

# 双酚 S 型杂萘联苯共聚醚砜中空纤维膜结构和性能

李 潮, 徐培琦, 吕 飞, 王旭昆, 冯会美, 李海龙, 张守海\*, 蹇锡高

(大连理工大学 化工学院, 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 辽宁省高分子科学与工程重点实验室, 大连市膜材料与膜过程重点实验室, 大连 116024)

**摘要:** 以双酚 S 型杂萘联苯共聚醚砜(PPESS)为膜材料, 聚乙二醇(PEG2000)为添加剂, 采用干湿相转化法制备中空纤维膜, 考察聚合物浓度、添加剂含量、牵伸速率、空气浴距离及芯液组成与膜结构和性能的关系。采用扫描电子显微镜观察中空纤维膜微观形貌, 并对其性能进行研究。结果表明, 聚合物浓度及添加剂含量的增加均会使铸膜液表观黏度呈上升趋势, 中空纤维膜中海绵孔结构比例逐渐上升, 水通量下降。牵伸速率及空气浴距离的增加使膜的水通量呈下降趋势, 当牵伸速率为 9 m/min, 空气浴距离为 10 cm 时, 膜具有较好的分离性能, 水通量为 106 L/(m<sup>2</sup>·h), 牛血清蛋白(BSA)截留率为 99.8%, 对尿素的清除率为 52.4%。

**关键词:** 双酚 S 型杂萘联苯共聚醚砜; 干湿相转化法; 结构和性能

**中图分类号:** TQ326.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0075-07

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.009

中空纤维膜凭借自支撑性、比表面积大等优点被广泛应用于污水处理、血液透析等领域, 其制备方法主要包括熔融拉伸法<sup>[1-2]</sup>、热致相分离法<sup>[3-5]</sup>及非溶剂致相分离法(NIPS)<sup>[6-8]</sup>。干湿相转化法是一种常用的 NIPS 方法, 主要涉及聚合物、有机溶剂和控制相转化的非溶剂 3 个组分。该方法制备出的中空纤维膜具有孔径可控、抗污染性能优异及分离性能好等优势<sup>[9]</sup>。干湿相转化法制膜过程的外部及内部条件均会影响膜结构, 包括聚合物浓度<sup>[10]</sup>、添加剂含量<sup>[11-12]</sup>、空气浴距离<sup>[13]</sup>及芯液组成<sup>[14-15]</sup>等。Han 等<sup>[16]</sup>考察了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)含量对聚砜膜结构和性能的影响, 结果显示在相同聚合物浓度时, PVP 浓度增大, 黏度也增大, 膜结构变为致密的海绵孔。Khulbe 等<sup>[17]</sup>采用聚醚砜/聚乙烯吡咯烷酮/N,N-二甲基乙酰胺配制成铸膜液, 研究发现随

着空气浴距离由 10 cm 升高为 50 cm, 表面孔径尺寸增大。

聚醚砜中空纤维膜凭借力学性能及热稳定性优异得到广泛应用, 但是亲水性欠佳<sup>[18]</sup>。本课题组制备了双酚 S 型杂萘联苯共聚醚砜(PPESS), 由于引入了二氮杂萘酮结构, 相比于聚醚砜, PPESS 表现出更好的耐热性和亲水性, 以 PVP 为添加剂, 通过干湿相转化法制备了中空纤维膜, 说明 PPESS 可用于制备中空纤维膜<sup>[19-20]</sup>。本文以二氮杂萘酮单元和双酚 S 结构单元摩尔比为 8:2 的 PPESS 为膜材料展开研究, 采用干湿相转化法制备中空纤维膜, 探究其应用于血液透析领域的可行性。选择 PEG2000 为添加剂, 对铸膜液配方及纺丝工艺参数进行探究, 考察了 PPESS 浓度、添加剂含量及不同纺丝工艺参数对 PPESS 中空纤维膜结构及性能的影响, 同时考

收稿日期: 2024-04-09; 修改稿收到日期: 2024-06-28

基金项目: 大连市高层次人才创新支持计划(2019RD08)

第一作者简介: 李 潮(1998-), 男, 山东省青岛市人, 硕士生, 从事血液透析中空纤维膜的制备。\* 通讯作者, E-mail: zhangshh@dlut.edu.cn

引用本文: 李 潮, 徐培琦, 吕 飞, 等. 双酚 S 型杂萘联苯共聚醚砜中空纤维膜结构和性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 75-81.

