

超滤膜常用制备方法及研究进展

王淑瑶 卢 瑞 刘耀文*

(四川农业大学食品学院,雅安 625014)

摘 要 简单介绍了膜分离技术,并且阐述了超滤膜制备技术的发展和應用,综述了近年来制备超滤膜的常用方法,并且重点介绍了静电纺丝和相转化两种方法在超滤膜制备中的研究进展,以及采用不同方法所制膜的性能特点和各自优势,并简要陈述了其未来发展方向。为新型的超滤膜技术及其制备提供了参考性价值。

关键词 超滤膜制备,静电纺丝,相转化

Research progress on preparation method of ultrafiltration membrane

Wang Shuyao Lu Rui Liu Yaowen

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014)

Abstract The membrane separation technology was briefly introduced, and the development and application of ultrafiltration membrane preparation technology were described. The common preparation methods were reviewed, and the electrospinning and phase inversion were also introduced. The progress of membrane preparation, the performance characteristics and advantages of membranes prepared by different methods, and the future development direction of membrane were briefly described. It provided a reference value for the new type of ultrafiltration membrane technology and its preparation.

Key words ultrafiltration membrane preparation, electrospinning, phase transformation

膜分离技术主要包括纳滤^[1-3]、超滤^[4-7]、微滤^[8-10]和反渗透^[11-13]等技术,其原理是以外界的能量差、压力差或电位差为推动力,利用膜的选择透过性来实现对混合物质的分离。全球范围内的资源短缺和日益严重的环境问题,使膜分离技术受到重视^[14],同时又因其具有能耗低、分离效率高和工艺简单等优点,在海水处理、重金属过滤、纯水及超纯水生产、医药工业、食品工业、环境工程等多个领域得到了广泛应用^[15-16]。

超滤技术是自 Amicon 公司成功制备了不同孔径的乙 酸 纤 维 素 (CA) 超 滤 膜 后, 迅 速 发 展 起 来的^[17],是目前应用较为普遍的膜分离技术之一,是以较低的静压力为驱动力,靠机械筛分作用实现分离目的,是介于微滤和纳滤之间的一种膜分离过程,具有耗能低、效率高、应用范围广和设备操作简单等优点。超滤膜是近几十年发展起来的一种新型膜分离技术,一般超滤膜的孔径大小为 3~30nm,截留的分子量为 500~300000,主要节流大分子、胶体、

淀粉、蛋白质以及水中某些细菌病毒等微生物,广泛应用于废水处理、油水分离等方面^[18-22]。

1 常用的超滤膜制备方法

1.1 静电纺丝法制备超滤膜

静电纺丝法能够制备从亚微米到纳米级别的纤维,与传统制膜方法不同,其原理是对聚合物溶液或熔体施加高压静电,带电的聚合物液滴会克服其表面张力,在静电场中喷射成丝,流动过程中液滴溶液或溶剂蒸发而固化成型,通过接收装置接收,制得非织造纤维膜。目前电纺制品在生物医学^[23-24]、动力电池^[25]、传感器^[26-27]、组织支架^[28]、以及笔者着重介绍的超滤中都有突出的应用。静电纺丝技术具有以下特点:(1)可以以纳米碳材料、金属、非金属氧化物、聚合物纳米纤维等多种有机或无机物质为原料,选材广泛;(2)制备的纤维直径小、比表面积大,制备成膜的孔隙率高、孔径小且分布均匀、连通性好;(3)所产纤维膜过滤介质具有操作简单、能耗低且分

基金项目:四川省教育厅项目(16ZB0044);大学生创新训练计划项目(201610626007)

作者简介:王淑瑶(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为纤维新材料的加工及应用。

联系人:刘耀文。

离效率高的优点,能够有效应用于膜分离领域,特别是在废水处理、油水分离、空气过滤及预过滤等方面发挥了重要作用^[29-32]。此外,静电纺丝技术是制备超滤膜纤维的一种简单有效的方法,也是目前唯一能够直接、连续制备聚合物纳米纤维的方法^[33-39]。

