聚砜种类对超滤膜结构和性能的影响

李亚飞[1],曹景阳[2],孙小杰[1],江 猛[1],马 宁[1],葛喜慧[1]

(1.北京低碳清洁能源研究院,北京 102211;2.北京化工大学化学工程学院,北京 100029)

摘 要:选用3种聚砜(PSF)为成膜聚合物材料,以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,用非溶剂诱导相分离法(NIPS)制备超滤膜,测定PSF分子量、分子量分布及铸膜液黏度,系统研究PSF的分子量和分子量分布对膜的形貌结构、孔隙率、纯水通量截留分子量(MWCO)及拉伸性能的影响。结果表明:铸膜液中PSF的质量分数为18.5%、所用PSF分子量由83.0 kg/mol(PSF-A)增至90.5 kg/mol(PSF-B)时,膜的孔隙率略降低,所制超滤膜的纯水通量由288 L/(m^2·h)增至368 L/(m^2·h),MWCO由89 200 Da增至93 200 Da。使用与PSF-B分子量相近但分子量分布较宽的PSF-C时,所制超滤膜MWCO进一步升高至97 300 Da。随着PSF分子量的增加,PSF超滤膜的拉伸强度由9.22 MPa逐渐增至9.66 MPa。

关键词:超滤膜;聚砜;分子量;分子量分布

中图分类号:TQ028.8 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-3360(2026)08-0012-05

DOI:10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.08.003

Effect of Polysulfone Types on Structure and Performance of Ultrafiltration Membranes

LI Yafei[1], CAO Jingyang[2], SUN Xiaojie[1], JIANG Meng[1], MA Ning[1], GE Xihui[1]

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China; 2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Three types of polysulfone (PSF) were selected as the membrane-forming polymer materials, with N, N-dimethylformamide (DMF) as the solvent, and ultrafiltration membranes were prepared via the non-solvent induced phase separation (NIPS) method. The molecular weight and molecular weight distribution of PSF, as well as the viscosity of the casting solution, were measured. The effects of the molecular weight and molecular weight distribution of PSF on the membrane morphology, porosity, pure water flux, molecular weight cutoff (MWCO), and tensile properties were systematically investigated. The results showed that when the mass fraction of PSF in the casting solution was 18.5% and the molecular weight of PSF increased from 83.0 kg/mol (PSF-A) to 90.5 kg/mol (PSF-B), the porosity of the membranes slightly decreased, the pure water flux of the prepared ultrafiltration membranes increased from 288 L/(m^2·h) to 368 L/(m^2·h), and the MWCO increased from 89 200 Da to 93 200 Da. When PSF-C with a molecular weight similar to that of PSF-B but a broader molecular weight distribution was used, the MWCO of the prepared ultrafiltration membrane further increased to 97 300 Da. With increasing molecular weight of PSF, the tensile strength of the PSF ultrafiltration membranes gradually increases from 9.22 MPa to 9.66 MPa.

Keywords: Ultrafiltration membrane; PSF; Molecular weight; Molecular weight distribution

超滤是一种重要的膜分离技术,在水处理和净化过程中具有广泛的应用[1-3]。制备超滤膜通常采用非溶剂诱导相分离(NIPS)工艺,在NIPS过程中,铸膜液组成(如聚合物浓度、聚合物分子量、添加剂、溶剂等)[4-7]、凝胶浴组成[8]以及温湿度环境条件[9]均会对超滤膜的结构和性能产生不同程度的影响。国内外关于聚合物分子量对膜的

收稿日期Submitted date 2025-08-13;修回日期Revised date 2025-09-11;录用日期Accepted date 2025-10-15

基金项目:北京低碳清洁能源研究院科技创新项目(S930024007)

联系人,yafei.li.g@chnenergy.com.cn

引用本文:李亚飞,曹景阳,孙小杰,等.聚砜种类对超滤膜结构和性能的影响[J].塑料科技,2026,54(8):12-16.

Citation: LI Y F, CAO J Y, SUN X J, et al. Effect of polysulfone types on structure and performance of ultrafiltration membranes[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(8): 12-16.