Citation: Li C, Xu P Q, Lyu F, et al. Structure and properties of bisphenol S copoly(phthalazinone ether sulfone) hollow fiber membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 75-81.

察其透析性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

PPESS, 自制, 二氮杂萘酮单元: 双酚 S 结构单元(摩尔比)=8 : 2, 结构见图 1; 聚乙二醇(PEG),

相对分子质量 2 000, 国药化学试剂集团有限公司; 溶菌酶(Lysozyme), 生物试剂, 北京索莱宝科技有限公司; 尿素(Urea), 生物试剂, 天津市大茂化学试剂厂; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 牛血清蛋白(BSA), 生物试剂, 北京索莱宝科技有限公司。

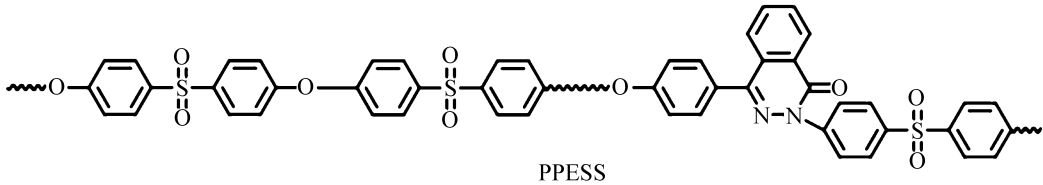


图 1 PPESS 的结构简式  
Fig. 1 The chemical structure of PPESS

中空纤维膜纺丝机, 定制, 成都合达自动化设备有限公司; 扫描电子显微镜, SU8220, 日本日立公司; 数字式黏度计, SNB-1 型, 上海尼润智能科技有限公司; 紫外-可见分光光度计, SP-756, 上海光谱仪器有限公司

### 1.2 铸膜液的配制及中空纤维膜的制备

实验温度 45 ℃, 实验湿度 50%, 铸膜液以 PPESS 为膜材料, DMAc 为溶剂, PEG2000 为添加剂。将 PEG2000 溶于溶剂 DMAc 中, 在磁力搅拌器上搅拌 4 h, 再加入 PPESS 至上述溶液中充分溶解, 对铸膜液进行过滤、脱泡处理后, 以去离子水为外凝固浴制备中空纤维膜, 纺丝参数如表 1 所示。

表 1 中空纤维膜制备工艺参数

Table 1 Preparation condition of hollow fiber membrane	
工艺名称	工艺参数
喷丝头内/外径/ $\mu\text{m}$	150/360
丝液泵频率/Hz	200~300
芯液压力/kPa	45~48
丝液、芯液温度/ $^{\circ}\text{C}$	45
凝胶浴、水洗浴温度/ $^{\circ}\text{C}$	45
牵伸速率/ $(\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	7~11

### 1.3 中空纤维膜形貌测试

将中空纤维膜分别放置在乙醇水溶液中逐级脱水, 完全烘干后制样, 喷金后采用扫描电子显微镜观察膜结构。

### 1.4 中空纤维膜超滤性能测试

在室温、0.1 MPa 下测试一定时间内透过的渗透液体积, 求得中空纤维膜的纯水通量, 计算公式如式(1)所示。

$$J_w = \frac{Q}{At} \quad (1)$$

式中:  $J_w$  为膜水通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $Q$  为渗透水量,  $\text{L}$ ;  $A$  为膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为渗透时间,  $\text{h}$ 。

采用 BSA 测定中空纤维膜的蛋白质截留率。进料液为 1.0 g/L 的 BSA 溶液, 紫外分光光度计的吸光波长设置为 278 nm, 根据吸光度计算 BSA 浓度<sup>[21]</sup>。蛋白质截留率采用式(2)计算:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $R$  为 BSA 的截留率, %;  $C_p$  与  $C_f$  分别为渗透液与原料液的 BSA 质量浓度,  $\text{g/L}$ 。

### 1.5 模拟血液透析测试

通过自制模拟透析装置进行测试, 配制模拟液尿素质量浓度为 1 g/L、溶菌酶质量浓度为 0.5 g/L、BSA 质量浓度为 1 g/L, 透析液采用去离子水, 每半小时取 1 次溶液, 采用紫外分光光度计对溶液的吸光度进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPESS 浓度对膜结构和性能的影响

