



用于高性能耐用反渗透膜的

巴斯夫Ultrason® S聚砜 (PSU)

工艺指南



目录

用于反渗透膜的ULTRASON® S	04
反渗透膜技术	05
高性能超薄复合（TFC）反渗透膜的设计与选材	06
原材料性能及铸膜参数对PSU支撑层的影响	08
Ultrason® S 材料性能	09
PSU 铸膜液制备	11
PSU支撑膜关键铸膜参数对反渗透膜性能的影响	12
反渗透膜制备过程中的问题及处理方法	16

用于反渗透膜的Ultrason® S

Ultrason® S (PSU: 聚砜) 是巴斯夫芳香族聚砜产品之一。此种高纯度材料已被确立为在纳滤和反渗透 (NF/RO) 膜中生产均质，耐用型多孔支撑基膜的全球标杆，同时还可以通过减少停机清洗时间，保持稳定和高效的生产（图1）。Ultrason® S还可制成平板或中空纤维结构的超滤和微滤 (UF/MF) 膜，用于气体分离，食品饮料以及水处理。

Ultrason® S优势：

- 低环状低聚物含量和污染水平
- 适用于生产NF/RO支撑膜的溶液粘度范围，高分子量，窄分子量分布
- 在低压或高压下对分离层 (聚酰胺) 和支撑层 (聚酯) 具有很强的附着力

成功的关键因素：

- **PSU材料选择：**纯度，溶液粘度，分子量和分子量分布，低聚物含量
- **铸膜液的分步制备：**干燥，配制，混合
- **铸膜参数控制：**铸膜厚度，铸膜速度，凝固浴温度，环境温度和湿度，凝固浴残留溶剂



图 1: Ultrason® S 6010

各类科学期刊和专利文献已对界面聚合法制备聚酰胺薄膜进行了广泛讨论。无纺布背衬通常采购自专业的外部供应商。然而，高质量PSU材料的选择和在无纺布基材上连续制备PSU薄膜的铸膜技术尚未得到系统性评估。本指南将概述如何在连续生产中采用巴斯夫PSU Ultrason® S制造高质量反渗透膜。



Ultrason® S 反渗透膜技术

反渗透膜技术利用大于进水方向渗透压的压力进行除盐。该技术是最常用和经济的分离技术，广泛应用于各种领域。其中包括：

- 自来水和苦咸水净化
- 海水淡化
- 化学加工
- 食品饮料过滤
- 废水处理

如表1所示，极低（低于50毫克/升）至极高盐度（高于55000毫克/升）的进料溶液可采用反渗透膜进行处理。

迄今为止，超薄复合(TFC)反渗透膜因其较高的水通量和截留率以及较好的耐化学性而被广泛应用，并且比醋酸纤维素(CA)反渗透膜更受欢迎。由于进水性质的变化，反渗透膜元件不仅要承受很高的工作压力，还要承受严苛的化学条件，例如需承受pH 2-11的大范围酸碱值，包括在pH 1和pH 13下的间歇清洗。

膜材料选择，膜结构和膜组件设计对高性能反渗透系统至关重要，有助于提高净速率，降低能耗，污染，并延长薄膜使用寿命。

盐度范围	给水类型	典型反渗透操作压力(巴)
极低 ≤ 50 毫克/升	高纯水 (HPW) 超纯水 (UPW)	2-3
低盐度 50-500 毫克/升	自来水/家用	2-4
中盐度 500-15,000 毫克/升	地下水 苦咸水 废水/三级污水	10-20
高盐度 35,000 毫克/升	海水	≥ 50