李从举等^[40]采用复合式静电纺丝技术,以聚乙烯醇(PVA)为原料,将纺丝液与 PVA 纺丝液进行纺丝,并通过水蒸汽处理、交联浴浸泡、离子水浸泡和悬空晾干等步骤,最终得到纳米纤维复合膜。该膜表面含有大量的亲水性基团和活性基团,而且具有很好的力学性能和耐污染性能,特别适合低压力下甚至无动力下的超滤,且其在低压力下具有很高的通量和截留率。刘伟等^[41]采用静电纺丝技术、使 PVA 负载膨润土,制备出了具有纳米级纤维的纤维膜。结果表明,该膜的水通量、截留率和孔隙率等性能表征较好,且经过进一步改良,使膨润土分布地更为均匀,从而使膜的表面积、拉伸强度和断裂伸长率均有明显提升,在超滤领域可以得到较好的应用。刘伟^[42]又采用静电纺丝法制备了 PVA/聚醚砜(PVA/PES)复合超滤膜,通过在 PVA 表面负载膨润土对膜的力学性能进行改善,通过实验确定了能使膨润土纤维分布均匀的最适 PVA 浓度。并且通过正交试验分析得到三者最佳混合比,最后将负载膨润土的 PVA 纺丝液纺制至 PES 表面,交联后制得致密的复合超滤膜。实验结果表明,交联后 PVA 和 PES 之间形成了致密的复合层,较之以前,该膜具有更好的热稳定性、力学性能和截留率,且过滤时小分子物质不会进入 PES 膜层结构,避免了物质阻塞引起的膜污染现象。王北福等^[43]采用静电纺丝技术,将聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙二醇(PEG)、PVA、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和碳纳米管按比例混合成膜。经检测,该膜具有强度高和亲水性较好的特点,并且因其具有较高的孔隙率,降低了膜的阻力,提高了水通量,延长了膜的使用寿命,在超滤方面得到较好的应用。

1.2 相转化法制备超滤膜

相转化法具有制膜工艺简单、操作方便和膜结构容易控制等优点,因此得到了广泛应用^[44]。常用的相转化制膜方法有气相凝胶法、热凝胶法、浸没沉淀相转化法和溶剂蒸发相转化法^[45-46]。超滤膜的制备方法应用相对较多的是浸没沉淀相转化法和溶剂蒸发相转化法。

1.2.1 浸没沉淀相转化法在超滤膜制备中的应用

浸没沉淀相转化法又称沉浸凝胶相转化法,或

沉浸凝胶法,简称 L-S 相转化法,是凝胶法或相转化方法的一种。L-S 相转化法是相转化方法中最重要的简便方法,采用此法制成的膜,具有分离层薄、透过阻力小的优点,同时还可通过优化铸膜液配方和控制制膜条件制得各种结构的高分子聚合物,因此应用最为广泛,现阶段膜分离技术中所用的膜大都用此法制造。

和树立^[47]采用 L-S 相转化法,以 PVDF 为原料,利用具有极强亲水性的非离子型表面活性剂 OP-10 与 PVDF 溶液共混流延成膜,对单独 PVDF 材料进行改性,从而增强了膜的亲水性,解决膜污染问题。同时利用相转化法加入纳米金属粒子,克服了表面活性剂加入造成的截留率和机械强度降低的问题。所制备的表面活性剂 PO-10 和纳米金属粒子共同改性 PVDF 膜,大大提高了单纯 PVDF 膜的抗污染能力,同时也保证了较强的机械强度和截留率。赵国发^[48]采用 L-S 相转化法,以 PVDF 为原料,制备了有机-无机共混 PVDF 改性超滤膜。实验结果表明,该膜的纯水通量、亲水性、机械性能和截留率等性能都得到了一定程度的改善,且纳米改性使得膜的平均孔径增大,孔径分布更加均匀。张刚等^[49]采用 L-S 相转化法,以羟甲基磺酸钠为磺化剂,对聚砜(PSU)超滤膜进行磺甲基化亲水化改性。通过实验确定了其最佳改性比,并在 0.085MPa、25℃的条件下,对比了将改性 PSU 超滤膜和 PSU 膜分别用于工业脱毛废水的分离处理,并测试了废水中化学需氧量(COD)、灰分、硫化物、悬浮物、pH 和色度等指标。结果表明,改性膜处理后废水的色度、悬浮物都得到有效去除,对废水中 COD 和硫化物的截留率分别为 94%和 71%以上。