在芯液为质量分数 40% 的 DMAc 溶液、空气浴距离为 20 cm、牵伸速率为 9 m/min 条件下, 采用不同 PPESS 浓度铸膜液制备中空纤维膜, 考察 PPESS 浓度对膜结构及性能的影响。图 2 为不同 PPESS 浓度下中空纤维膜的 SEM 图。随着 PPESS 浓度的增加, 中空纤维膜断面结构海绵孔比例增加, 外表面孔径尺寸变小, 内表面孔径尺寸基本不变。当 PPESS 质量分数由 15% 升高至 19%, 铸膜液黏度升高, 由 2 721 mPa · s 增加至 8 955 mPa · s (表 2)。当 PPESS 质量分数为 15% 时, 铸膜液黏度低, 溶剂与非溶剂交换速率快, 倾向于生成指状孔。当

PPESS 质量分数升高至 19%时,铸膜液黏度较高,发生瞬时分相,倾向于生成海绵孔。

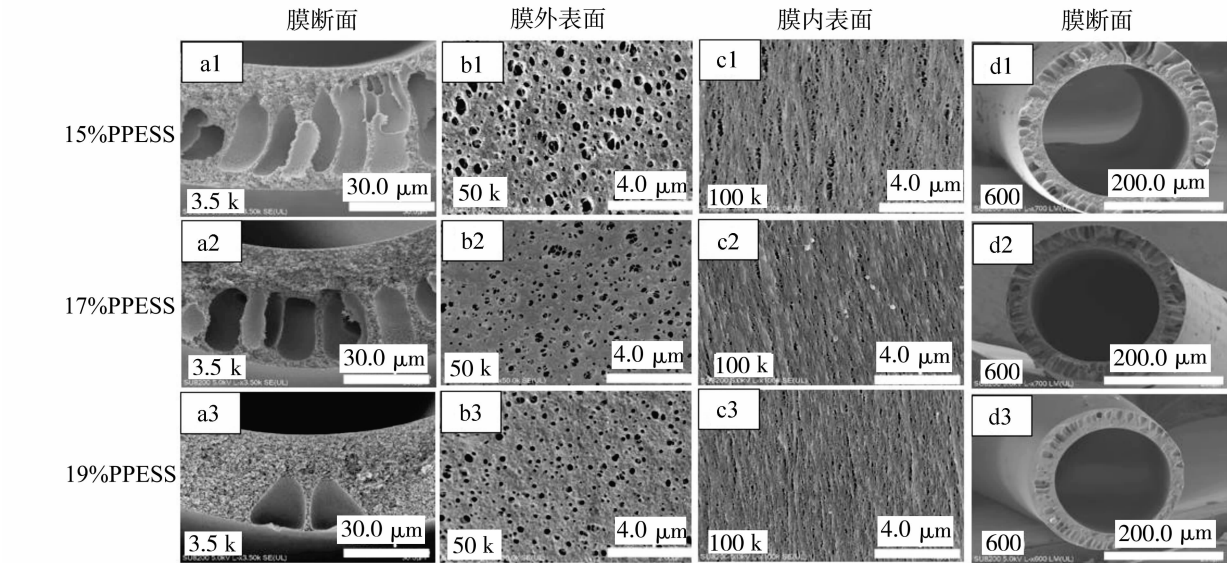


图 2 不同 PPESS 浓度的中空纤维膜的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of hollow fiber membrane with different PPESS content

表 2 不同 PPESS 浓度铸膜液的表现黏度

Table 2 Apparent viscosity of casting solutions with different PPESS content

PPESS 质量 分数/%	PEG 质量 分数/%	表现黏度/ (mPa · s)
15	6	2 721
17	6	4 583
19	6	8 955

从图 3 中可以看出,随着 PPESS 浓度的升高,水通量由 100 L/(m<sup>2</sup> · h)下降至 92 L/(m<sup>2</sup> · h),BSA 截留率均在 98%以上. 随着 PPESS 浓度的增加,膜断面结构中海绵孔比例增加,水透过膜孔的阻

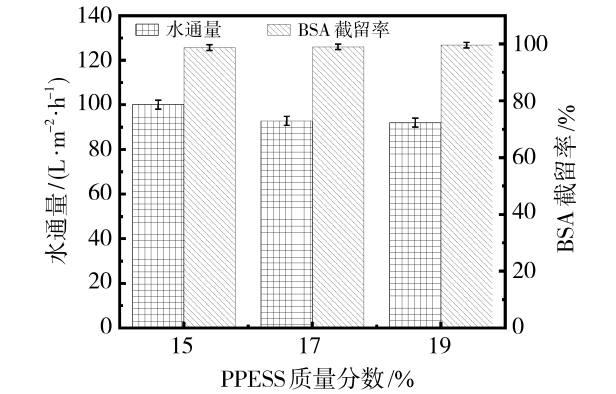


图 3 不同 PPESS 浓度中空纤维膜的水通量和 BSA 截留率

Fig. 3 Water flux and BSA rejection of hollow fiber membrane with different PPESS content

