

聚碳酸酯/醋酸纤维素共混超滤膜的制备与性能

杨镠巾, 丁凯琪, 张馨月, 尹学琼*

(海南大学 海南省精细化工工程技术研究中心, 海南 海口 570228)

摘要: 以聚碳酸酯 (PC) 为基础超滤膜材料、聚乙烯吡咯烷酮为致孔剂, 与醋酸纤维素 (CA) 共混后, 使用浸没沉淀相转化法制备了一系列聚碳酸酯/醋酸纤维素共混超滤膜 (CPCM1~4)。通过 FTIR、接触角测定仪、SEM 对纯聚碳酸酯超滤膜 (PCM1~6) 和 CPCM 进行了表征, 测试了超滤膜的总孔隙率和平均孔半径, 考察了制备条件对膜性能的影响。结果表明, CA 成功地与 PC 共混; 随着 CA 质量分数的增大, CPCM 的指状孔通道层逐渐变厚, 空腔变大, 致密层的孔洞变大, 孔道间的连通孔增多; 未添加 CA 的 PCM5 的平均孔半径为 23.3 nm, 添加质量分数为 2.0% CA 的 CPCM4 的平均孔半径为 42.5 nm, 比 PCM5 增大了 82.4%。CPCM 的纯水通量 (J_w) 远高于 PCM, 最高达 357.7 L/(m²·h); 牛血清蛋白 (BSA) 截留率相较于 PCM 膜略有降低, 但仍>95% (CPCM2)。综合 CPCM 的纯水通量、BSA 截留率、通量恢复率, 添加 CA 质量分数为 1.0% 的 CPCM2 综合性能最好, J_w 为 334.3 L/(m²·h), BSA 截留率为 95.9%, 两轮通量恢复率分别为 84.8%、76.7%。CA 的添加显著提升了 PC 膜表面的亲水性, 从而增强了其超滤性能。

关键词: 超滤膜; 聚碳酸酯; 共混改性; 醋酸纤维素; 亲水性; 功能材料

中图分类号: TB34; TQ051.893 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 10-2158-07

Preparation and properties of polycarbonate/cellulose acetate blend ultrafiltration membranes

YANG Liujin, DING Kaiqi, ZHANG Xinyue, YIN Xueqiong*

(Hainan Provincial Fine Chemical Engineering Research Center, Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China)

Abstract: A series of polycarbonate (PC)/cellulose acetate (CA) blended ultrafiltration membranes (CPCM 1~4) were prepared by immersion precipitation phase inversion method using PC as base ultrafiltration membrane and polyvinylpyrrolidone as pore-forming agent. The pure PC ultrafiltration membrane (PCM 1~6) and CPCM were characterized by FTIR, contact angle tester and SEM. The total porosity and average pore radius of then ultrafiltration membranes were measured, and the effect of preparation conditions on the membrane properties were evaluated. The results showed that CA was successfully blended with PC. With the increase of CA mass fraction, the finger-like pore channel layer in CPCM gradually became thicker, the cavity became larger, the pores in the dense layer became larger, and the connected pores between the pores increased. The average pore radius of PCM5 without CA was 23.3 nm, while the average pore radius of CPCM4 with 2.0% mass fraction of CA was 42.5 nm, 82.4% higher than that of PCM5. The pure water flux (J_w) of CPCM was up to 357.7 L/(m²·h), much higher than that of PCM5. The retention rate of bovine serum albumin (BSA) was slightly lower than that of PCM membrane, but still above 95% (CPCM2). According to the results of pure water flux, BSA rejection rate and flux recovery rate of CPCM, the comprehensive performance of CPCM2 with 1.0% mass fraction of CA showed the best performance, with J_w of 334.3 L/(m²·h), BSA rejection rate of 95.9%, and the recovery rates of the two rounds of 84.8% and 76.7%, respectively. The addition of CA significantly improved the hydrophilicity of PC membrane surface, thus enhancing its ultrafiltration performance.

收稿日期: 2024-11-24; 定用日期: 2024-12-10; DOI: 13550/j.jxhg.20240886

基金项目: 海南省重大科技计划项目 (ZDKJ2021043)

作者简介: 杨镠巾 (2001—), 女, 硕士生, E-mail: 1711881792@qq.com。联系人: 尹学琼 (1975—), 女, 教授, E-mail: yxq@hainanu.edu.cn。

Key words: ultrafiltration membranes; polycarbonate; blending modification; cellulose acetate; hydrophilicity; functional materials

超滤膜是一种高效、环保的膜分离技术, 广泛应用于生产生活的各个领域。超滤是以膜两侧压力差为传质推动力, 以分离不同大小分子为目的, 利用膜的微孔过滤能力截留料液中大溶质分子的操作^[1]。超滤膜因其环境友好、能耗低、产水量大, 且分离精度高而广泛应用于水处理领域^[2]。超滤膜分离技术在工业生产中的物质筛分、产物富集、废水处理等领域应用广泛, 但其性能在很大程度上受到膜污染的限制^[3], 主要为原料液中的大分子物质或微生物在膜表面^[4]、膜孔内附着沉淀, 从而引发膜通量下降、分离效果降低、膜寿命缩短等诸多问题^[5-7]。膜表面(顶层或表皮层)在超滤过程中起关键作用^[8], 因为它是与进料溶液的初始接触点, 通过改善膜表面结构或亲水性可以极大地减少膜污染。

