

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.01.010

聚乙二醇对聚氯乙烯超滤膜微观结构和性能的影响

徐旭峰, 郑利祥, 郑彭生, 徐细波, 张 军, 杨久利, 郭中权
(中国煤炭科工集团杭州研究院有限公司, 浙江 杭州 311201)

摘 要: 采用分子质量为8 ku的聚乙二醇(PEG)作为添加剂和制孔剂,通过相转化法制备了聚氯乙烯(PVC)超滤膜。通过铸膜液黏度、膜表面元素组成、膜的微观形貌、膜表面接触角和膜渗透截留分析,研究了PEG对PVC超滤膜结构和性能的影响。结果表明,PVC和PEG是部分相容体系,PEG的添加使得PVC超滤膜表面孔隙变得均一,增加了膜表面的亲水性和膜内部的纳米级微孔,改变了超滤膜内部指状孔道的结构,有利于水流的渗透;而过少的PVC和过量的PEG会导致功能层塌陷,增加水流传质阻力。当聚合物的质量分数为19%、PVC与PEG的质量比为17:2时,超滤膜的纯水通量可达到 $4.16 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$,对牛血清白蛋白(BSA)的截留率为96%,循环处理腐殖酸溶液并用纯水清洗后,膜通量恢复率为80.3%;水厂中试应用结果表明,超滤膜可将出水浊度降至0.1 NTU以下,并能去除100%的大肠杆菌。

关键词: 聚氯乙烯超滤膜; 聚乙二醇; 相容性; 孔隙结构; 抗污染性

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)01-0064-07

Effect of Polyethylene Glycol on Microstructure and Properties of Polyvinyl Chloride Ultrafiltration Membrane

XU Xu-feng, ZHENG Li-xiang, ZHENG Peng-sheng, XU Xi-bo, ZHANG Jun,
YANG Jiu-li, GUO Zhong-quan

(Hangzhou Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou
311201, China)

Abstract: Polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane was prepared through phase inversion method, with polyethylene glycol (PEG) of molecular weight 8 ku serving as the additive and pore-forming agent. The influence of PEG on the structure and performance of PVC ultrafiltration membrane was investigated through the analysis of the viscosity of the casting solution, element composition of membrane surface, membrane microscopic morphology, contact angle of membrane surface, and membrane penetration interception. PVC and PEG were partially compatible system. The addition of PEG resulted in the uniformity of the surface pores of PVC ultrafiltration membrane, enhanced the hydrophilicity of the membrane surface and the nanoscale micropores within the membrane, altered the structure of the finger-like pores inside the ultrafiltration membrane, and was beneficial for water flow penetration. However, insufficient PVC and excessive PEG would lead to the collapse of the functional layer, thereby increasing the mass transfer resistance of water flow. When the mass fraction of the polymer

基金项目: 中国煤炭科工集团有限公司科技创新创业资金专项项目(2021-MS002)

通信作者: 郭中权 E-mail: 852918702@qq.com

amounted to 19% and the mass ratio of PVC to PEG stood at 17:2, the pure water flux of the ultrafiltration membrane could reach 4.16 L/(m²·h·kPa), and the rejection of bovine serum albumin (BSA) was 96%. After the cyclic treatment of the humic acid solution and cleaning with pure water, the membrane flux recovery rate was 80.3%. The pilot application outcomes demonstrated that the ultrafiltration membrane could lower the turbidity of the effluent to less than 0.1 NTU and could eliminate 100% of *E. coli*.