力增大,表现为水通量下降,由于 BSA 的截留率主要受膜内表面孔径尺寸的影响,因而 BSA 截留率没有太大的变化。

2.2 添加剂含量对膜结构和性能的影响

选择 PPESS 质量分数为 17%,牵伸速率为 9 m/min,空气浴距离为 20 cm,芯液为质量分数 40% 的 DMAc 溶液,改变 PEG 含量,考察添加剂含量对膜结构及性能的影响。

图 4 为不同添加剂含量的中空纤维膜 SEM 图. 随着 PEG 含量的升高,膜中海绵孔比例逐渐增加,外表面孔径变小,内表面孔径变化不大. 铸膜液表现黏度随添加剂含量的升高而增加,由 3 568 mPa · s 增加至 5 960 mPa · s(表 3). 从局部断面可以看出,当 PEG 质量分数为 9%时,指状孔基本消失,变为致密的海绵孔. 这是因为 PEG 质量分数为 3%时,铸膜液黏度低,发生瞬时分相,倾向于生成指状大孔;随着 PEG 含量的升高,溶剂与非溶剂的交换速率下降,倾向于生成海绵孔,膜表面孔径尺寸减小。

由图 5 可知,随着 PEG 含量的升高,中空纤维膜的水通量由 108 L/(m<sup>2</sup> · h)下降为 62 L/(m<sup>2</sup> · h),BSA 截留率变化不大. 随着 PEG 含量的增加,膜结构变得更加致密,表面微孔数量减少,当 PEG 质量分数在 9%时,水透过膜受到的阻力增大,水通量下降. 膜对 BSA 的截留率主要受内表面孔径尺寸的影响,随 PEG 含量的增加,内表面结构变化不大,因而对 BSA 的截留率没有产生较大的影响。

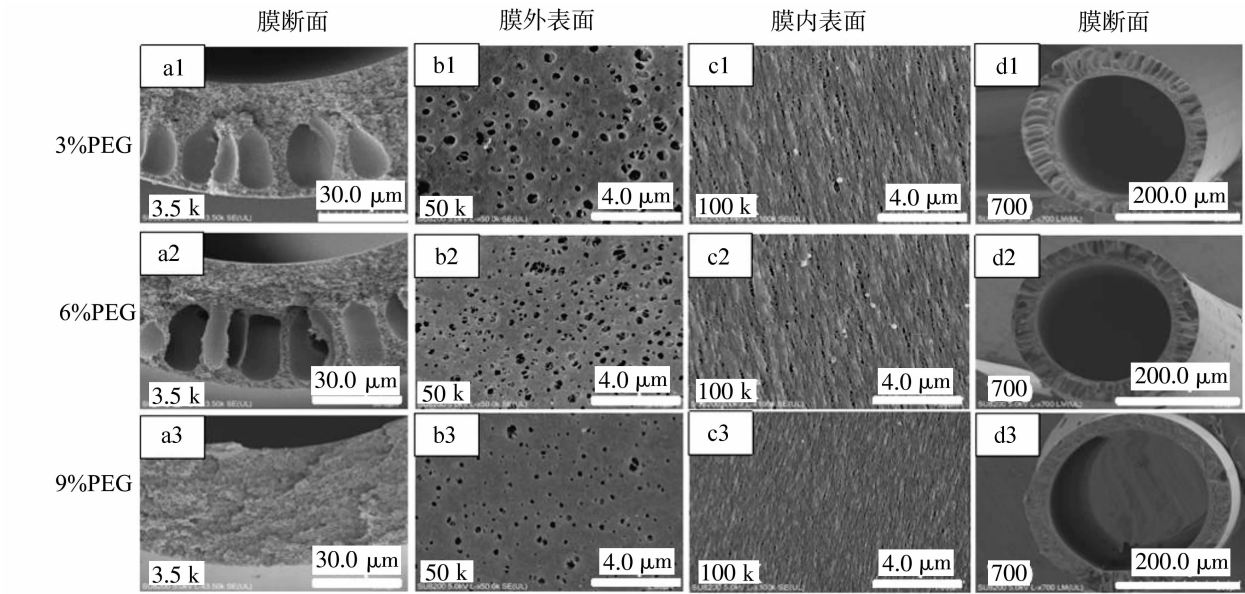


图 4 不同添加剂含量的中空纤维膜的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of hollow fiber membrane with different additive content