与其他聚合物相比, 聚碳酸酯(PC)生产成本低、容易获取, 被广泛应用于生产生活的各个领域。PC 结构中的苯环和—C=O—键为其提供了诸多的优异性能, 如机械强度、耐热性、耐化学性^[9-10], 同时—C—O 键使得 PC 具有一定的柔韧性^[11], 因此, PC 被认为是一种很好的膜候选材料。但由于 PC 亲水性差、孔隙率低等不足阻碍了其在水处理领域的进一步发展。为改善 PC 基超滤膜的不足, 提高水处理效率, 需要改善 PC 基超滤膜的孔隙结构以及亲水性来增强其水处理性能。醋酸纤维素(CA)是一种典型的纤维素衍生物, 其来源广泛、对环境友好且具有良好的亲水性和优异的成膜性能^[12-13]。自 20 世纪 60 年代以来, 醋酸纤维素被认为是制膜的理想材料, 且已成功应用到超滤膜系统^[14]。然而, CA 也存在机械性能差等缺点, 通常将其与其他聚合物进行共混, 结合各自特点来改善单一组分的性能。当 CA 的乙酰基取代度较低时, 其溶解度参数与 PC 相近, 表明低取代度的 CA 与 PC 在同一溶剂中具有较好的共溶性能^[15-16]。将 CA 与 PC 复合成膜, 可结合 CA 优异的亲水性和 PC 良好的机械性能, 改善单一 PC 膜亲水性差、渗透性能低以及单一 CA 材料机械性能不足的缺点, 有望构建一种具有高水通量、优良亲水性和优异抗污染性能的 PC 超滤膜。

本文拟以 PC 为基础超滤膜材料、聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30)为致孔剂, 以浸没沉淀相转化法(NIPS)制备 PC 超滤膜(PCM), 探究 PCM 的最佳制备条件。用 CA 为亲水改性剂, 通过共混法制备 PC-CA 复合超滤膜(CPCM), 考察了 CA 质量分

数对 CPCM 膜结构、渗透性能、抗污染能力的影响。以期构建一种具有高水通量、优良亲水性及优异抗污染性能的 PC 超滤膜。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双酚 A 型聚碳酸酯(PC, 重均相对分子量(分子量, M_w)=26000、42100、49800), 科思创聚合物(中国)有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, AR), CA(乙酰基取代度约为 1.77), 上海麦克林生化科技股份有限公司; PVP K30 (M_w =25000~40000), 南通经纬生物科技有限公司; 牛血清蛋白(BSA, 质量分数 $\geq 98\%$, M_w =67000), 上海源叶生物科技有限公司; 去离子水(DI), 自制。

Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; SL200KB 型接触角测定仪(WCA), 上海梭伦科技信息有限公司; S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本株式会社日立高新技术公司; TSE104B 型电子万能试验机, 深圳万测试验设备有限公司; UFMT-01 型错流超滤装置, 盛拓铭科实验仪器经营部。

1.2 超滤膜的制备

根据铸膜液的组成用量(表 1), 以 CPCM2 为例, 具体步骤为: 首先称取 0.18 g 制孔剂 PVP K30 和 0.18 g CA 加入到干净的烧杯中, 然后加入 14.5 mL 溶剂 NMP, 将烧杯放置在磁力搅拌器上, 以 500 r/min 搅拌至溶解。随后, 加入 2.70 g PC, 并以 700 r/min 进行磁力搅拌, 搅拌至完全溶解, 形成均一、稳定的铸膜液(铸膜液总质量为 18 g)。随后, 将铸膜液在室温下静置 12 h 进行脱泡处理。制膜前, 将铸膜液超声(240 W)处理 15 min, 以彻底消除铸膜液中可能存在的气泡。制膜时, 在干燥平整的玻璃板上倒出 3 mL 铸膜液, 铸膜液平铺成长条状, 再用刮膜刀匀速地刮出一层薄薄的液膜, 厚度约为 200 μm , 将液膜暴露在空气中 10 s; 随后, 将带有液膜的玻璃板浸入预先准备好的超纯水中, 待液膜固化并从玻璃板上逐渐脱落后, 迅速将固化膜转移至干净的超纯水中浸泡 24 h, 以彻底去除膜中残留的溶剂, 期间, 每 12 h 换 1 次水。若制备的固化膜短时间内不用, 可将其保存在质量分数为 30% 的甘油水溶液中。膜的制备流程示意图如图 1 所示。

表 1 铸膜液的组成成分及其质量分数

Table 1 Compositions and their mass fractions of cast membrane solution

膜	PC 的 M_w	PC 质量 分数/%	PVP K30 质量分数/ %	CA 质量 分数/%	NMP 质 量分数/%
PCMW1	26000	16.0	0	0	84.0
PCMW2	49800	16.0	0	0	84.0
PCM1	42100	14.0	0	0	86.0
PCM2	42100	16.0	0	0	84.0
PCM3	42100	18.0	0	0	82.0
PCM4	42100	16.0	0.5	0	83.5
PCM5	42100	16.0	1.0	0	83.0
PCM6	42100	16.0	2.0	0	82.0
CPCM1	42100	15.5	1.0	0.5	83.0
CPCM2	42100	15.0	1.0	1.0	83.0
CPCM3	42100	14.5	1.0	1.5	83.0
CPCM4	42100	14.0	1.0	2.0	83.0