结构和性能影响的报道很多，但得到的结论不完全一致。彭琬馨等[10]认为，铸膜液中聚合物分子量和浓度会显著影响相分离的动力学能垒。聚合物分子量和浓度越高，铸膜液黏度越大，溶剂与非溶剂的交换速率越低，进而抑制相分离的进程。MIYANO等[11]研究表明，聚醚砜(PES)分子量大小显著影响超滤膜孔径，随着PES分子量的增大，超滤膜的膜孔径增大。刘忠英等[12]研究表明，随着PES分子量的增大，超滤膜通量增加，截留率减小，膜抗压强度增加。与此相反，王春奇等[13]研究表明，随着聚丙烯腈分子量的增大，膜的纯水通量减小，对水包油乳液的截留率增大。

聚砜(PSF)是一种制备超滤膜的优异高分子材料[14-17]，具有良好的耐酸碱性能、热稳定性、力学性能和成膜性能。商业膜级PSF的典型制造商包括巴斯夫、索尔维等企业[14,18]。近年来，国家高度重视PSF材料的攻关，多家国内企业陆续开发膜级PSF。聚合物分子量会影响超滤膜性能的均一稳定，进而影响膜的选择性与渗透性[5,8,19]。但目前缺少与国外PSF的比对研究，特别是PSF分子量及其分布对超滤膜结构和性能影响的报道。

本研究选用3种PSF作为成膜聚合物材料，以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂，采用NIPS法制备超滤膜，测定PSF的分子量、分子量分布及铸膜液黏度，研究PSF的分子量和分子量分布对膜形貌结构、孔隙率、纯水通量、截留分子量(MWCO)以及拉伸性能的影响，以期为后续PSF超滤膜产品的开发及应用提供依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PSF-A，E6010P，德国巴斯夫公司；PSF-B，F3050M，优巨新材料有限公司；PSF-C，Hifone S6000GM，安徽摩纳珀里科技有限公司；DMF，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；聚乙二醇(PEG)，分子量20 000、35 000、70 000、100 000 g/mol，分析纯，北京伊诺凯科技有限公司；去离子水，实验室自制。

1.2 仪器与设备

鼓风烘箱，XU112，法国FRANCE ETUVES公司；水浴锅，CTS-102，优莱博技术(北京)有限公司；线棒，OSP-150，佛山市慧炬智能科技有限公司；旋转黏度计，VISCOQC 300，奥地利安东帕有限公司；万能力学试验机，5965，美国INSTRON公司；总有机碳分析仪，Vario TOC select，德国Elementar公司；扫描电子显微镜(SEM)，Nova NanoSEM 450，美国FEI公司；凝胶渗透色谱仪(GPC)，PL GPC-220，美国安捷伦公司；平板膜过滤装置，FlowMem-0025，厦门安力克膜科技有限公司。

1.3 样品制备

表1为铸膜液的配比。在80 ℃下，取适量PSF粉末，干燥24 h，将不同牌号的PSF与DMF混合，加入三口烧瓶中，在60 ℃下机械搅拌溶解16 h，形成均相铸膜液。将制好的铸膜液在25 ℃水浴中静置脱泡24 h。

在25 ℃、相对湿度50%~60%条件下，将静置脱泡的铸膜液倒在玻璃板上，用线棒刮成平板状，预蒸发30 s后浸入15 ℃水浴中，取出固化后的初生膜，置于去离子水中浸泡24 h，待用。铸膜液依次命名为M1、M2和M3，超滤膜和对应铸膜液的命名一致。

1.4 性能测试与表征

凝胶渗透色谱(GPC)：将PSF用DMF溶解，配制2 g/L溶液，进样量20 μL，采集时间40 min，采用聚苯乙烯作为标准样品，计算重均分子量、数均分子量及分子量分布指数。

表1 铸膜液的配比

Tab.1 Proportion of casting solutions 单位：%

编号	w_{PSF-A}	w_{PSF-B}	w_{PSF-C}	w_{DMF}
M1	18.5	0	0	81.5
M2	0	18.5	0	81.5
M3	0	0	18.5	81.5

铸膜液黏度测试：剪切速率10~132 s^{-1}，测试温度25 ℃。

SEM分析：超滤膜样品在40 ℃烘干，喷金，观测表面形貌；将膜样品裁成约2 mm宽的样条，液氮脆断，喷金，观察其断面结构。

孔隙率测试：用滤纸擦干超滤膜表面水分，称其湿重，在80 ℃下干燥24 h，称其干重。每个样品平行测量3次，取平均值。超滤膜孔隙率(ε)的计算公式为：

$$\varepsilon=\frac{(m_1-m_2)/\rho_w}{(m_1-m_2)/\rho_w+m_2/\rho_p} \quad (1)$$

式(1)中：m_1为湿膜质量，g；m_2为干膜质量，g；ρ_w为水在测试温度下的密度，取0.998 g/cm^3；ρ_p为PSF的密度，取1.240 g/cm^3。