Key words: polyvinyl chloride ultrafiltration membrane; polyethylene glycol; compatibility; pore structure; anti-fouling

超滤可以有效截留水体中的颗粒物、胶体、微生物和病毒等,已经成为最具潜力的水处理技术之一^[1-2]。聚氯乙烯(PVC)是一种廉价、易获取的有机材料,但是制膜的孔隙结构不佳,并且具有强疏水性,导致纯PVC超滤膜并不适用于水处理。为了改善PVC超滤膜的性能,许多学者对其进行了改性研究^[3-4]。聚乙二醇(PEG)是一种无毒、无刺激性的亲水性材料,可以改变超滤铸膜液的物理性质,研究表明,PEG作为制膜的添加剂可以改变聚偏氟乙烯(PVDF)、聚砜(PSF)、磺化聚砜(SPSF)等超滤膜的微观结构和性能,提升超滤膜的亲水性和抗污染性能^[5-6]。目前采用PEG对PVC超滤膜进行改性的研究相对较少,若能利用PEG克服PVC自身的缺陷并制备出高性能的超滤膜,则可降低超滤膜的制备成本,具有重要的实用价值。为此,笔者采用分子质量为8 ku的PEG直接作为添加剂和制孔剂,结合扩散诱导相分离法制备PVC超滤膜,研究了高分子物质浓度和PEG占比对PVC超滤膜微观结构和性能

的影响,以期PVC超滤膜的性能提升和实际应用提供参考。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

试剂:PVC(TL-800),优等品,分子质量为50 ku;PEG,分析纯,分子质量为8、20、35 ku;聚氧化乙烯(PEO),分析纯,分子质量为100、300、1 000 ku;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),纯度为99%,工业级;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无纺布;牛血清白蛋白(BSA),纯度为97%;腐殖酸(HA),纯度为90%;试验用去离子水来自超纯水制备机。

试验用仪器:CHTB-03型涂布试验机、NDJ-79型旋转黏度计、AXIS Ultra DLD型X射线光电子能谱仪(XPS)、SIRION-100型扫描电子显微镜(SEM)、OCA20型接触角测定仪、L5S型紫外分光光度计、VCHP型总有机碳分析仪。

1.2 超滤膜的制备

超滤膜的制备材料配比如表1所示。

表1 超滤膜的制备材料配比

Tab.1 Preparation materials ratio of ultrafiltration membrane %

项目	UF-18					UF-19					UF-20				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
PVC	18	17	16	15	14	19	18	17	16	15	20	19	18	17	16
PEG	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
DMAc	82					81					80				

超滤膜的制备方法:在70℃水浴下,将一定比例混合的PVC和PEG溶于DMAc溶液中,经过脱泡、熟化和冷却后得到所需的铸膜液;之后将PET无纺布置于玻璃板上保持恒温40℃,再将铸膜液转移到无纺布上,通过涂布试验机刮出厚度为200 μm的液膜,然后将玻璃板移入室温的水浴中进行相转化反应;待液膜完全转化为固态膜后,将固态膜取出放入去离子水以去除多余溶剂,最后放入20%的甘油水中保存备用。

1.3 膜表征方法

采用Schneier提出的混合热焓(ΔH_m)^[7]对聚合物之间的相容性进行估算分析。

采用NDJ-79型旋转黏度计测定制备完成的铸膜液的黏度,测定过程中,保持仪器处于水平状态,铸膜液的温度控制在25℃,测定液约为15 mL,选用10号转筒,每组铸膜液测定3次取平均值。

采用XPS分析膜表面的元素组成,测定时以AlK α X射线为辐射源,光电子溅射角度设置为30°,

基准校正结合能设置为 $C 1s=284.6 \text{ eV}$ 。

采用SEM分析膜表面和截面的微观形貌。膜片首先经过充分干燥,之后将膜置于液氮中通过手术刀剥离无纺布并脆断表层膜;膜样品利用导电胶固定于观察台,观察前进行真空镀金处理。

采用接触角测定仪和坐滴法测定膜表面的接触角,将经过充分时间干燥的膜制成 $10 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的样品,并用双面胶固定于载玻片上,通过进样针滴水 $1 \mu\text{L}$,上移栽玻片接触取水进行测量。测试过程随机选取3个位置进行,取平均值。

1.4 膜性能测试方法

膜通量通过错流过滤(500 mL/min)形式进行测定,将膜置于膜滤元件中,压力采用 0.1 MPa ,预压 $20 \sim 30 \text{ min}$ 以后,测量并计算膜通量(J),计算公式如下:

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中: V 为过流的总水体积, L ; A 为膜的过流面积,取 0.0022 m^2 ; t 为膜过流时间, h 。