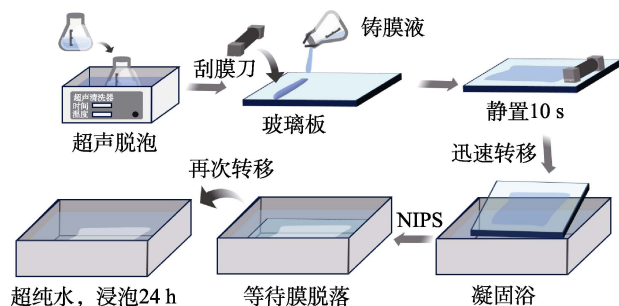


图 1 NIPS 法制备平板超滤膜的流程示意图

Fig. 1 Schematic flow diagram of NIPS method for preparing flat plate ultrafiltration membranes

1.3 表征方法和性能测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法对 PVP K30、PC、CA、PCM 和 CPCM 进行 FTIR 测试, 测试条件为分辨率为 4 cm^{-1} 、扫描次数 32、扫描范围是 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。SEM 测试: 先将膜在质量分数为 30% 甘油水溶液中浸泡 24 h, 然后室温下干燥, 随后在液氮中脆断, 用 SEM 观察不同制备条件下得到的膜的截面形貌。WCA 测试: 将干燥的膜材料平整地固定在载玻片上, 确保放置平整, 表面无杂质, 在针头末端悬挂 $2\text{ }\mu\text{L}$ 水滴, 升高试样台使试样表面接触悬挂的水滴, 每张膜样品需要在不同位置测试 3 次, 计算 3 次的平均值作为最终结果。

孔隙率和平均孔半径测试: 通过干湿称重法^[17]计算膜材料的孔隙率 (ε , %)。将浸泡在水中的湿膜裁剪成 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ 大小的方形, 用滤纸吸走膜表面多余的水分, 称重记为 w_1 。随后, 将膜在真空干燥箱中于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h, 再次称量记为 w_2 。按公式 (1) 计算 ε :

$$\varepsilon/\% = \frac{w_1 - w_2}{AL\rho_w} \times 100 \quad (1)$$

式中: w_1 为湿膜质量, g; w_2 为干膜质量, g; A 为裁剪膜片的面积, m^2 ; L 为膜的厚度, m; ρ_w 为超纯水在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的密度, 为 0.998 g/cm^3 。

依据膜的纯水通量和孔隙率, 使用 Guerout-Elford-Ferry 公式 (2) 计算膜的平均孔半径 (r_m , nm)^[18]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.90 - 1.75\varepsilon)(8\eta LQ)}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (2)$$

式中: η 为超纯水在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的黏度, 为 $8.9\times 10^{-4}\text{ Pa}\cdot\text{s}$; Q 为单位时间内透过膜的纯水体积, m^3/s ; ΔP 为操作压差, 0.3 MPa 。

机械性能测试: 将膜在质量分数 30% 的甘油水溶液中浸泡 24 h, 随后在室温下放置 12 h。将处理好的膜裁剪成 $0.5\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ 的膜片, 测量前将试验机夹具距离调节至 50 mm , 调节拉伸速率为 5 mm/min 。

渗透性能测试: 将膜裁剪成有效面积为直径 4 cm 的圆形, 将膜放入膜室后, 先用纯水在 0.3 MPa 下预压 0.5 h , 随后记录收集 100 mL 透过液所需的时间。按公式 (3) 计算纯水通量 (J_w):

$$J_w = \frac{V}{A\Delta t} \quad (3)$$

式中: J_w 为纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$; V 为透过液体积, L; A 为膜的有效面积, m^2 ; Δt 为对应透过液所需时间, h。

抗污染性能测试: 首先, 用纯水将膜在 0.3 MPa 下预压 1 h , 使其流量稳定后测定膜的纯水通量 (J_{w1}); 然后, 将纯水换成质量浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液 (以超纯水配制), 过滤 1 h , 记录膜的 BSA 溶液通量 (J_{BSA}); 接下来, 用纯水清洗被污染的膜 1 h , 然后用同样的方法再次测试清洗后 PC 膜的纯水通量 (J_{w2})。通过膜的通量恢复率 (FRR, %) 评价其耐污染性能。按公式 (4) 计算 FRR:

$$\text{FRR} / \% = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (4)$$

按公式 (5) 计算 BSA 溶液的截留率 (R , %):

$$R / \% = \frac{\rho_f - \rho_p}{\rho_f} \times 100 \quad (5)$$

式中: ρ_f 和 ρ_p 分别为在进料液中 BSA 的初始质量浓度和平衡后渗透液中 BSA 的质量浓度, g/L。以 BSA 质量浓度 (g/L) 为纵坐标, 以溶液的吸光度为横坐标, 绘制 BSA 标准曲线, 得到线性拟合方程 $y=0.00083x+0.092$ ($R^2=0.9982$)。通过紫外-可见分光光度计测定进料液和渗透液在 280 nm 下的吸光度, 通过标准曲线方程计算得到透过液中 BSA 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 超滤膜的表征分析