纺丝参数会对膜结构与性能产生重要影响<sup>[22]</sup>, 选择 PPESS 质量分数为 19%, PEG 质量分数为 6%, 改变牵伸速率、空气浴距离及芯液组成, 考察膜的结构与性能。

表 3 不同 PEG 含量铸膜液的表现黏度  
Table 3 Apparent viscosity of casting solutions with different PEG content

PPESS 质量 分数/%	PEG 质量 分数/%	表现黏度/ (mPa·s)
17	3	3 568
17	6	4 583
17	9	5 960

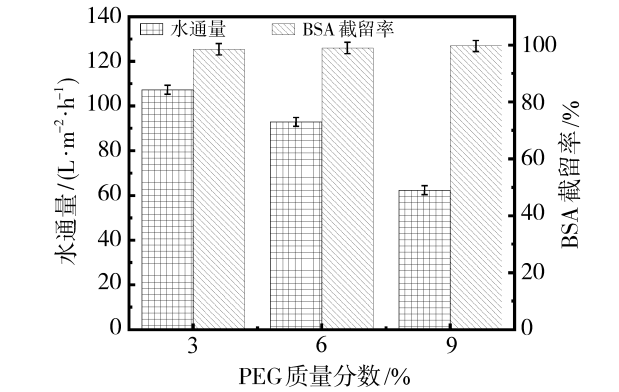


图 5 不同 PEG 含量中空纤维膜的水通量与 BSA 截留率  
Fig. 5 Water flux and BSA rejection of hollow fiber membranes with different additive content

2.3 牵伸速率对中空纤维膜分离性能的影响

空气浴距离 20 cm、芯液为质量分数 40% 的

DMAc 溶液, 改变牵伸速率制备 PPESS 中空纤维膜, 考察牵伸速率对膜分离性能的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 随着牵伸速率的增加, 水通量呈现下降趋势, 由  $102 L/(m^2 \cdot h)$  降低为  $57 L/(m^2 \cdot h)$ , BSA 截留率变化不大, 均在 99% 左右。这可能是因为牵伸速率增大, 膜受到的拉伸作用程度更大, 分子链排列更加紧密, 溶液相分离速度降低, 更容易生成相对致密的海绵孔, 水扩散时受到的阻力变大<sup>[21]</sup>; 而膜内表面孔径没有明显变化, 所以膜的通量降低而 BSA 截留率变化不大。

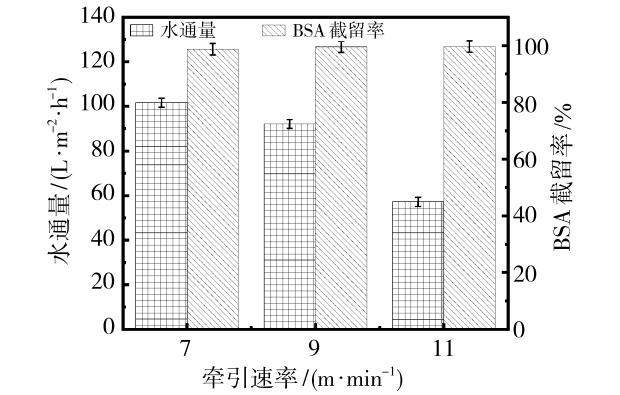


图 6 不同牵伸速度下中空纤维膜水通量与 BSA 截留率  
Fig. 6 Water flux and BSA rejection of hollow fiber membrane with different drafting rate

2.4 空气浴距离对中空纤维膜分离性能影响

牵伸速率 9 m/min、芯液为质量分数 40% 的 DMAc 溶液, 空气浴距离分别为 10、15、20 cm 条件

下制备中空纤维膜,考察空气浴距离对膜分离性能的影响,结果如图 7 所示.图 7 中,空气浴距离由 10 cm 增加至 20 cm,水通量由 106 L/(m<sup>2</sup>·h)下降至 92 L/(m<sup>2</sup>·h),BSA 截留率约为 99%,没有明显变化.随着空气浴距离的增大,膜在空气中停留时间延长,使铸膜液 DMAc 挥发程度更大,溶剂与非溶剂的交换速率下降,水的扩散阻力增大,水通量下降.