1.2.2 溶剂蒸发相转化法在超滤膜制备中的应用

溶剂蒸发相转化法是指将聚合物和溶剂组成的铸膜液流延成膜后置于空气中放置一段时间再浸入非溶剂凝固浴中,从而发生传质变换的一种制膜方法,也是最重要的超滤膜制备方法之一。在凝固浴中,非溶剂进入铸膜液的同时溶剂从铸膜液溢出,其结果是造成铸膜液发生相分离而转变成聚合物富相和聚合物贫相两相。在分相后不久,聚合物富相固化形成了膜的主体结构,所谓的膜孔则是由贫相形成的。

陈佳丹^[50]采用溶剂蒸发相转化法,以 CA 和 PSU 为原料,分别制备了 CA 超滤膜、PSU 超滤膜及 CA/PSU 共混纤维膜。通过实验研究分别确定了 CA 和 PSU 的质量分数,凝固浴温度、蒸发时间、

消泡时间及温度等多个因素的最佳值,通过对 3 种膜进行结构、抗污、耐酸碱等性能的测试,证实 3 种膜均适用于菜籽油的脱胶,从而可以替代工艺复杂、能耗大、操作温度高的水化脱胶法,有着广阔的发展前景。纪芹等^[51]采用溶剂蒸发相转化法制得了酞酐型聚醚砜(PES-C)超滤膜。通过实验优选发现,选择不同的添加剂会使膜产生不同的形态。当以乙醇为添加剂时,随着乙醇含量的增加,膜上表面变为致密结构,下表面呈多孔结构,水通量先上升后减小;当以 PVP 为添加剂时,随着 PVP 含量增加,PES-C 膜的膜通量和截留率都上升,当 PVP 含量为 10%(wt,质量分数,下同)时,PES-C 膜的通量和截留率达到最高水平。

1.3 溶胶-凝胶法制备超滤膜

溶胶-凝胶法具有反应温度低、使原料均匀分布耗时短等优点,但同时也具有整个制备过程耗时长、原料价格偏高等缺点,因此仅在制备材料等极少领域被利用^[52]。

范苏等^[53]以多通道 α - Al_2O_3 陶瓷微滤膜为支撑体,采用溶胶-凝胶法制备了完整的 TiO_2 超滤膜。并且通过实验对该膜的表面形貌、纯水通量、截留相对分子质量及分离性能进行测定。结果表明:所制备的多通道 TiO_2 超滤膜具有膜层表面完整、无裂缝、无针孔、厚度均匀、高纯水通量、高截留相对分子质量等特点。对直接黑 OB 染料及退浆废水中 PVA 的截留效果显著。施圣芳等^[54]采用溶胶-凝胶法,以钛酸四异丙酯为原料,制备了 TiO_2 粒子溶胶,以孔径 100nm 的管式 Al_2O_3 微滤膜为支撑体制备了超滤膜。通过实验确定了涂膜溶胶的最适添加剂比例、最佳涂膜次数和最佳涂膜时间,由此制出的超滤膜无裂纹、无针孔,且 TiO_2 超滤层厚度约 $1\mu\text{m}$,孔径分布于 $3\sim 8\text{nm}$ 之间,孔隙率 42%。滕双双等^[55]将溶胶-凝胶法与水热法结合,成功制备了 Al_2O_3 超滤膜。实验证明,用水热法处理超滤膜可有效调控其晶型及粒子形貌。通过进一步实验确定了制膜的最适条件,通过调节其他实验参数,可以达到改变膜的孔径大小及分布和膜层厚度等指标。

1.4 其他方法制备超滤膜

高云静^[56]采用非溶剂致相分解法,制备了 PVDF-无机粒子中空纤维复合超滤膜,并通过实验表征了其结构和性能,得到了复合膜的最优配方、最优纺丝条件及芯液的材料和最佳浓度等制备条件,制造出具有高膜通量、高截留率、孔隙分布均匀的超滤膜,并且通过添加一定浓度的 FeCl_3 和 LiCl 粒