图 2 为 PC、PVP K30、CA、PCM5 和 CPCM2 的 FTIR 谱图。

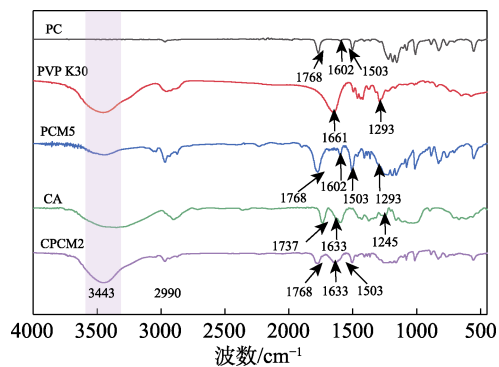


图 2 PC、致孔剂 PVP K30、CA、PCM5 和 CPCM2 的 FTIR 谱图

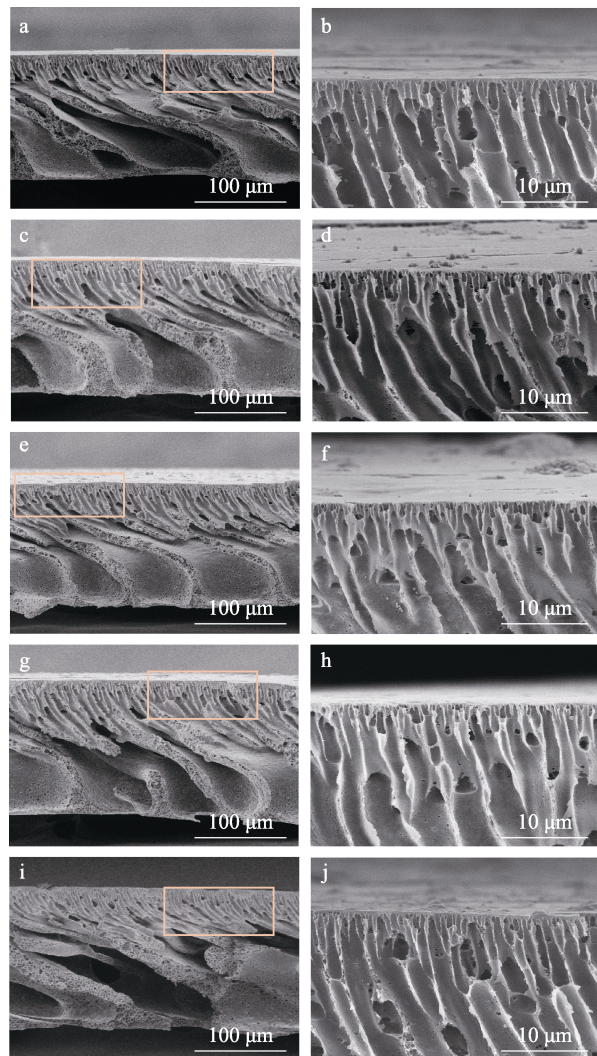
Fig. 2 FTIR spectra of PC, porogenic agent PVP K30, CA, PCM5 and CPCM2

从图 2 可以看出, 在 PC 谱图中, 1768 cm^{-1} 处是来源于 PC 链中碳酸酯基的伸缩振动峰, 1503 cm^{-1} 处是苯环的骨架振动峰^[19]。在致孔剂 PVP K30 的 FTIR 中, 3443 cm^{-1} 处宽频峰是 PVP K30 中结合水的一 OH 振动峰, $2900\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处是一 C—H 键的伸缩振动峰, 1661 cm^{-1} 处是来自于—C=O 键的伸缩振动峰, 1293 cm^{-1} 处为—C—N 键的伸缩振动峰^[20]。PCM5 谱图中, 3443 cm^{-1} 处较弱的峰是一 OH 的伸缩振动, 在 1293 cm^{-1} 处也有对应于—C—N 键的弱峰出现^[21], 这些现象说明 PCM5 中残留有少量的致孔剂 PVP K30, 但 PC 整体骨架结构没有变化。相较于 PCM5, CPCM2 在 3443 cm^{-1} 处对应于一 OH 的伸缩振动峰增强, 这是由于 CA 的加入, 膜组分中—OH 增多; 1768 cm^{-1} 处尖峰来自于 PC 主链的一 C=O 键的伸缩振动; 1503 cm^{-1} 处是来自于 PC 主链的苯环骨架的伸缩振动峰; 1737 和 1633 cm^{-1} 处尖峰是由 CA 支链上的一 C=O 键的伸缩振动引起的; 1245 cm^{-1} 处是 CA 主链上糖环的 C—O—C 键的伸缩振动峰^[22-23]。由图 2 可知, 在 CPCM2 上同时观察到了 PC 和 CA 的特征峰, 然而 CPCM2 的 FTIR 中仅表现为 PC 和 CA 峰的简单叠加, 并没有新峰的生成, 表明成功制备了 PC/CA 共混膜。

2.2 超滤膜的形貌分析

图 3 为 PCM5 和 CPCM 的截面 SEM 图。从图 3 可以看出, CPCM 和 PCM 的截面均具有典型不对称的多孔结构, 且由致密表层和指状孔通道层构成。这是由于, 液膜在浸入超纯水中发生相分离过程时, 膜内外的溶剂与非溶剂接触的先后顺序不同, 以及