力学性能：拉伸强度按照GB/T 1040.2—2022进行测试，拉伸速率为8.333×10^{-5} m/s。

纯水通量和截留性能测试：采用错流过滤方式，先将装好的膜片在0.2 MPa下用去离子水预压30 min，降压至0.1 MPa，稳定运行60 min。纯水通量(J_w)的计算公式为：

$$J_w=\frac{L}{At} \quad (2)$$

式(2)中：J_w为纯水通量，L/(m^2·h)；t为时间，h；L为t时间内透过膜的纯水体积，L；A为有效膜面积，m^2。

测定超滤膜的MWCO，评判其截留性能，定义90%截留率所对应的溶质分子量为膜的MWCO。选用分子量分别为20 000、35 000、70 000、100 000 Da的PEG作为溶质，配制成约0.2 g/L的水溶液作为原料液，在0.1 MPa下进行超滤膜过滤实验，测定渗透液和原料液中溶质的浓度。超滤膜对PEG的截留率(R)的计算公式为：

$$R=\frac{c_f-c_p}{c_f}\times 100\% \quad (3)$$

式(3)中：c_f和c_p分别为原料液和渗透液中溶质的质量浓度，通过溶液中总有机碳含量反映。

2 结果与讨论

2.1 PSF分子量、分子量分布指数及其对铸膜液黏度的影响

聚合物的分子量及其分布是聚合物链结构的基本特性，对材料的力学性能、耐热性及所制膜的结构和性能[5,20-21]产生影响。表2为3种PSF的分子量和分子量分布。从表2中可以看出，PSF-B和PSF-C重均分子量基本相同，均高于PSF-A，PSF-B的分子量分布最窄。

表2 3种PSF分子量和分子量分布

Tab.2 Molecular weight and molecular weight distribution of three types of PSF

试样	重均分子量/(kg·mol^{-1})	数均分子量/(kg·mol^{-1})	分子量分布指数
PSF-A	83.0	51.6	1.61
PSF-B	90.5	56.7	1.60
PSF-C	90.9	55.2	1.65

表观黏度是铸膜液的一个重要参数[19,22]，会显著影响制膜过程中溶剂/非溶剂交换、相分离速度和凝胶化动力学[5]。图1为3种PSF铸膜液的黏度与剪切速率的关系。从图1可以看出，铸膜液的初始黏度随着PSF分子量的增加而升高。这可能是由于高分子量聚合物的分子链较长，更容易形成紧密缠结，使链间摩擦增大，从而显著影响其流动性[23]。剪切速率低于60 s^{-1}时，铸膜液呈现出剪切稀化现象，而当剪切速率超过60 s^{-1}时，黏度保持相对恒定，接近牛顿流体的特性。此外，同等重均分子量下，分子量分布较宽的聚合物溶液(M3)比分子量分布窄的聚合物溶液(M2)在低剪切速率下具有更高的黏度，其剪切变稀行为也更明显。原因在于分子量分布较宽的聚合物分子链长度差异较大，存在较多的高分子量组分，高分子量组分不仅增加了分子链之间的缠结点，还使分子链在流动过程中更难以解缠结，从而导致黏度增加[24]。

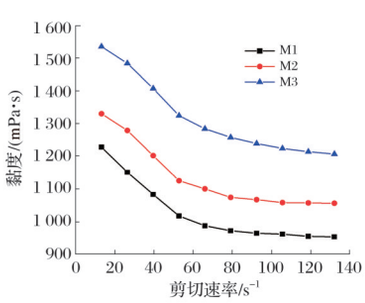


图1 3种PSF铸膜液的黏度与剪切速率的关系

Fig.1 Relationship between viscosity and shear rate of three PSF casting solutions