子,使膜的内皮层趋于平整、中间层趋于海绵状结构,通量也得到进一步改善。沈建平^[57]采用湿法纺丝法,以 PVDF 和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为原料,制备了 PVDF/PVB 聚中空纤维荷电膜。并将从氯碱工业废弃的全氟离子膜中再生、高温溶解处理得到的全氟磺酸(PFSA)树脂应用在其制备中,通过研究 PFSA 加入量和滤液种类对荷电膜各项性能的影响,确定了 PFSA 加入的最适浓度和滤液种类,使超滤膜的荷电性能、化学稳定性、热稳定性和机械性能都达到最优水平,同时也发现该混合膜耐酸但不耐碱的特性。陈培培等^[58]利用动态电沉积法和浸泡法,制备出新型 Cu^{2+} 固态超滤膜。研究表明,该膜对腐殖酸具有较高的截留率,并且还具有优良的抗菌性能。动态电沉积法制膜能在更短时间内达到固载 Cu^{2+} 的更高固载率。

2 展望

超滤技术在膜分离领域发挥着重要的作用,在油水分离、空气过滤、水资源处理方面都得到了广泛的应用。很多学者都对超滤膜的制备方法做出了研究,其中静电纺丝法和相转化法是应用相对较多的两种超滤膜制备方法。但超滤膜的制备方法仍然较少,应研发出更多的制备方法,在减少制备能耗、达到更好性能及降低膜污染等方面取得一定的进展。

参考文献

- [1] Alturki A A, Tadkaew N, McDonald J A, et al. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 365(1-2): 206-215.
- [2] Huang R, Chen G, Sun M, et al. Preparation and characterization of composite NF membrane from a graft copolymer of trimethylallyl ammonium chloride onto chitosan by toluene diisocyanate cross-linking[J]. *Desalination*, 2009, 239(1-3): 38-45.
- [3] 许洁, 张颖, 李战胜, 等. PTMSDPA 纳滤膜的渗透性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2016, 36(1): 50-54.
- [4] Li Q, Bi Q Y, Lin H H, et al. A novel ultrafiltration (UF) membrane with controllable selectivity for protein separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 427(1): 155-167.
- [5] 杨少华. 荷电型小孔系列超滤膜的研制[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2010.
- [6] Qu F, Liang H, Tian J, et al. Ultrafiltration (UF) membrane fouling caused by cyanobacteria: fouling effects of cells and extracellular organics matter (EOM)[J]. *Desalination*, 2012, 293(3): 30-37.
- [7] 丁慧, 彭兆洋, 李毅, 等. 超滤膜处理油田采出水试验研究[J].