致孔剂 PVP K30 和 CA 的亲水性导致溶剂向非溶剂的逃离速率加快, 使得膜内形成空腔和不对称结构^[24]。随着 CA 质量分数的增大, 从 CPCM1 到 CPCM4 的指状孔通道层逐渐变厚, 空腔变大; 致密层的孔洞变大, 孔道之间连通孔增多。然而, 从 CPCM4 的 SEM 图中可以发现, 过多 CA 的加入会导致指状孔通道中的空腔发生融合, 通道发生断裂, 这将会影响膜的机械性能。



a、b—PCM5; c、d—CPCM1; e、f—CPCM2; g、h—CPCM3; i、j—CPCM4

图 3 PCM5 和 CPCM 截面在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of cross-sections of PCM5 and CPCM at different magnifications

2.3 超滤膜总孔隙率和平均孔半径分析

图 4 为超滤膜的总孔隙率和平均孔半径。

从图 4 可以看出, 在 PCM 中, 当 PC 质量分数固定为 16.0% 时, 随着分子量的增加, 膜的总孔隙率呈现下降趋势。具体来说, 分子量为 49800 的 PCMW2、42100 的 PCM2 以及 26000 的 PCMW1 对应的总孔隙率分别是 34.9%、37.9% 和 41.9%。此外, 在 PC 分子

量保持 42100 不变的条件下,膜的孔隙率同样会随着 PC 质量分数的增大而减小 (PCM1~3)。无论是分子量的提高还是 PC 质量分数的加大,都会使得铸膜液黏度变大,导致在成膜过程中相分离发生困难,无法形成较多的孔隙结构^[25]。对于添加致孔剂 PVP K30 的超滤膜 PCM4~PCM6 而言,随着致孔剂 PVP K30 质量分数的增大,孔隙率呈现先增大后减小的趋势,当 PVP K30 质量分数为 1.0% 时,PCM5 膜的孔隙率达到最大,为 51.5%,但整体孔隙率明显高于其他纯 PCM。致孔剂能够同时溶解于铸膜液(溶剂)和凝固浴(非溶剂),这导致液膜发生相分离固化时,液膜中致孔剂快速逃逸到凝固浴中,此过程会让膜形成更多的孔隙结构。整个体系中膜平均孔半径最小为 PCM3 (19.0 nm),当添加质量分数为 1.0% 的 PVP K30 时,PCM5 的平均孔半径为 23.3 nm,孔径有所增大。0.2 nm<膜材料的孔半径<50 nm,说明所制备的 PCM 具备超滤膜的孔径特征^[26]。

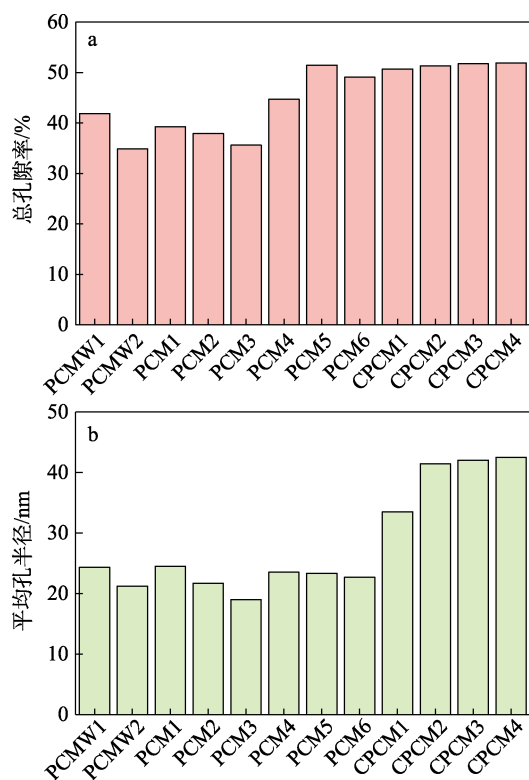


图 4 超滤膜的总孔隙率 (a) 和平均孔半径 (b)

Fig. 4 Total porosity (a) and average pore radius (b) of ultrafiltration membranes

与 PCM 比较,CA 的加入并未对膜的总孔隙率产生显著影响,随着 CA 质量分数的增加总孔隙率略微增大,整体表现稳定,当 CA 质量分数为 2.0% 时,CPCM4 孔隙率最大,达 51.9%。随着 CA 质量分数的增大,CPCM 平均孔半径明显增大,未添加 CA 的 PCM5 平均孔半径为 23.3 nm,CPCM4 的平均孔半径为 42.5 nm,与 PCM5 相比增大了 82.4%。

这是由于,CA 的亲水性促进了铸膜液与凝固浴之间的快速交换,加速了非溶剂向铸膜液内部扩散的过程,导致膜内出现更多的大孔。虽然 CA 的加入能显著增大膜的平均孔径,但仍在超滤膜孔径范围内。