2.5 芯液组成对中空纤维膜结构和性能的影响

牵伸速率 9 m/min、空气浴距离 20 cm,改变芯液组成制备 PPESS 中空纤维膜,结果见图 8 和图 9.从图 8 可以看出,随着芯液组成中 DMAc 含量的增加,膜断面结构指状孔数量略微增加,外表面孔径变小,内表面孔径略微增大.这是因为芯液中 DMAc 含量的增加,使纺丝过程丝液和芯液之间的化学势能变小,使溶剂与非溶剂的交换速率下降,内

表面孔径随之增大.同时 DMAc 挥发量增大,使膜内表面聚合物浓度降低,膜皮层结构变得疏松.

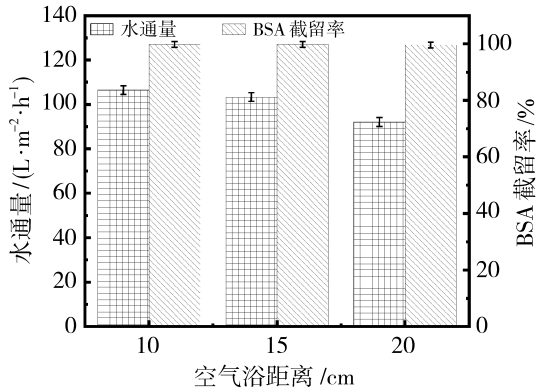


图 7 不同空气浴距离中空纤维膜的水通量与 BSA 截留率  
Fig. 7 Water flux and BSA rejection of hollow fiber membrane with different air gap distance

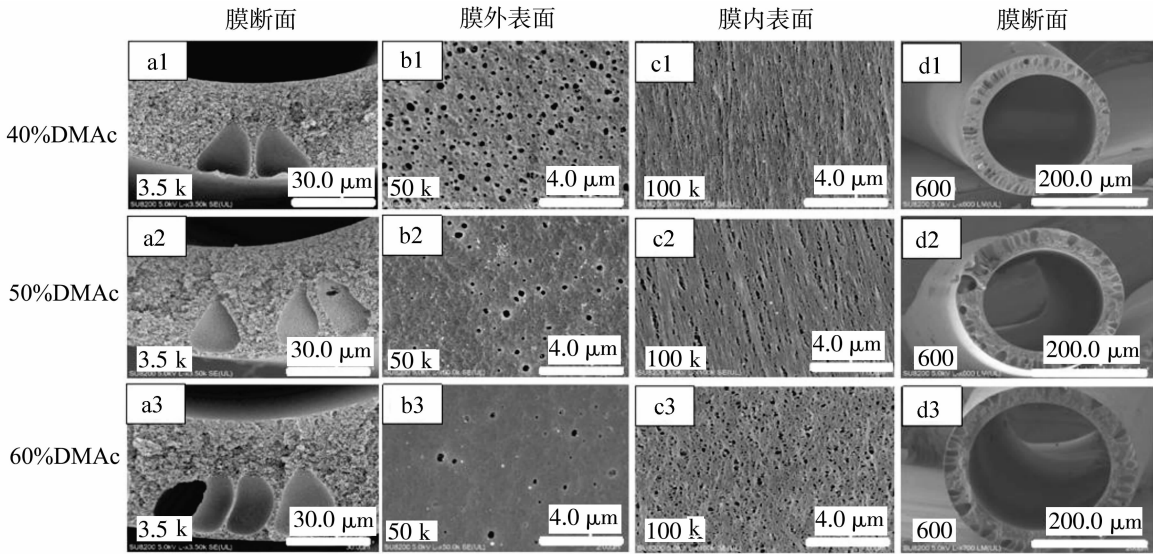


图 8 不同芯液组成的中空纤维膜的 SEM 图  
Fig. 8 SEM images of hollow fiber membrane with different bore fluid composition

从图 9 可以看出,随着芯液组成中 DMAc 含量的升高,膜的水通量由 92 L/(m<sup>2</sup>·h)升高至 103 L/(m<sup>2</sup>·h),BSA 截留率变化不大.芯液中 DMAc 含量的升高,使膜结构更加疏松,导致水通量增加.