膜截留性能通过过滤BSA水溶液进行测定,利用紫外分光光度计在 279 nm 处测定过滤前后溶液的吸光度,膜截留率(R)的计算公式如下:

$$R = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_1 、 A_2 分别为原溶液和过滤液的吸光度。

通过溶质传递法测定膜孔径。采用膜过滤不同分子质量PEG/PEO组成的溶液(PEG/PEO浓度用总有机碳分析仪测定),根据PEG/PEO的截留率和直径作图,进行log-normal概率拟合。在拟合线上取截留率为50%时PEG/PEO的直径 μ_s 和截留率为84.13%时PEG/PEO的直径 γ ,定义 γ 和 μ_s 的比值 σ_s 为 μ_s 的标准偏差,忽略位阻效应和流体力学,膜的平均有效孔径 μ_p 和几何标准偏差 σ_p 可近似为 μ_s 和 σ_s ,由此计算膜平均孔径 r_p 的分布^[8-9]:

$$\frac{dR(r_p)}{dr_p} = \frac{1}{r_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln r_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2} \right] \quad (3)$$

通过 500 mg/L 的HA溶液循环过滤模拟研究超滤膜使用过程中的污染情况,超滤膜首先处理纯水 60 min ,然后处理HA溶液 60 min ,之后再处理纯水 60 min ,如此反复,记录并分析膜通量的变化。

2 结果与讨论

2.1 超滤膜表征

2.1.1 PVC/PEG 相容性

PVC与PEG的相容性可以通过铸膜液的黏度和共混比进行判断,如图1(a)所示,PEG的添加降低了铸膜液的黏度,铸膜液的黏度和共混比呈现非线性非S型,根据Singh的研究^[10],该共混体系属于部分相容体系。通过Hansen三维溶解度参数软件(HSPiP)得到PVC和PEG的溶解度参数分别为 19.55 和 $20.35 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$,采用Schneier提出的混合热焓(ΔH_m)理论进一步对聚合物之间的相容性进行估算分析,聚合物相容性的具体情况如图1(b)所示。 ΔH_m 的临界值为 $10 \times 10^{-3} \text{ cal/mol}$ ($1 \text{ cal}=4.184 \text{ J}$),当 ΔH_m 均大于临界值时,为不相容体系;当 ΔH_m 相交于临界值时,为部分相容体系;当 ΔH_m 均小于临界值时,为相容体系^[7,11]。由图1(b)可知, ΔH_m 与临界值相交,所以PVC和PEG是部分相容体系,PEG占比小于9.5%的部分与PVC完全相容,PEG占比大于9.5%的部分不能与PVC相容。

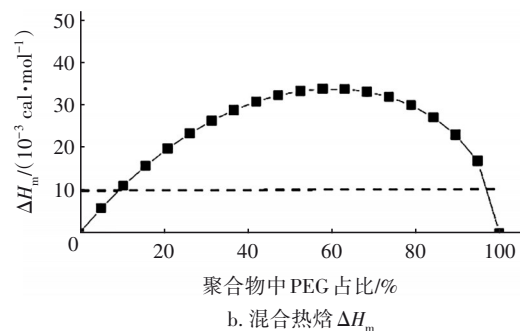
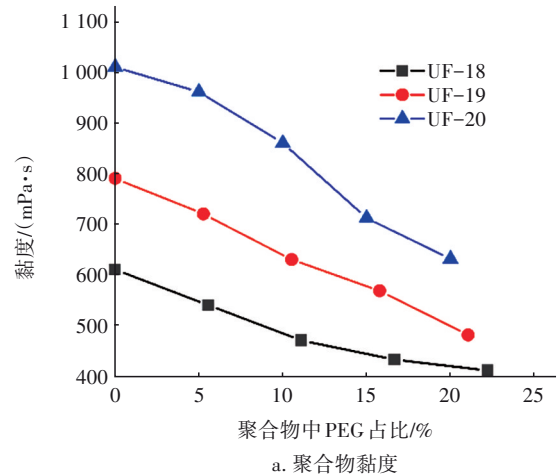