2.2 超滤膜的孔结构

图2分别为超滤膜M1、M2和M3的SEM照片。从图2可以看出，所获得的超滤膜为非对称结构，具有较薄的致密皮层和海绵状多孔亚层。凝胶过程对NIPS超滤膜的结构和性能具有决定性影响[25]。铸膜液涂敷成膜后被浸入凝固浴中时，由于溶剂(DMF)扩散速率大于水扩散进入铸膜液的速率，溶剂会在铸膜液-凝固浴界面处迅速脱除，导致聚合物凝胶化沉淀，在界面生成致密皮层，同时致密皮层下继续发生相分离[26]。上表面为疏松多孔的结构，表面孔的数量和大小随着PSF分子量的增大而增大，使用PSF-C所制超滤膜M3的孔最为明显。超滤膜结构是铸膜液体系热力学因素和动力学因素共同作用的结果[10]。其中，聚合物分子量对体系的凝胶速率具有较大的影响。一方面，体系的热力学稳定性随着PSF分子量的增大逐渐变差。热力学稳定性差的铸膜液具有更快的凝胶速率，更易发生相分离，表面形成微孔数量增多[27]。但另一方面，PSF分子量越高，铸膜液黏度越大，会阻碍相分离过程中溶剂与非溶剂的相互扩散，使相分离变慢，不利于后续较大膜孔的形成。本研究中，所形成的海绵状多孔亚层能够赋予膜优异的力学性能。

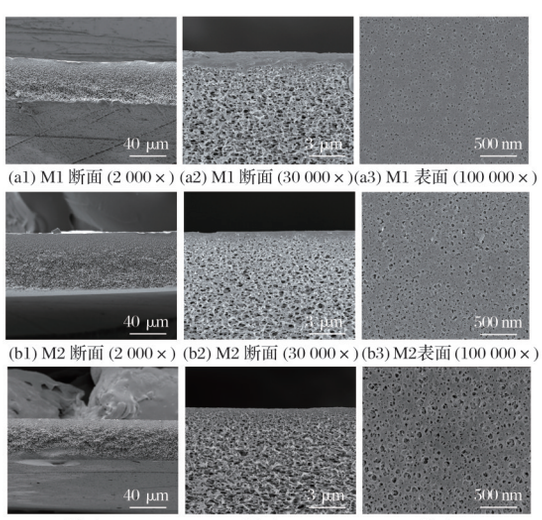


图2 超滤膜M1、M2和M3的SEM照片

Fig.2 SEM images of ultrafiltration membranes M1, M2 and M3

图3为超滤膜M1、M2和M3的孔隙率。从图3可以看出，随着PSF分子量的增加，超滤膜的孔隙率从60.1%降低至57.8%。原因在于分子量高的PSF铸膜液黏度增加，在成膜过程中溶剂与非溶剂的交换速率降低，抑制了相分离发展，导致亚层孔隙率降低[22]。从图2和图3可以看出，超滤膜M3呈现表层孔径增大、整体孔隙率降低的结构。

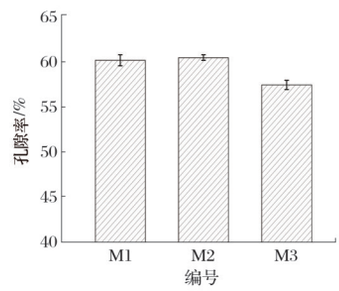


图3 超滤膜M1、M2和M3的孔隙率

Fig.3 Porosity of ultrafiltration membranes M1, M2 and M3

2.3 超滤膜的力学性能

图4为超滤膜M1、M2和M3的力学性能。从图4可以看出，随着PSF分子量的增加，超滤膜的拉伸强度及断裂伸长率均呈升高趋势，分别由9.22 MPa、27.8%增至9.66 MPa、31.5%。这归因于超滤膜M3中高分子量PSF链缠结增强及其较低的孔隙率。本研究所制超滤膜展现出较高的拉伸强度，优于文献报道的NIPS法PSF中空纤维膜(4.90~6.60 MPa)和扩散诱导相分离(DIPS)制备的PSF膜(5.50 MPa)[28-29]。文献[28-29]中PSF膜呈现指状孔结构，孔隙率69.0%~79.0%，推测良好的基质连续形态和较低的孔隙率是膜拉伸强度提升的关键因素。