2.4 超滤膜接触角分析

图 5 为超滤膜的水接触角。

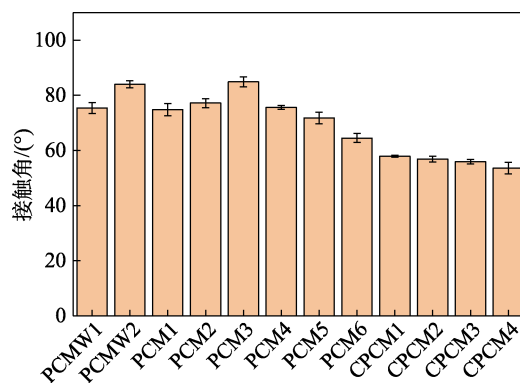


图 5 超滤膜的水接触角

Fig. 5 Water contact angle of ultrafiltration membranes

由图 5 可知,未添加 CA 和 PVP K30 的 PCM 的水接触角可高达 84.9°,已经接近疏水性表面的范围。加入制孔剂后,当 PVP K30 质量分数为 1.0% 时,PCM5 的孔隙率为 51.5%,相较于未添加 PVP K30 的 PCM1 的孔隙率 (39.2%),提高了 31.4%。由于 PVP K30 本身具有亲水性,残留在膜表面的 PVP K30 使 PCM 的水接触角有所减小,从 PCM1 的 74.8°减小到 PCM6 的 64.5°。PVP K30 改善了膜孔隙结构以及亲水性,能提高 PCM 的纯水通量。而添加了 CA 的 CPCM 接触角下降更加明显,CPCM1~4 的水接触角分别为 57.9°、56.9°、55.9°、53.6°,显著提升了膜表面的亲水性。因为 CA 具有亲水性的羟基 (—OH),使得材料表面更容易被水润湿,进而提高了膜的亲水性能。

综合孔隙率、平均孔半径、接触角以及膜的稳定性,当铸膜液中 PC 质量分数为 16.0%,并且 PVP K30 质量分数为 1.0% 时,PCM5 的整体表现最为合适。因此,在后续性能研究中,使用 PCM5 与 CPCM 共混膜进行对比。

2.5 超滤膜机械性能分析

图 6 为 PCM5 和 CPCM 的抗拉强度和断裂伸长率测试结果。

由图 6 可知,总体上看,CPCM 的抗拉强度对比 PCM5 略有下降,这是因为,CA 的亲水性导致膜形成了更多的通道空腔和孔洞,这在一定程度上会影响到膜的机械性能。随着 CA 质量分数的增大,CPCM 的断裂伸长率出现了先增大后减小的趋势,当添加质量分数为 1.0% 的 CA 时 (CPCM2),膜的

断裂伸长率达到最大, 为 26.4%。通过抗拉强度和断裂伸长率数据可知, CA 的加入会使材料在受到拉伸载荷作用时, 能够承受的最大应力值略有降低。但是适量的 CA 能使膜在断裂前所能承受的最大变形程度变大, 这是由于, CA 链中存在的 C—O—C 键提升了膜的柔软性^[27]。

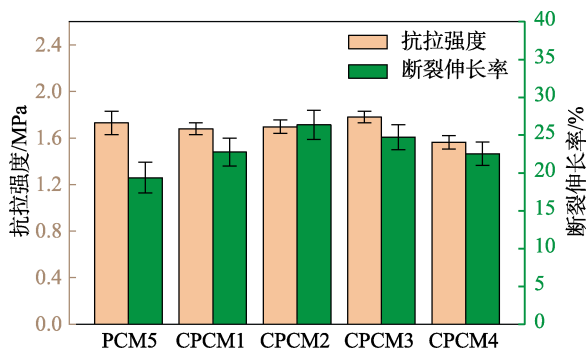


图 6 超滤膜的机械性能

Fig. 6 Mechanical properties of ultrafiltration membranes

2.6 超滤膜渗透性能分析

图 7 为超滤膜的纯水通量和 BSA 截留率测试结果。

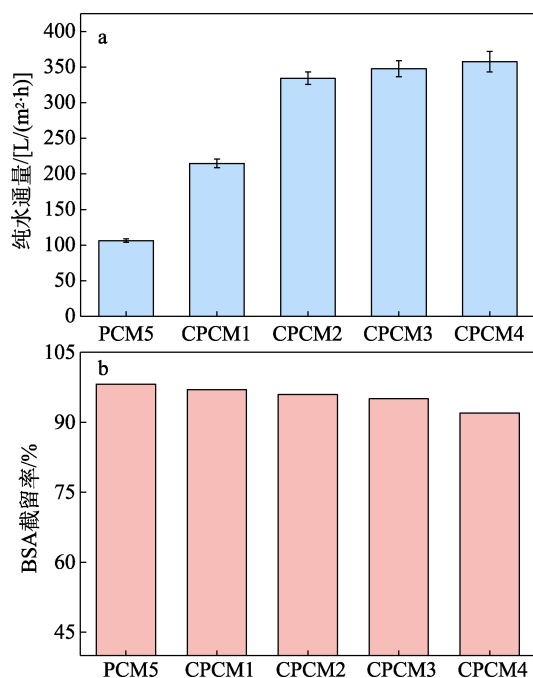


图 7 超滤膜的纯水通量 (a) 和 BSA 截留率 (b)