图1 聚合物的相容性

Fig.1 Compatibility of polymer

2.1.2 元素分析

UF-19系列超滤膜表面的XPS图谱见图2。

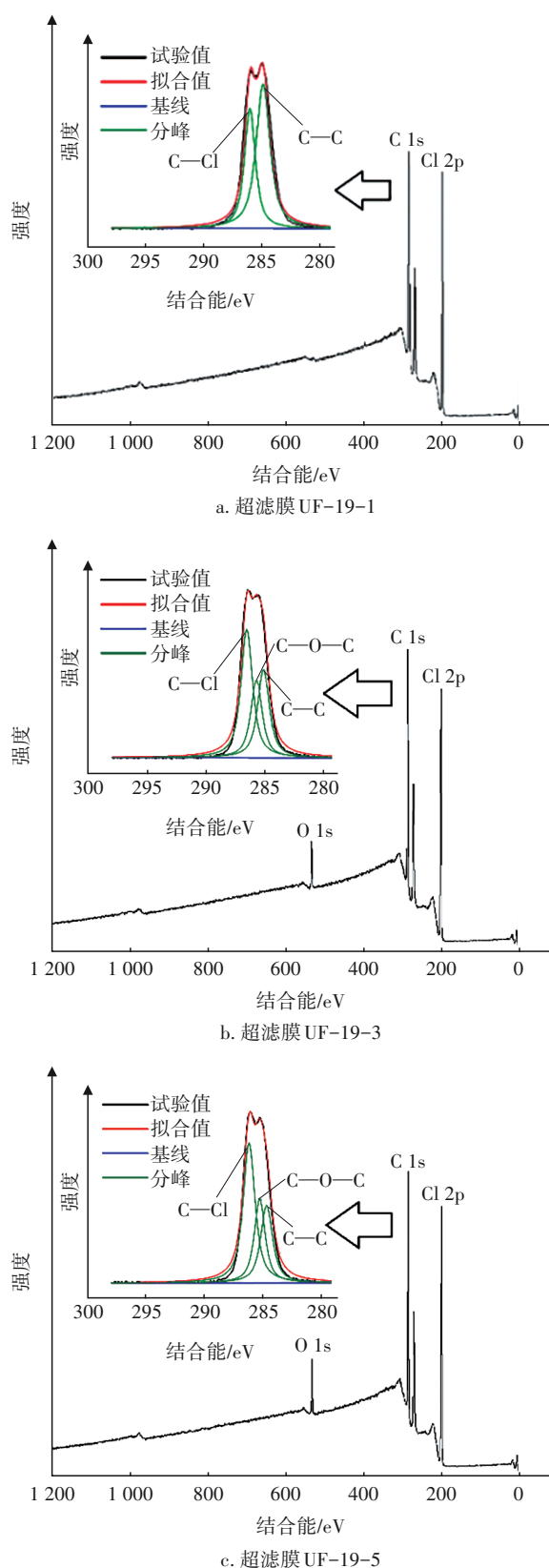


图2 超滤膜表面的XPS图谱

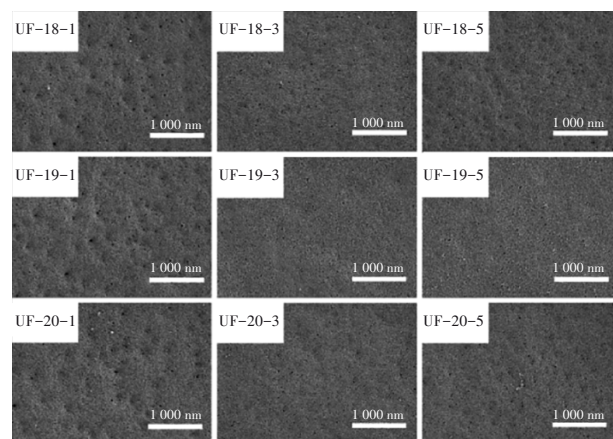
Fig.2 XPS spectra of ultrafiltration membrane surface