表 1：各种给水类型的反渗透操作压力

Ultrason® S

高性能超薄复合 (TFC) 反渗透膜的设计与选材

如图2所示，TFC反渗透膜一般由三层薄膜结构组成。这些薄膜可以单独定制和优化，以达到目标性能：

- 界面聚合法制备的致密聚酰胺选择性表层
- PSU材料制成的多孔基膜层
- 通常由聚酯制成的背衬层

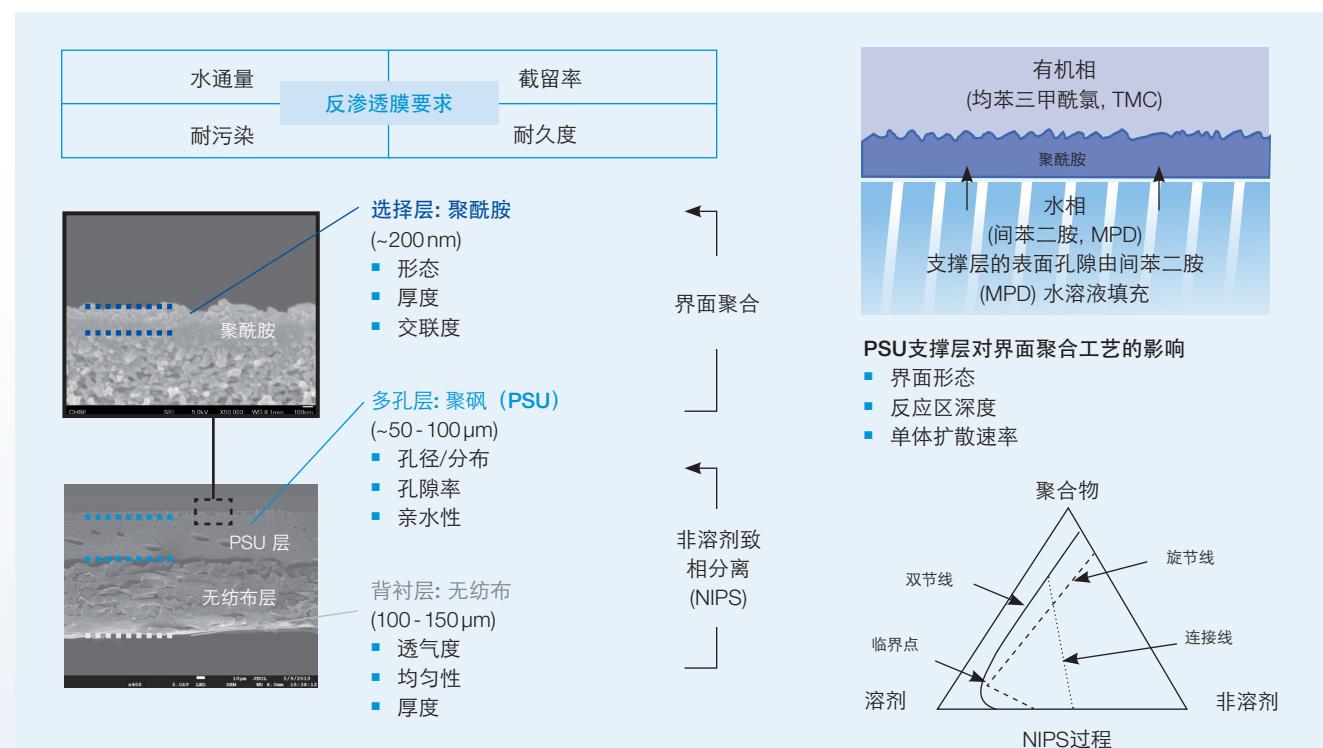


图 2: 超薄复合 (TFC) 反渗透膜示意图

界面聚合法制备的聚酰胺薄膜是控制反渗透性能的主要功能层（包括水通量和除盐率）。就性能而言，通常选择表面更加亲水，光滑的聚酰胺薄膜，以减少结垢，降低清洁频率。

PSU制成的下层支撑膜是一个关键部件，其形态和表面化学性质对聚酰胺薄膜形成起着重要作用。此外，虽然PSU薄膜可为反渗透膜提供良好的机械支撑，以抵抗压力，但它不应对水在反渗透膜上的传输产生额外阻力。

最后，背衬层的结构均质性对形成无缺陷反渗透膜至关重要。稳定，优质且结构变化小的背衬层非常重要，尤其是对于海水淡化等高压应用而言。若背衬层的质量不一致，不仅会导致聚酰胺和PSU薄膜出现性能波动，而且会降低反渗透膜的耐久度和使用寿命。