2.6 中空纤维膜透析性能研究

选择 PPESS 质量分数为 19%,PEG2000 质量分数为 6%,牵伸速率为 9 m/min,凝胶浴距离 10 cm,芯液组成为质量分数 40%DMAc 的中空纤维膜制备膜组件,测试其透析性能并与聚醚砜中空纤维膜(膜断面结构为海绵孔,内径 250 μm,壁厚 40 μm)进行对比.图 10 为不同中空纤维膜对模拟血液中毒素的清除效果,PES与 PPESS膜在模拟

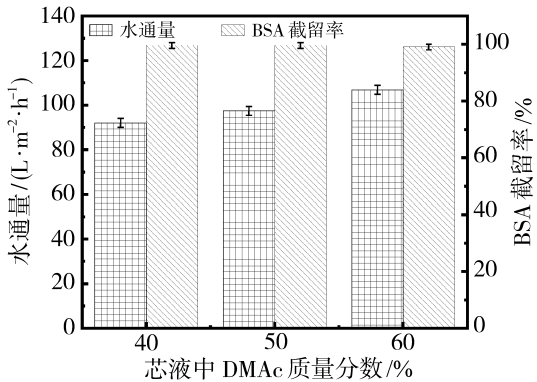


图 9 不同芯液组成的中空纤维膜水通量与 BSA 截留率  
Fig. 9 Water flux and BSA rejection of hollow fiber membrane with different bore fluid composition

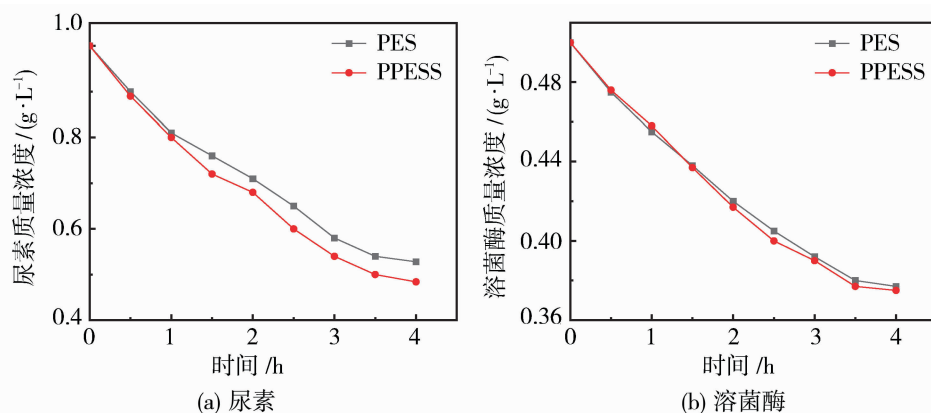


图10 模拟血液透析

Fig. 10 Simulated hemodialysis

血透4 h后,尿素质量浓度分别为0.528和0.476 g/L,溶菌酶质量浓度分别为0.376和0.370 g/L, PPESS中空纤维膜与PES中空纤维膜相比,具有更好的毒素清除能力。这是因为二氮杂萘酮结构的扭曲、非共平面结构引入使分子链的自由体积增加,提高了膜的渗透选择性。

### 3 结论

以PPESS为膜材料,采用干湿相转化法制备中空纤维膜。PPESS浓度和PEG2000含量的增加,均会使铸膜液黏度升高,指状孔数量减少,逐渐生成致密的海绵孔,导致水通量下降、BSA截留率上升。当PPESS质量分数为19%,PEG2000质量分数为6%时,中空纤维膜水通量为92 L/(m<sup>2</sup>·h),BSA截留率为99.6%。将空气浴距离由20 cm减为10 cm时,水通量提升至106 L/(m<sup>2</sup>·h),BSA截留率升高为99.8%,对尿素的清除率为52.4%。

### 参考文献:

- [1] Radu E, Voicu S. Functionalized hemodialysis polysulfone membranes with improved hemocompatibility[J]. *Polymers*, 2022, 6(14):1130.
- [2] 胡晓宇,肖长发. 熔融纺丝制备中空纤维膜研究进展[J]. *高分子通报*, 2008, 1(6):1-7.
- [3] Kim J, Jang T, Kwon Y, *et al.* Structural study of microporous polypropylene hollow fiber membranes made by the melt-spinning and cold-stretching method[J]. *J Membr Sci*, 1994, 93(3):209-215.
- [4] Zhao J, Shi L, Loh C, *et al.* Preparation of PVDF/PTFE hollow fiber membranes for direct contact membrane

distillation via thermally induced phase separation method[J]. *Desalination*, 2018, 430:86-97.