Fig. 7 Pure water flux (a) and BSA retention (b) of ultrafiltration membranes

由图 7a 可以看出, PCM5 的纯水通量为 106.3 L/(m²·h), 当添加质量分数为 0.5 % 的 CA 时, CPCM1 膜的纯水通量达到 214.6 L/(m²·h), 相较于 PCM 而言, 纯水通量增长了 101.9%, 当 CA 质量分数为 1.0% 时, CPCM2 的纯水通量为 334.3 L/(m²·h),

继续添加 CA, 膜的纯水通量的增长速率开始减缓, CPCM4 达到最高值, 为 357.7 L/(m²·h)。图 7b 显示, 随着 CA 的添加, CPCM 对蛋白质 BSA 的截留率呈现出减小的趋势, 截留率从 PCM5 的 98.2% 下降到 CPCM4 的 92.0%, 尽管如此, 仍优于一般高通量超滤膜的表现^[28]。CA 的添加使得超滤膜的纯水通量从 PCM5 的 106.3 L/(m²·h) 增加到 CPCM2 的 334.3 L/(m²·h), 尽管 BSA 的截留率相较于 PCM 膜略有下降, 但仍 >95%。这是因为, CA 的引入增大了膜的平均孔径, 减小了致密层的厚度, 使得 BSA 更容易穿透超滤膜而无法被截留。

2.7 超滤膜抗污染性能及循环使用性能分析

图 8 为 CPCM 在纯水和 BSA 溶液中的通量变化以及超滤膜在两轮循环后的通量恢复率的测试结果。

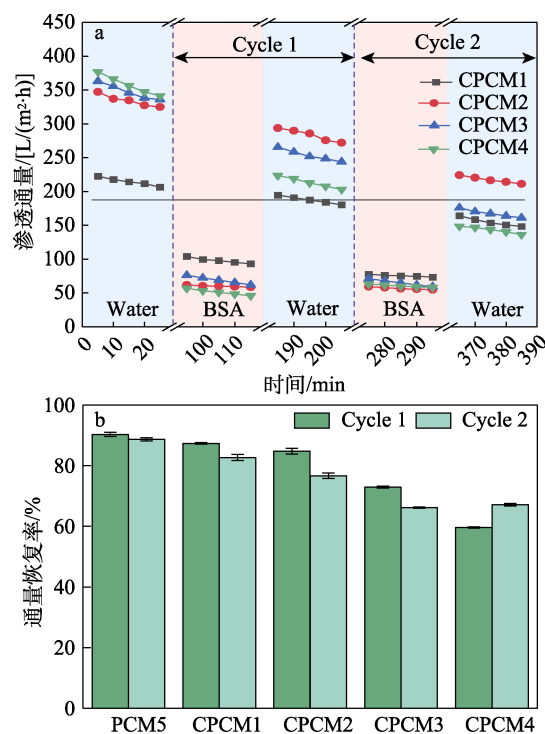


图 8 CPCM 在纯水和 BSA 溶液中的通量变化 (a) 和两轮循环的通量恢复率 (b)

Fig. 8 Flux change of CPCM in pure water and BSA solution (a) and flux recovery rate of two cycles (b)

由图 8 可知, CPCM 共混超滤膜在 BSA 水溶液过滤实验中的通量有一个较大的下降, 这主要是由于, CPCM 膜表面和 BSA 之间存在的频繁相互作用导致膜出现污染现象^[29-30]。经过 1 h 的纯水冲洗后, 各个膜的纯水通量表现有所恢复, 但低于初始值。随着 CA 质量分数的增加, CPCM 的两轮 FRR 均呈现逐渐减小的趋势, 膜的第 1 轮 FRR 值从 PCM5 的 90.3% 下降到 CPCM4 的 59.6%; 第 2 轮 FRR 值从 PCM 的 88.7% 下降到 CPCM4 的 67.2%。其中, CPCM1 两轮 FRR 值均维持在 84% 以上, 高于一般

超滤膜的 FRR^[31]。

虽然 CA 的亲水性可以大幅提升超滤膜的纯水通量,但是过多 CA 引起的膜孔变大、致密层变薄等也会增加 BSA 穿过膜表面停留在膜的表面和内部的可能,因此,清洗时不容易将污染物从膜上清洗下来,从而导致膜的 FRR 有所下降。而 CPCM4 第 2 轮 FRR 值比第 1 轮要高,CPCM4 的亲水性最好,膜的结构在水冲压的作用下变得更加平整,减少了污染物的附着点,进一步提升了第 2 轮的 FRR。两轮 BSA 溶液的过滤实验后,CPCM1 和 CPCM2 的 FRR 仍有较好的表现,这说明添加适量的 CA 在明显改善 PC 膜纯水通量的同时,对膜的 FRR 影响不大,CPCM1 和 CPCM2 具有良好的循环使用性能。经过一系列测试和对比,CPCM 2 综合性能最好,纯水通量为 334.3 L/(m²·h)、BSA 截留率为 95.9%,两轮 FRR 值分别为 84.8%、76.7%。

3 结论

本文以廉价易得的 PC 为原料,采用经典的 NIPS 法制备了一系列 PCM。从 PC 分子量、PC 质量分数、制孔剂 PVP K30 质量分数 3 个方面进行讨论,筛选出最佳条件的 PCM 为基础超滤膜材料,将亲水性的 CA 与 PC 进行共混,采用 NIPS 法制备出了一系列 PC-CA 共混膜 CPCM。