Ultrason® S

原材料性能及铸膜参数对PSU支撑层的影响

多孔PSU支撑层通常采用非溶剂致相分离（NIPS）工艺制成。其性能主要取决于原材料性能，配方和铸膜参数，如表面孔径，孔径分布，孔隙度和亲水性。图3描述了影响PSU支撑层性能的主要参数。

在聚酰胺薄膜的界面聚合过程中，PSU支撑层的表面孔隙由间苯二胺（MPD）水溶液填充，并覆盖均苯三甲酰氯（TMC）有机溶剂（图2）。水溶液和有机溶液界面发生反应，并形成聚酰胺。

因此，需要精确调控PSU支撑层的性能和结构，以优化界面形态，反应区深度和单体扩散率。



图 3：原材料特性及工艺参数对PSU支撑层性能的影响

Ultrason® S 材料性能

物理性能

Ultrason® S 6010为透明圆形颗粒，颜色极浅，纯度高。此种高纯度材料有助于降低反渗透膜生产过程中过滤器清洗频率和停机时间，从而可为反渗透膜制造商带来更高产量。

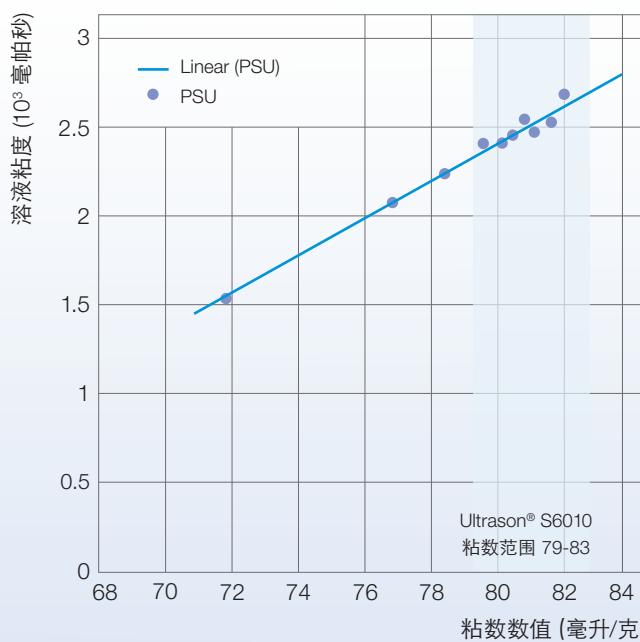


图 4: Ultrason® S 6010粘数 (VN) 与溶液粘度的相关性

溶液粘度

如图4所示，Ultrason® S 6010（粘数范围：79至83 毫升/克）对应约2500毫帕秒的溶液粘度（在40°C下用25 wt% PSU在二甲基乙酰胺/DMAc溶剂中进行测试）。

分子量分布

高分子量PSU具备出色的机械抗压强度，因此更加适用于制造反渗透支撑层。PSU材料的窄分子量分布对于确保支撑层更均匀的孔径和孔隙度也很重要，从而有助于形成均质且无缺陷的聚酰胺层。Ultrason® S的分子量和分子量分布约为62000 Da，分散度为4.3（图5）。