纯PVC超滤膜表面主要含有Cl和C元素,其中

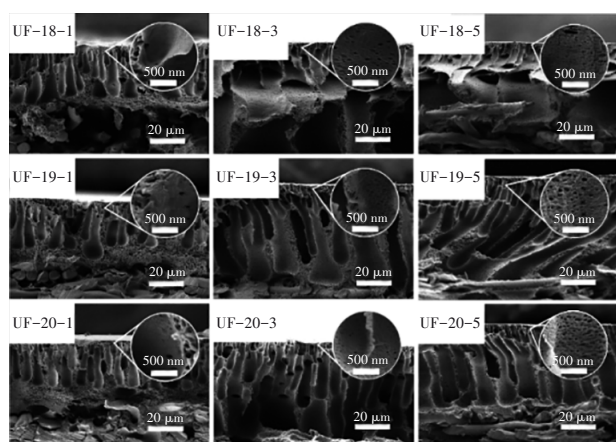
Cl位于200.1 eV处,属于PVC中C—Cl的特征峰;285.0 eV附近的特征峰属于C 1s(包括284.8 eV的C—C和287.0 eV的C—Cl)^[3],这表明纯PVC表面已被PVC材质均匀覆盖。在制膜过程中引入PEG后,超滤膜的XPS图谱中出现了新元素O,这主要来自PEG中的—OH和C—O—C;在C 1s处的特征峰峰形出现变化,除去C—C和C—Cl,在285.4 eV处新出现了属于PEG中C—O—C的特征峰,并且此峰面积随着PEG含量的增加而增加。以上结果表明,PEG已经成功结合于PVC超滤膜上。

2.1.3 微观形貌分析

纯PVC超滤膜和PEG改性超滤膜的表面和断面形貌如图3所示。由图3(a)可知,本研究制备的超滤膜与其他高分子超滤膜一样会形成致密的表皮层,所制超滤膜表面均存在纳米级的孔洞,但是纯PVC超滤膜UF-18-1、UF-19-1和UF-20-1表面的孔洞数量相对较少,并且表现出大小不一的特性;当添加PEG后,超滤膜表面的孔洞数量变多,孔隙大小变得均一,特别是UF-19-3。这可能是PEG的添加促使铸膜液向水中均匀扩散所致。图3(b)显示,所制超滤膜均为非对称结构,且都具有指状孔道,但是纯PVC超滤膜内部的孔隙较少,当添加PEG后,膜内部的微小孔隙增多,这有助于水流的渗透。此外,由于PEG的添加降低了体系的黏度,改变了体系的热力学稳定性,增加了相转化过程中溶剂与非溶剂之间的传质速率,促使孔道变得狭长,但是过少的PVC和过量的PEG添加会使得膜的机械性能下降,导致功能层塌陷(UF-18-3和UF-18-5)^[12],进而增加水流通过的传质阻力。



a. 超滤膜表面



b. 超滤膜断面

图3 超滤膜表面和断面的SEM图像

Fig.3 SEM images of surface and cross section of ultrafiltration membrane

2.1.4 亲水性分析

利用接触角测定仪分析超滤膜表面的亲水性,结果如图4所示。可以看出,PEG的加入使得超滤膜表面的接触角明显下降,直接从 86° 下降至 60° 以下;而且,随着PEG添加量的增加,膜表面的接触角呈进一步下降的趋势,这主要与PEG中的一OH有关。上述结果一方面从侧面印证了PEG已经成功结合于PVC超滤膜中,这与XPS分析结果一致;另一方面表明,PEG的添加量与膜表面亲水性呈正相关关系。

