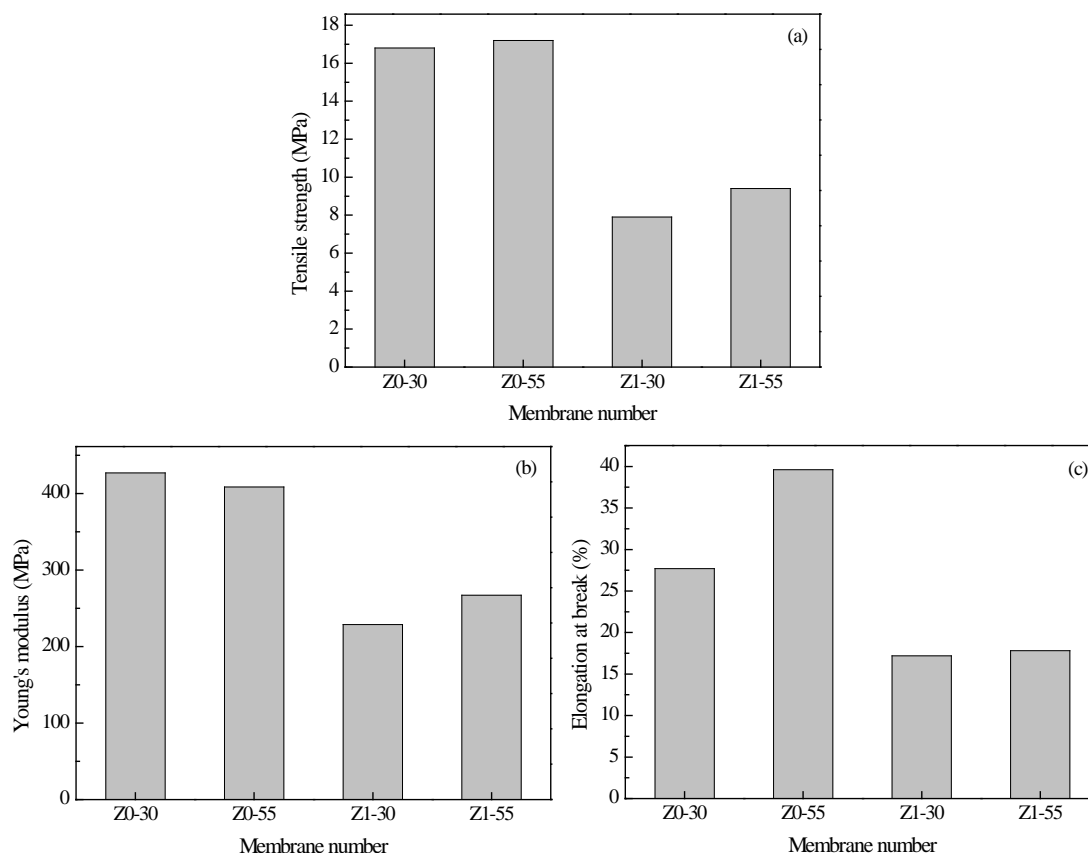


Figure 3. Properties of PSf and PSf/BPA-PS hollow fiber membranes

图 3. PSf 和 PSf/BPA-PS 中空纤维膜的性能参数





**Figure 4.** Mechanical properties of PSf and PSf/BPA-PS hollow fiber membranes  
**图 4.** PSf 和 PSf/BPA-PS 中空纤维膜的力学性能

## 4. 结论

添加 BPA-PS 的铸膜液相分离温度升高, 即热力学稳定性增加; 同时, 铸膜液粘度降低, 利于纺膜。当成膜温度为低于相分离温度, 成膜机理为 NIPS, 所得膜表面致密、断面为双指状孔结构; 成膜温度高于相分离温度, 成膜机理为 RTIPS, 膜表面多孔且断面为海绵状结构。添加亲水性聚合物 BPA-PS 中空纤维膜的渗透性能提高, 且亲水性增强, 但对力学性能产生不利影响; RTIPS 法制得的 PSf/BPA-PS 共混膜拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率都优于 NIPS 法所成膜。

## 基金项目

本研究得到了“上海市大学生创新创业训练计划”的支持。

## 参考文献 (References)

- [1] M. Mulder. 膜技术基本原理[M]. 李琳, 译. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [2] 徐又一, 徐志康. 高分子膜材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 王学松. 膜分离技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [4] 王杰鹏, 张爱国, 朱艳兵, 等. 聚砜膜研究进展[J]. 山东化工, 2015, 44(15): 63-65.
- [5] 陈桂娥, 魏永明, 许振良, 房鼎业. PSF-SPES 共混中空纤维超滤膜制备的研究[J]. 功能高分子学报, 2005(18): 425-429.
- [6] Han, K.N., Yu, B.Y. and Kwak, S.-Y. (2012) Hyperbranched Poly(amidoamine)/Polysulfone Composite Membranes

- for Cd(II) Removal from Water. *Journal of Membrane Science*, **396**, 83-91. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.048>
- [7] Zhao, L.B., Xu, Z.L., Liu, M. and Wei, Y.M. (2014) Preparation and Characterization of PSf Hollow Fiber Membrane from PSf-HBPE-PEG400-NMP Dope Solution. *Journal of Membrane Science*, **454**,184-192. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.057>
- [8] Liu, M., Wei, Y.M., Xu, Z.L., Guo, R.Q. and Zhao, L.B. (2013) Preparation and Characterization of Polyethersulfone Microporous Membrane via Thermally Induced Phase Separation with Low Critical Solution Temperature System. *Journal of Membrane Science*, **437**, 169-178. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.004>
- [9] Liu, M., Liu, S.H., Xu, Z.L., Wei, Y.M. and Yang, H. (2016) Microporous Polymeric Membranes via Thermally Induced Phase Separation: A review. *Frontier Chemical Engineering*, **10**, 57-75. <https://doi.org/10.1007/s11705-016-1561-7>
- [10] Zhao, L.B., Liu, M., Xu, Z.L., Wei, Y.M. and Xu, M.X. (2015) PSF Hollow Fiber Membrane Fabricated from PSF-HBPE-PEG400-DMAc Dope Solutions via Reverse Thermally Induced Phase Separation. *Chemical Engineering Science*, **137**, 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.017>
- [11] Liu, S.H., Liu, M., Xu, Z.L. and Wei, Y.M. (2017) A Novel PES-TiO<sub>2</sub> Hollow Fiber Hybrid Membrane Prepared via Sol-Gel Process Assisted Reverse Thermally Induced Phase Separation (RTIPS) Method. *Journal of Membrane Science*, **528**, 303-315. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.028>
- [12] Liu, S.H., Xu, Z.L., Liu, M., Wei, Y.M. and Guo, F. (2017) Preparation and Characterization of PES/CA Microporous Membranes via Reverse Thermally Induced Phase Separation Process. *Polymer Engineering and Science*. <https://doi.org/10.1002/pen.24545>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)