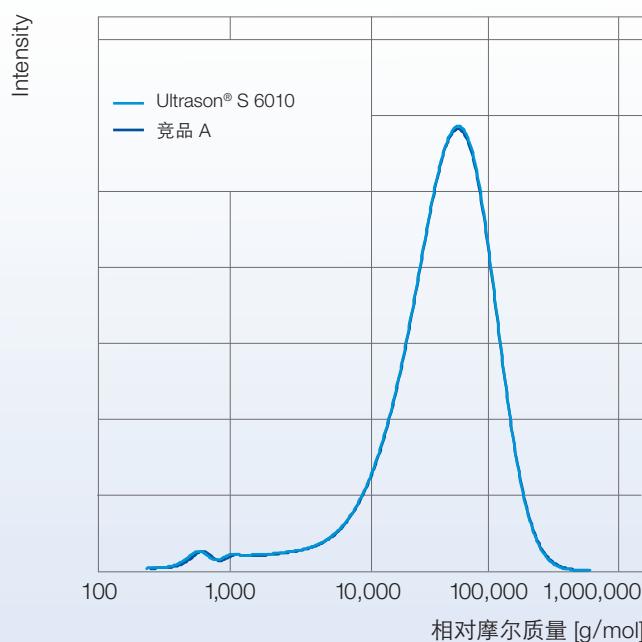


图 5: PSU材料竞品A和Ultrason® S 6010的分子量和分子量分布

PSU 材料	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	分散率度 (Mw/Mn)
Ultrason® S 6010	14,400	62,000	4.3
竞品 A	14,700	62,500	4.3



低聚物含量和PSU溶液的稳定性

Ultrason® S 6010 经过优化，具有较低的环状低聚物含量。环状低聚物在纺丝/铸膜溶液中表现出强烈的结晶倾向，会对薄膜制造过程和性能造成不利影响。因此，降低环状低聚物含量有助于提高以下性能：

- 铸膜溶液的稳定性（中断后可以重新开始生产）
- 薄膜制造过程的稳定性（过程中断较少，过滤器和管道清洁频率较低）
- 减少薄膜表面缺陷形成

聚合物溶液在贮存过程中的稳定性受低聚物含量影响。图6a所示为以二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂，25wt% PSU聚合物溶液在80°C下储存5天之后的浊度。竞品A制成的PSU溶液浊度在一周后显著增加，而Ultrason® S 6010溶液则基本清澈。如表2所示，相较于Ultrason® S 6010，竞品A溶液在储存7天后浊度值要高得多。

PSU 来源	浊度 [NTU]	
	第0天	第7天
Ultrason® S 6010	14	49
竞品 A	10	233

表 2: Ultrason® S 6010 和竞品 A 制成的 PSU 铸膜液的稳定性 (将 25wt% PSU 聚合物溶解于二甲基甲酰胺 (DMF) 进行测试; 储存条件: 80 °C 下储存 7 天)

过滤高浊度乳白色竞品A溶液时，发现大量凝聚尺寸达100 μm的透明晶体，表明低聚物含量较高（图6b）。分析表明，这些晶体主要由聚砜 (PSU) 的环状二聚体组成。若PSU溶液存在高含量未溶解晶体（竞品A），可能会降低薄膜制造的稳定性，导致PSU层出现潜在缺陷，并提高管道系统和过滤器的清洁频率。