- 水处理技术, 2013, 39(1): 114-117.
- [8] Man J H, Baroña G N B, Jung B. Effect of surface charge on hydrophilically modified poly(vinylidene fluoride) membrane for microfiltration[J]. Desalination, 2011, 270(1-3): 76-83.
- [9] 王龙德, 崔鹏, 路绪旺, 等. 微滤膜分离提纯苦楝素的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(4): 742-746.
- [10] Ren P F, Fang Y, Wan L S, et al. Surface modification of polypropylene microfiltration membrane by grafting poly(sulfobetaine methacrylate) and poly(ethylene glycol): oxidative stability and antifouling capability[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492: 249-256.
- [11] Zou L, Vidalis I, Steele D, et al. Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling[J]. Fuel & Energy Abstracts, 2011, 369(1): 420-428.
- [12] 仲惟雷, 刘枫, 金焱, 等. 反渗透技术在印染废水回用中的应用[C]. 成都: 全国膜分离技术在冶金工业中应用研讨会, 2014.
- [13] 许骏, 王志, 王纪孝, 等. 反渗透膜技术研究和应用进展[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(4): 351-357.
- [14] Chang C L, Chang P Y. Performance enhancement of silicone/PVDF composite membranes for pervaporation by reducing cross-linking density of the active silicone layer[J]. Desalination, 2006, 192(1): 241-245.
- [15] 何杨. 掺杂纳米 ZnO 改性 PVDF 超滤膜的制备及特性研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2013.
- [16] Lee N, Amy G, Croué J P, et al. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM)[J]. Water Research, 2004, 38(20): 4511-4523.
- [17] 时钧, 袁权, 高从皆. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 127.
- [18] 刘燕君, 王娇娜, 李从举. 基于静电纺丝技术的 PET/PVA 复合超滤膜制备条件的探索[J]. 高分子学报, 2013(9): 1137-1142.
- [19] Bruggen B V D, Vecastele C, Gestel T V, et al. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production[J]. Environmental Progress, 2002, 39(22): 46-56.
- [20] Wang R, Liu Y, Li B, et al. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2012, s392-393(2): 167-174.
- [21] She Q H, Chi L N, Zhou W L, et al. Overview of forward osmosis membrane separation technology: research and its application to water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(3): 117-122.
- [22] Ebersold M F, Zydney A L. Separation of protein charge variants by ultrafiltration[J]. Biotechnology Progress, 2004, 20(2): 543-549.
- [23] 薛海波, 冯瑞, 庞杰. 魔芋葡甘聚糖静电纺丝及其在生物医学上应用研究进展[J]. 粮食与油脂, 2014(4): 1-5.
- [24] 蔡晴, 隋刚, 于运花, 等. 功能性纳米纤维的静电纺丝制备及其生物医学应用研究[J]. 高分子通报, 2013(4): 18-35.
- [25] 龚雪, 杨金龙, 姜玉林, 等. 静电纺丝技术在锂离子动力电池中的应用[J]. 化学进展, 2014, 26(1): 41-47.
- [26] 孙凡. 电纺聚苯胺纳米纤维传感器的制备及其气敏性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [27] 曹菲. 电纺微/纳米纤维修饰电极在电化学传感器中的应用研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2012.
- [28] 郭洪峰. 静电纺丝制备 PU/PVDF 压电性细胞支架及其应用于创伤愈合领域的研究[D]. 重庆: 第三军医大学, 2012.
- [29] Wang R, Liu Y, Li B, et al. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2012, s 392-393(2): 167-174.
- [30] She Q H, Chi L N, Zhou W L, et al. Overview of forward osmosis membrane separation technology: research and its application to water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(3): 117-122.
- [31] 余乾洪, 迟莉娜, 周伟丽, 等. 操作压力和溶液组成对蛋白质在超滤过程中的膜污染的影响[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(1): 39-43.
- [32] 刘燕君, 王娇娜, 李从举. 基于静电纺丝技术制备超滤膜的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(23): 79-82.
- [33] 李洪春, 王娇娜, 李从举. 静电纺丝纳米纤维超滤膜在水过滤中应用的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(23): 76-80.
- [34] 王宗花, 于海容, 夏建飞, 等. 基于纳米材料有机-无机复合超滤膜的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(1): 86-90.
- [35] 康卫民, 程博闻, 庄旭品, 等. 静电纺纳米级纤维复合膜及其过滤性能[J]. 纺织学报, 2006, 27(10): 6-8.
- [36] Ma H, Burger C, Hsiao B S, et al. Ultra-fine cellulose nanofibers: new nano-scale materials for water purification[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(21): 7507-7510.
- [37] 李山山, 何素文, 胡祖明, 等. 静电纺丝的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(4): 44-47.
- [38] 刘东, 缪洁, 朱新生. 静电纺聚砜纳米纤维预过滤膜[J]. 现代丝绸科学与技术, 2008, 23(6): 10-12.
- [39] 曹鼎, 付志峰, 李从举. 静电纺丝技术在过滤中的应用进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(8): 15-18.
- [40] 李从举, 王娇娜, 刘燕君. 一种基于静电纺丝技术的纳米纤维复合超滤膜的制备方法: CN, 103386257A[P]. 2013-11-13.
- [41] 刘伟, 程志强, 康立娟, 等. 电纺聚乙炔醇/膨润土超滤膜的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 146-148.
- [42] 刘伟. 纳米纤维超滤膜的制备及其应用研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2015.
- [43] 王北福, 聂立宏, 竺柏康, 等. 高强度纳米改性超滤膜及其制备方法: CN103464004A[P]. 2013-06-21.
- [44] 芦艳, 赵国发, 张广洲, 等. 相转化法制备 PVDF 超滤膜及其亲水化改性研究进展[J]. 塑料工业, 2011, 39(10): 17-21.
- [45] 俞三传. 浸入沉淀相转化法制膜[J]. 膜科学与技术, 2000, 20(5): 36-41.
- [46] 李会军, 刘振, 周津, 等. 热致相分离法制备聚偏氟乙烯微孔膜的研究[J]. 材料导报, 2008, 22(2): 35-38.
- [47] 和树立. OP-10 改性 PVDF 超滤膜的制备及性能研究[D]. 长春: 东北石油大学, 2015.