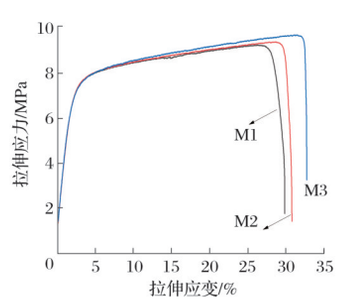
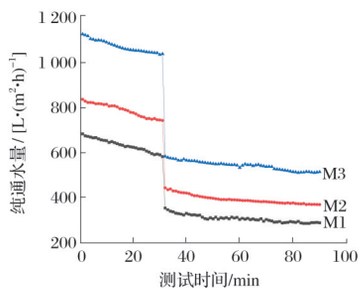


图4 超滤膜M1、M2和M3的力学性能

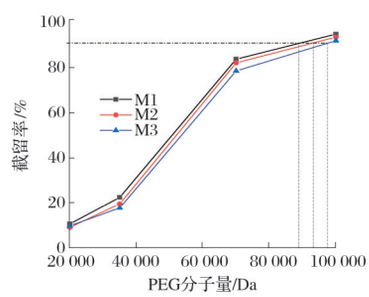
Fig.4 Mechanical properties of ultrafiltration membranes M1, M2 and M3

2.4 超滤膜的分离性能

图5为超滤膜M1、M2和M3的纯水通量和截留率。从图5a可以看出，超滤膜M3的纯水通量为508 L/(m²·h)，远大于超滤膜M1的288 L/(m²·h)。从图5b可以看出，与超滤膜M1相比，超滤膜M3对PEG的截留率较低。上述结果显示，在PSF浓度相同时，随着PSF分子量的增大，所制得的超滤膜纯水通量增大，截留率减小。超滤膜M3呈现表层孔径大、整体孔隙率低的结构特征，表明膜分离性能主要是由表层孔径而非整体孔隙率所主导，与JUNG等[30]研究相符。在PSF重均分子量接近时，随着分子量分布的增加，所制超滤膜的MWCO从93 200 Da升高至97 300 Da。前文SEM结果显示，超滤膜M2表面孔径小于超滤膜M3，分离性能规律与SEM结果相符。



(a) 纯水通量



(b) 截留率

图5 超滤膜M1、M2和M3的纯水通量和截留率

Fig.5 Pure water flux and rejection rate of ultrafiltration membranes M1, M2 and M3

3 结论

随着PSF分子量的增加，铸膜液的初始黏度相应增大；在相同重均分子量下，分子量分布较宽的PSF铸膜液在低剪切速率下表现出更高的黏度，且剪切变稀行为更为显著。由3种不同分子量PSF制备的超滤膜均呈现海绵状结构形态。随着分子量增加，膜孔隙率由60.1%降至57.8%，拉伸强度则由9.22 MPa略升至9.66 MPa。在分离性能方面，采用较高分子量PSF制备的超滤膜表现出更高的纯水通量和较低的截留率，而分子量分布较宽的PSF所制超滤膜的纯水通量和截留分子量均进一步增加。综合比较，选用分子量适中且分布较窄的PSF-B时，所制超滤膜的综合性能最优，其纯水通量达368 L/(m²·h)，截留分子量为93 200 Da。

参考文献

[1] 万子珩, 余冲, 彭燕勐, 等. 聚砜/聚丙烯腈共混超滤膜的制备及其水解改性研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(9): 22-26.

[2] 吴军霞. 工业废水处理中膜分离技术的研究现状[J]. 石油化工应用, 2023, 42(10): 1-4.

[3] DENG J, GONG Y X, JIN Y, et al. Additive manufacturing of ultrafiltration membranes from block copolymer nanowires[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 368: 132980.

[4] 杨泉, 赵宝宝, 王震, 等. 聚合物含量对氯化聚氯乙烯平板超滤膜结

构和性能的影响[J]. 塑料工业, 2022, 50(7): 125-131.

[5] ZHOU C, HOU Z C, LU X F, et al. Effect of polyethersulfone molecular weight on structure and performance of ultrafiltration membranes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49 (20): 9988-9997.

[6] 兴亚楠, 谭志勇. 聚醚砜/聚乙烯亚胺/纳米二氧化钛复合膜的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2025, 53(7): 30-34.

[7] MO M F, LIN Y L, LIN D N, et al. Regulating the morphological structure of cellulose acetate ultrafiltration membrane by adjusting the ratio of N, N-dimethylacetamide: N-methyl pyrrolidone in co-solvent to enhance separation and anti-fouling performance[J]. Desalination, 2025, 615: 119295.