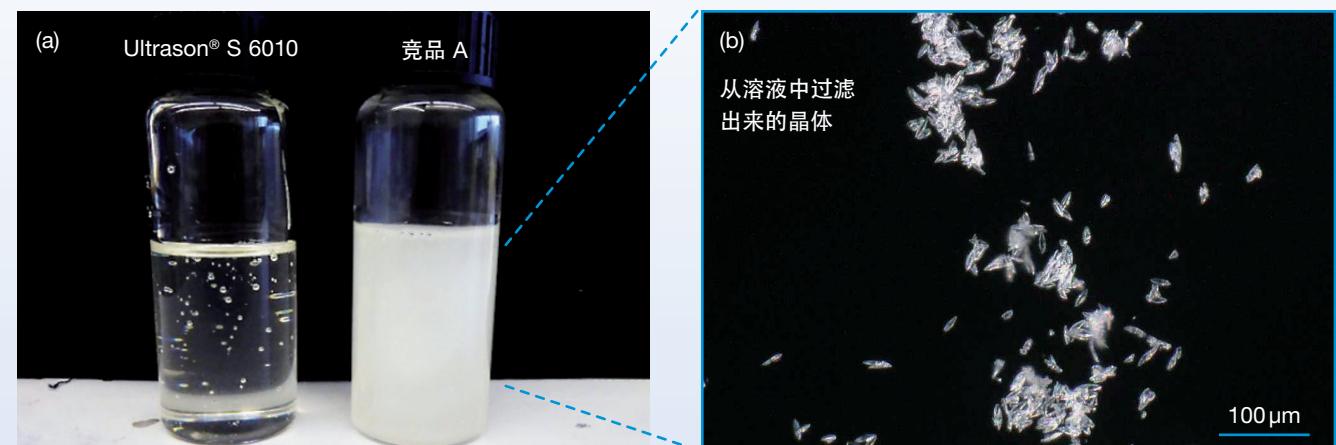


图 6: PSU 铸膜溶液 (将 25wt% PSU 聚合物溶解于二甲基甲酰胺 (DMF) 进行测试; 储存条件: 80 °C 下储存 5 天)：
(a) Ultrason® S 6010 与竞品 A
(b) 从竞品 A 溶液中过滤出来的晶体

PSU铸膜溶液制备

干燥

Ultrason[®]颗粒可吸收水分，在制备铸膜溶液之前，应在真空干燥箱或130°C至150°C的空气干燥器中至少干燥3至4小时。

配制

为了获得适用于反渗透膜的高性能PSU层，反渗透膜行业使用的典型配方，即将16-17 wt%的Ultrason[®] S 6010溶解于二甲基甲酰胺（DMF）溶剂中，聚合物浓度可以根据铸膜速度作进一步调整。溶液粘度应保持在规定范围内。

若溶液粘度过低，则PSU溶液更易渗入无纺布支撑层。这将导致以下后果：

- 水跨膜传输阻力较高，降低通量（产水量降低）
- 大孔隙结构，降低机械抗压力
- 由于铸膜过程中PSU溶液的横向流动性较高，导致PSU层厚薄不均。

另一方面，过高的溶液粘度可能导致：

- 由于PSU层更致密，水跨膜传输阻力更高，因此RO水通量降低。
- PSU溶液未充分渗透至无纺布，导致PSU层可能从支撑层剥离。

PSU颗粒在溶剂中的溶解过程

为防止混合过程中结块，建议先将溶剂加入混合槽，然后打开搅拌器。接下来，将Ultrason[®] S 6010逐渐添加至混合罐。在溶剂溶解过程中，需要保持足够的搅拌速度以防止颗粒结块。为了加快颗粒溶解时间，可将混合温度提高至80°C。

颗粒完全溶解后，可关闭搅拌器，并对溶液进行脱气（去除潜在的气泡）。气泡残留会导致支撑层出现空隙。可降低混合槽压力，方便进行脱气。铸膜通常在室温下进行，因此脱气完成后，聚合物溶液温度可降至室温。一旦达到铸膜温度，就可开始制备PSU层。