- [5] Lin Y, Chen G, Yang J, *et al.* Formation of isotactic polypropylene membranes with bicontinuous structure and good strength via thermally induced phase separation method[J]. *Desalination*, 2009, 236(1/2/3):8-15.
- [6] Ataka M, Sasaki K. Gravimetric analysis of membrane casting: I. Cellulose acetate-acetone binary casting solutions[J]. *J Membr Sci*, 1982, 11(1):11-25.
- [7] Ohno S, Nakata I, Nagumo R, *et al.* Development of low-fouling PVDF membranes blended with poly(2-methoxyethyl acrylate) via NIPS process[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 276:119331.
- [8] Kong X, Lu X, Ren K. Towards high-performance polysulfone membranes: A controllable membrane formation process using surfactant in NIPS[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2021, 129:171-179.
- [9] Jia J, Liang F, Zhang X, *et al.* Advancement in separation materials for blood purification therapy[J]. *Chin J Chem Eng*, 2019, 27(6):1383-1390.
- [10] Zhang P Y, Wang Y L, Xu Z L, *et al.* Preparation of poly(vinyl butyral) hollow fiber ultrafiltration membrane wet-spinning method using PVP as additive[J]. *Desalination*, 2011, 278:186-193.
- [11] Huang Z Y, Liu J H, Xu Y C, *et al.* Enhanced permeability and antifouling performance of polyether sulfone (PES) membrane via elevating magnetic Ni@MXene nanoparticles to upper layer in phase inversion process[J]. *J Membr Sci*, 2021, 623:119080.
- [12] 袁国栋. 聚乙烯吡咯烷酮性质及其在血液透析膜中的作用[J]. *河南化工*, 2023, 40(6):13-17.
- [13] Kin J Y, Lee H K, Kin S C. Surface structure and

- phase separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy[J]. J Membr Sci, 2019, 163:159—166.
- [14] 翟腾波. 高性能聚砜中空纤维膜的制备及性能研究[D]. 天津:天津工业大学, 2017.
- [15] 沈诗雨, 赵 东, 袁彬瑞, 等. 制备工艺对聚醚砜中空纤维膜外表面孔结构的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8):57—65.
- [16] Han M J, Nam S T. Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane[J]. J Membr Sci, 2002, 202(1/2):55—61.
- [17] Khulbe K C, Feng C Y, Matsuura T, *et al.* Characterization of surface-modified hollow fiber polyether-sulfone membranes prepared at different air gaps[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104(2):710—721.
- [18] Ju J, Liang F, Zhang X, *et al.* Advancement in separation materials for blood purification therapy[J]. Chin J Chem Eng, 2019, 27(6):1383—1390.
- [19] 张瑛楠, 王 旭, 徐培琦, 等. 双酚 S 型杂萘联苯共聚醚砜膜材料的合成与性能研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(5):37—43.
- [20] 张瑛楠. 双酚 S 型杂萘联苯共聚醚砜中空纤维膜的研制[D]. 大连:大连理工大学, 2023.
- [21] 王 旭. 杂萘联苯共聚醚砜血液透析膜的研制与性能[D]. 大连:大连理工大学, 2022.
- [22] 王 萍, 申 向, 赵义平, 等. 卷绕 PVDF-*g*-P 速度对 NIPAAm/PVDF 中空纤维膜的影响研究[C]//中国功能材料及其应用学术会议. 中国仪表功能材料学会, 2010.

## Structure and properties of bisphenol S copoly(phthalazinone ether sulfone) hollow fiber membrane

LI Chao, XU Peiqi, LYU Fei, WANG Xukun, FENG Huimei,  
LI Hailong, ZHANG Shouhai, JIAN Xigao

(College of chemical engineering, Dalian University of Technology, Liaoning High Performance Polymer Engineering Research Center, Liaoning Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Dalian Key Laboratory of Membrane Materials and Process, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The hollow fiber membrane was prepared by dry-wet phase conversion method with bisphenol S copoly(phthalazinone ether sulfone) as the membrane material and polyethylene glycol (PEG2000) as the additive. The relationship between polymer content, additive content, drafting rate, air gap distance and bore fluid composition on membrane structure and property were investigated. SEM was used to observe the microscopic morphology of hollow fiber membranes, and its properties were studied. The results showed that an increase in polymer concentration and additive content would lead to an increase in the apparent viscosity of the casting solution, a gradual increase in the proportion of sponge pores, and a decrease in water flux. The increase in take-up speed and air gap distance leads to a decreasing trend in the water flux of the membrane. When the drafting rate is 9 m/min and the air gap distance is 10 cm, the membrane has good separation performance, with a water flux of 106 L/(m<sup>2</sup> · h), a bovine serum albumin (BSA) retention rate of 99.8%, and a clearance rate of 52.4% for urea.

**Key words:** bisphenol S copoly(phthalazinone ether sulfone); dry-wet phase inversion; structure and performance