[8] BASKO A, LEBEDEVA T, YUROV M, et al. Mechanism of PVDF membrane formation by NIPS revisited: Effect of precipitation bath nature and polymer-solvent affinity[J]. Polymers, 2023, 15(21): 4307.

[9] WU H H, ZHAO H Y, LIN Y K, et al. Fabrication of polysulfone membrane with sponge-like structure by using different non-woven fabrics[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297: 121553.

[10] 彭琬馨, 张道鑫, 杨锋, 等. 基于非溶剂诱导相分离原理制备聚合物微孔膜的研究进展[J]. 高分子通报, 2025, 38(4): 525-534.

[11] MIYANO T, MATSUURA T, SOURIRAJAN S. Effect of polymer molecular weight, solvent and casting solution composition on the pore size and the pore size distribution of polyethersulfone (victrex) membrane[J]. Chemical Engineering Communications, 1990, 95(1): 11-26.

[12] 刘忠英, 侯铮迟, 陆晓峰, 等. 不同分子量聚醚砜超滤膜性能的研究(II)有否无纺布支撑的影响[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(6): 13-18.

[13] 王春奇, 张雷, 黄炎培, 等. 分子量对聚丙烯腈超滤膜的性能影响[J]. 中国塑料, 2024, 38(10): 1-4.

[14] 黄文刚, 王贤文, 谭麟, 等. 聚砜超滤膜改性研究进展简述[J]. 广东化工, 2025, 52(9): 71-73.

[15] 谢爽. 聚砜膜材料研究进展[J]. 中国塑料, 2025, 39(8): 124-130.

[16] MATVEEV D, RAEVA A, BORISOV I, et al. Effect of molecular weight and chemical structure of terminal groups on the properties of porous hollow fiber polysulfone membranes[J]. Membranes, 2023, 13 (4): 412.

[17] BURTS K, PLISKO T, MAKARAVA M, et al. The effect of PEG-content and molecular weight of PEG-PPG-PEG block copolymers on the structure and performance of polyphenylsulfone ultra- and nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 704: 122869.

[18] 闻满瑛, 虞鑫海. 聚砜树脂及其应用进展[J]. 合成技术及应用, 2025, 40(3): 31-36.

[19] 李良, 侯铮迟, 陆晓峰, 等. 不同分子量聚醚砜超滤膜性能的研究(I)不同添加剂的影响[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(6): 6-12.

[20] LONG C J, DONG Z, LIU X Q, et al. Simultaneous enhancement in processability and mechanical properties of polyethylenes via tuning the molecular weight distribution from unimodal to bimodal shape[J]. Polymer, 2022, 258: 125287.

[21] HOŁDA A K, DE ROECK M, HENDRIX K, et al. The influence of polymer purity and molecular weight on the synthesis of integrally skinned polysulfone membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 446: 113-120.

[22] 沈建平, 吴起影, 郎万中, 等. PEG分子量对PVB超滤膜结构和性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(5): 48-53.

[23] 陈浩, 吴雨晨, 朱良宇, 等. 基于线形聚丙烯酰胺聚合物溶液流变学行为的影响因素[J]. 功能高分子学报, 2024, 37(4): 304-311.

[24] SIFRI R J, PADILLA-VÉLEZ O, COATES G W, et al. Controlling the shape of molecular weight distributions in coordination polymerization and its impact on physical properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(3): 1443-1448.

[25] XIAO M H, WANG X Y, KIM S, et al. Nanobubbles as pore-forming agents in non-solvent induced phase separation of polysulfone ultrafiltration membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 521: 166802.

[26] 安亚欣, 张奇峰, 张所波. 聚乙二醇添加剂对聚砜超滤膜结构和性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(5): 64-70.

[27] 刘强, 孟范平, 姚瑞华, 等. 添加剂聚乙二醇对壳聚糖超滤膜结构和性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(1): 24-29.

[28] LIU M, ZHAO L B, YU L Y, et al. Structure and properties of PSF hollow fiber membranes with different molecular weight hyperbranched polyester using pentaerythritol as core[J]. Polymers, 2020, 12(2): 383.

[29] LAVANYA C, GEETHA BALAKRISHNA R. Naturally derived polysaccharides-modified PSF membranes: A potency in enriching the antifouling nature of membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115887.

[30] JUNG J T, KIM J F, WANG H H, et al. Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS)[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 250-263.