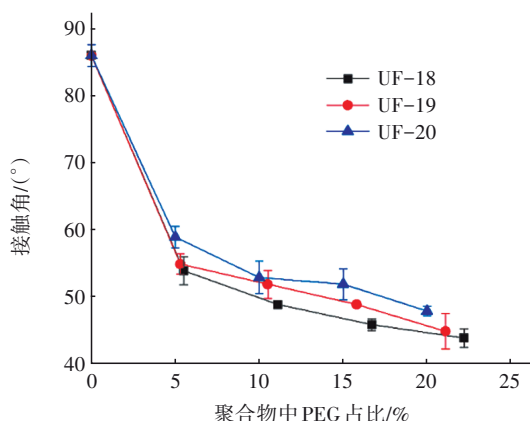


图4 PEG含量对超滤膜亲水性的影响

Fig.4 Effect of PEG content on hydrophilicity of ultrafiltration membrane

2.2 超滤膜性能

2.2.1 PEG含量对膜渗透和截留性能的影响

采用所制备的超滤膜直接处理纯水和BSA溶液,考察PEG含量对超滤膜渗透和截留性能的影响,结果如图5所示。

响,结果如图5所示。

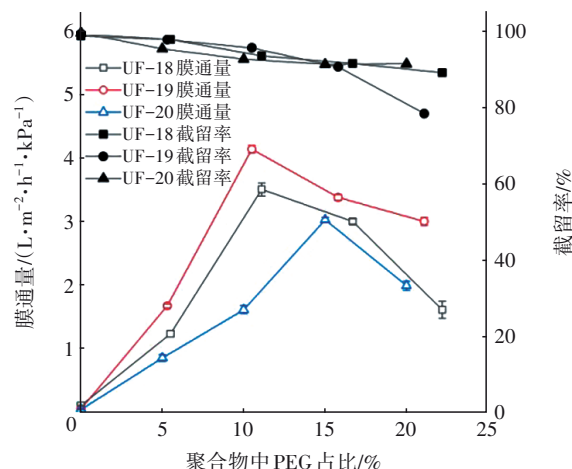


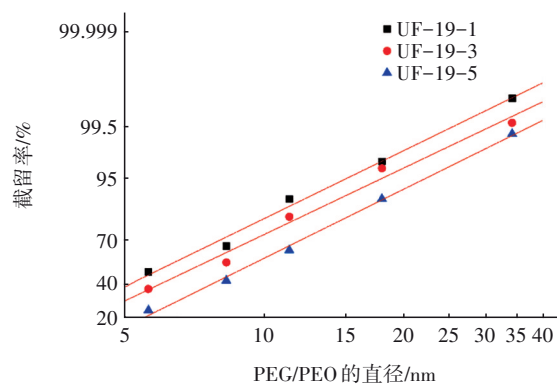
图5 PEG含量对超滤膜性能的影响

Fig.5 Effect of PEG content on properties of ultrafiltration membrane

由图5可知,随着PEG的添加,超滤膜的纯水通量均呈现先增后减的趋势,而超滤膜对BSA的截留率呈现下降的趋势,这与SEM的孔道结构相呼应。当聚合物的质量分数为19%、PVC与PEG的质量比为17:2时(UF-19-3),超滤膜的纯水通量最佳,达到 $4.16 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$,此时超滤膜对BSA的截留率为96%。

2.2.2 膜孔径及分布

以UF-19系列超滤膜为例,利用超滤膜截留不同分子质量的PEG/PEO,研究PEG添加量对超滤膜孔径及分布情况的影响。在log-normal坐标中对PEG/PEO直径和截留率进行线性拟合,结果如图6(a)所示,得到膜的平均有效孔径 μ_p 和几何标准偏差 σ_p 。将 μ_p 和 σ_p 代入膜孔径的概率密度方程,得到超滤膜孔径的分布图,如图6(b)所示。