(1) CA 使得 PCM 的形貌结构变得更加有序,连通性的孔隙结构增加。

(2) 通过对 CPCM 的性能测试,结果表明,CA 的添加使得超滤膜的纯水通量从 PCM5 的 106.3 L/(m²·h)增加到 CPCM2 的 334.3 L/(m²·h),对 BSA 的截留率达到 95.9%,在两轮循环测试中,FRR 维持在较高水平。CPCM 的抗拉强度略有降低,但韧性有所增强。

本文所制备的 CPCM 不仅保留了 PCM 原有的良好机械性能,还展现了优异的渗透性能和抗污染能力,为 PCM 的改性提供了有价值的参考。

参考文献:

- [1] SHI L (石玲), YU H (余航), DENG L H (邓龙辉), *et al.* Application of ultrafiltration membrane material science and technology in water treatment[J]. Petrochemical Technology (石化技术), 2019, 26(11): 2.
- [2] FAN X (范茜), CHEN A Y (陈爱因), TIAN Q (田青). Application and development prospect of ultrafiltration technology in drinking water treatment industry[J]. Tianjin Science & Technology (天津科技), 2014, 41(2): 11-14.
- [3] YAN J Y, NIE L H, LI G L, *et al.* Graphene oxide modified polyamide 66 ultrafiltration membranes with enhanced anti-fouling performance[J]. Membranes, 2022, 12(5): 458.
- [4] DAI J N, WANG S, CHEN P, *et al.* Fabrication of ultrafiltration membranes with improved antifouling and antibacterial capability by surface modification of quaternary ammonium[J]. European Polymer Journal, 2023, 193: 112083.
- [5] DMITRENKO M, KUZMINOVA A, ZOLOTAREV A, *et al.* Novel high flux poly(*m*-phenylene isophthalamide)/TiO₂ membranes for ultrafiltration with enhanced antifouling performance[J]. Polymers, 2021, 13(16): 2804.
- [6] LIANG J H, TAN Y J, YANG Y, *et al.* Preparation of dopamine/Ag-modified graphene oxide/polysulfone/poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membrane with hydrophilic and antibacterial dual function[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2023, 34(5): 1575-1584.
- [7] DEGHANKAR M, HMTSHIRAZI R, MOHAMMADI T, *et al.* Synthesis and modification methods of metal-organic frameworks and their application in modification of polymeric ultrafiltration membranes: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 109954.
- [8] GUO Y, WANG Y, JIA F T, *et al.* Microbial fabrication of cellulose nanofiber-based ultrafiltration membrane: A sustainable strategy for membrane manufacture[J]. Cellulose, 2023, 30(8): 5001-5017.
- [9] DELAVAR M, BAKERI G, HOSSEINI M. Fabrication of polycarbonate mixed matrix membranes containing hydrous manganese oxide and alumina nanoparticles for heavy metal decontamination: Characterization and comparative study[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 120: 240-253.
- [10] ALAMIN I, ZAKARIA M, ABDULHALIM S M. Polycarbonate/silica nanocomposite membranes: Fabrication, characterization, and performance evaluation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 45310.
- [11] NIU Y M (牛亚明), JIANG Z H (姜振华). Molecular design and properties of poly(aryl ether ketone)s containing naphthalene ring[J]. Journal of Spectroscopy (光谱学杂志), 2006(4): 552-556.
- [12] ZAINAB A A, FATHIMA A, NGHIEM L D. Amphiphilic cellulose acetate membrane incorporated with MoS₂ nanospheres for oil in water separation[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2022, 8(11): 2694-2704.
- [13] LI Y, GRITSENKO D, LIU Q, *et al.* Recent advancements in functionalized paper-based electronics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 20501-20515.
- [14] YANG S J (杨淑娟). Study on the structure and properties of cellulose acetate-based blend modified ultrafiltration membrane[D]. Beijing: Beijing Forestry University (北京林业大学), 2021.
- [15] SALAHSHOORI I, CACCIOTTI I, SEYFAEE A, *et al.* Improvement efficiency of the of poly(ether-block-amide)-cellulose acetate (Pebax-CA) blend by the addition of nanoparticles (MIL-53 and NH₂-MIL-53): A molecular dynamics study[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(6): 223.
- [16] ALQASAS N, ESKHAN A, JOHNSON D. Hansen solubility parameters from surface measurements: A comparison of different methods[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 36: 102594.
- [17] ZHANG L, CUI Z Y, HU M Y, *et al.* Preparation of PES/SPSf blend ultrafiltration membranes with high performance via H₂O-induced gelation phase separation[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 540: 136-145.
- [18] FAN X C, SU Y L, ZHAO X T, *et al.* Fabrication of polyvinyl chloride ultrafiltration membranes with stable antifouling property by exploring the pore formation and surface modification capabilities of polyvinyl formal[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 464: 100-109.
- [19] BOK N J, CHARLES A W. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(3): 419-430.
- [20] QIU J (邱军), WANG G J (王建国), SHANG J (尚婧). Study on polyvinylpyrrolidone modified multi-walled carbon nanotubes[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, 38(4): 5.
- [21] SAIJUN D, BOONSUK P, CHINPA W. Conversion of polycarbonate from waste compact discs into antifouling ultrafiltration membrane via phase inversion[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(6): 220.