a. log-normal 概率拟合

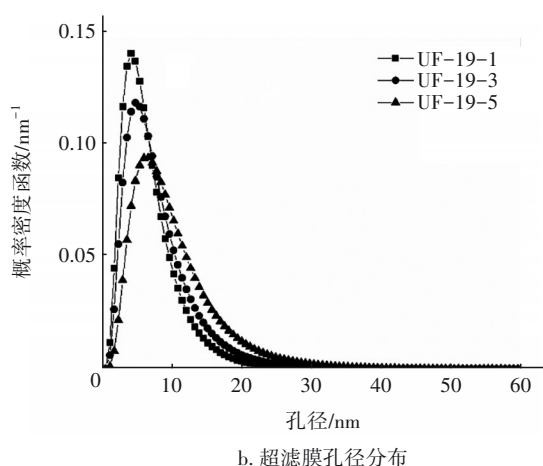


图6 超滤膜的孔径分析

Fig.6 Pore size analysis of ultrafiltration membrane

从图6(b)可以看出,所制超滤膜的孔径均在0~30 nm之间,并且随着PEG的添加,超滤膜的平均孔径呈不断增大的趋势,这可能与PEG占比大于9.5%的部分不能与PVC相容有关,不相容的部分容易在相转化过程中形成孔隙^[13],这同样是2.2.1节中超滤膜对BSA截留率下降的原因。

2.2.3 膜抗污染性能

利用HA溶液对纯PVC超滤膜UF-19-1和性能最佳的超滤膜UF-19-3进行抗污染性能研究,结果如图7所示。

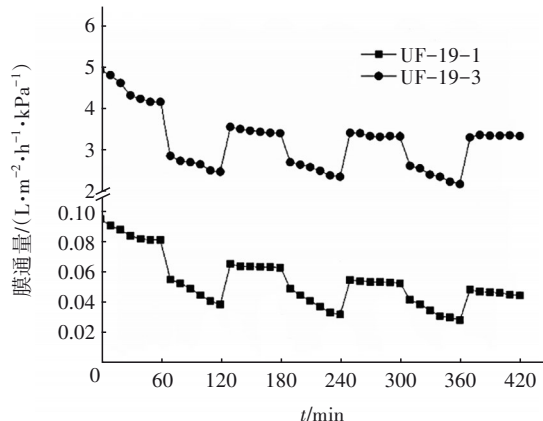


图7 HA对超滤膜渗透通量的影响

Fig.7 Effect of HA on permeation flux of ultrafiltration membrane

从图7可以看出,当HA溶液替代纯水后,超滤膜的渗透通量骤然下降25%以上,这主要是因为HA会吸附在超滤膜表面形成滤饼效应,从而降低超滤膜的渗透通量,部分HA会永久残留在膜表面和内部形成不可逆污染^[14]。UF-19-1处理3次HA

溶液后,通量恢复率为55.1%;UF-19-3处理3次HA溶液后,通量恢复率为80.3%,由此可见,经过PEG改性后的PVC超滤膜,由于膜表面亲水性的增加,对HA溶液的抗污染能力得到明显提升。

2.3 超滤膜应用效果

将所制备的UF-19-3膜片制成卷式膜,并构建中试装置应用于某水厂,配合混凝沉淀传统工艺处理某流域的河水,处理水量为5 m³/h。运行结果显示,在超滤进水浊度为2.12~9.43 NTU、氨氮为0.05~0.09 mg/L、总大肠杆菌数为(1.1~9.2)×10³个/L的条件下,超滤出水浊度为0.04~0.09 NTU、氨氮为0.04~0.08 mg/L、大肠杆菌未检出,这表明超滤膜UF-19-3可以将浊度降至0.1 NTU以下,并可以去除100%的大肠杆菌,但是对氨氮的去除效果并不明显。

3 结论

① PVC和PEG是部分相容体系,适量PEG的添加可使PVC超滤膜表面孔隙变得均一,增加膜表面的亲水性和膜内部的纳米级微孔,同时改变了膜内部指状孔道的结构,有利于水流的渗透;而过少的PVC和过量的PEG会导致功能层塌陷,增加水流传质阻力。

② 当聚合物的质量分数为19%、PVC和PEG的质量比为17:2时,制得的超滤膜UF-19-3的纯水通量可达到4.16 L/(m²·h·kPa),对BSA的截留率为96%;UF-19系列超滤膜的膜孔径大小与PEG添加量呈正相关,孔径在0~30 nm之间;超滤膜UF-19-3具有优异的抗HA污染能力,循环处理HA溶液并用纯水清洗后,膜通量的恢复率为80.3%。

③ 将UF-19-3膜片制成卷式膜后应用于某水厂,可以将出水浊度降至0.1 NTU以下,并可去除100%的大肠杆菌。

参考文献:

- [1] 何柳东,林亚凯,闫博,等. 浸没式PVDF超滤膜在大型再生水厂的中试研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35(1): 73-76.
HE Liudong, LIN Yakai, YAN Bo, et al. Pilot application of submerged PVDF ultrafiltration membrane in reclaimed water plant [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(1): 73-76 (in Chinese).
- [2] 张娟,牛豫海,张自力,等. 超滤膜短流程工艺处理

- 南水北调原水的运行效能[J]. 中国给水排水, 2020, 36(23): 37-41.
- ZHANG Juan, NIU Yuhai, ZHANG Zili, *et al.* Operational efficiency of short-flow ultrafiltration process treating water from South-to-North Water Diversion Project [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(23): 37-41 (in Chinese).
- [3] LI Y, ZHU J, MA Y, *et al.* High transparent Ag NPs/PVC SERS membrane combined with molecular imprinting technology for selective detection of norfloxacin [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108916.
- [4] AHMAD T, LIU X, GURIA C. Preparation of polyvinyl chloride (PVC) membrane blended with acrylamide grafted bentonite for oily water treatment [J]. Chemosphere, 2023, 310: 136840.
- [5] LIN Y C, TSENG H H, WANG D K. Uncovering the effects of PEG porogen molecular weight and concentration on ultrafiltration membrane properties and protein purification performance [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 618: 118729.
- [6] 文欣, 何灿, 海玉琰, 等. PEG对PES/SPSF复合超滤膜分离和抗污染性能的影响[J]. 水处理技术, 2022, 48(5): 104-107, 113.
- WEN Xin, HE Can, HAI Yuyan, *et al.* Effect of PEG on the separation and anti-fouling performance of PES/SPSF composite ultrafiltration membranes [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(5): 104-107, 113 (in Chinese).
- [7] SCHNEIER B. Polymer compatibility [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1973, 17(10): 3175-3185.
- [8] FENG Y, HAN G, CHUNG T S, *et al.* Effects of polyethylene glycol on membrane formation and properties of hydrophilic sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 531: 27-35.
- [9] WEI X Z, GAN Z Q, SHEN Y J, *et al.* Negatively-charged nanofiltration membrane and its hexavalent chromium removal performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 553: 475-483.
- [10] SINGH Y P, SINGH R P. Compatibility studies on solutions of polymer blends by viscometric and ultrasonic techniques [J]. European Polymer Journal, 1983, 19(6): 535-541.
- [11] 李系蕴, 张振家, 乔向利. PVC/PES相容性及对共混超滤膜性能的影响[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(7): 28-31.
- LI Xiyun, ZHANG Zhenjia, QIAO Xiangli. Effect of compatibility of PVC/PES on the performance of blended ultrafiltration membranes [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(7): 28-31 (in Chinese).
- [12] CHU Z, CHEN K, XIAO C, *et al.* Performance improvement of polyethersulfone ultrafiltration membrane containing variform inorganic nano-additives [J]. Polymer, 2020, 188: 122160.
- [13] KIM J H, KIM C K. Ultrafiltration membranes prepared from blends of polyethersulfone and poly(1-vinylpyrrolidone-co-styrene) copolymers [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 262(1/2): 60-68.
- [14] 于海宽, 李星, 周志伟, 等. 大型超滤水厂预处理流程的除污效能及膜污染特性[J]. 中国给水排水, 2023, 39(13): 54-59.
- YU Haikuan, LI Xing, ZHOU Zhiwei, *et al.* Pollutants removal efficiency of pretreatment process and its membrane fouling behaviors in a large-scale ultrafiltration water treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(13): 54-59 (in Chinese).

作者简介: 徐旭峰(1992-), 男, 浙江杭州人, 博士, 助理研究员, 主要从事生活污水处理、矿井水处理, 以及超滤膜、纳滤膜和反渗透膜制备技术研究工作。

E-mail: hzxuxufeng@163.com

收稿日期: 2023-04-18

修回日期: 2023-08-17

(编辑: 刘贵春)