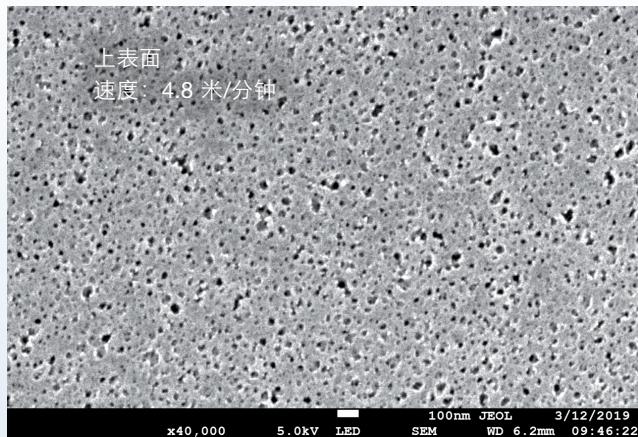
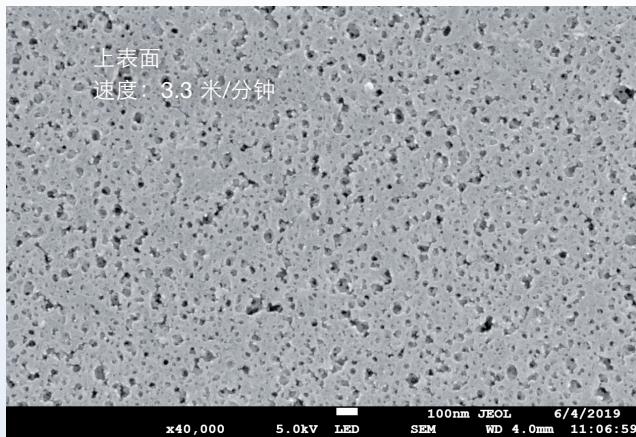
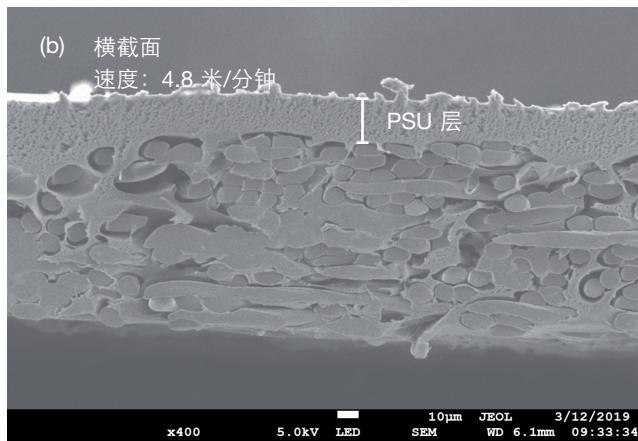
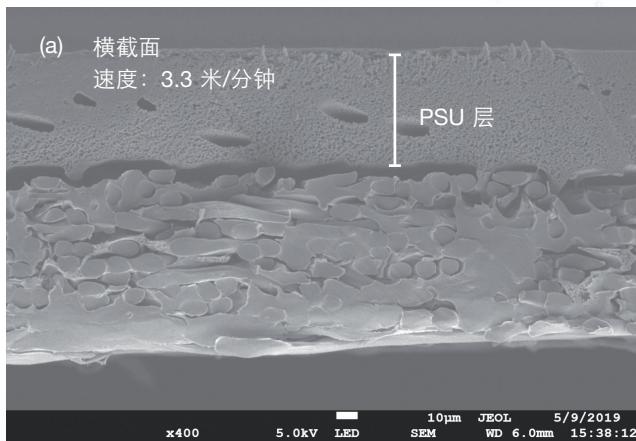


图 7：不同铸膜速度下PSU层横截面和上表面的SEM图片

- (a) 3.3米/分钟
- (b) 4.8米/分钟

PSU支撑膜关键铸膜参数对反渗透膜性能的影响

为保证PSU层质量的一致性，在铸膜过程中应控制以下参数：铸膜厚度和速度，环境温度和相对湿度，凝固浴温度和凝固浴溶剂含量。

铸膜厚度

除控制聚合物浓度和保证良好的铸膜刮刀精度外，还应严格监控聚合物溶液的温度，以尽量减少PSU层的厚度变化。较高的铸膜温度会导致较低的聚合物粘度，从而导致PSU层变薄，反之亦然。



有时，厚度变化还可能是由于无纺布沿导辊的机械拉伸和拉力不均造成的。通过对生产设施进行定期校正，可将这一潜在风险降至最低。

请务必确保PSU层厚度在纵向和横向上的均匀性。建议在两个方向定期检查PSU厚度的均匀性。

铸膜速度

保持最佳铸膜速度将：

- 在支撑层和PSU层之间提供足够的附着力
- 在铸膜刮刀诱导聚合物剪切取向后，允许铸膜溶液中的聚合物松弛
- 确保PSU层厚度均匀（铸膜速度过快可能导致涂层不均匀）

如图7所示，PSU铸膜速度变化将显著影响PSU层的上表面和横截面形态。若铸膜速度较高，则会导致海绵状结构和较薄的PSU层，其表面孔径和孔隙度变化不大。在超滤性能方面，以较高速度铸膜的PSU层厚度较薄，具有较高的透水性和类似的孔径分布（表3）。

环境温度和相对湿度

在PSU铸膜过程中，必须控制环境温度和相对湿度，以确保PSU层的稳定质量。

尽管暴露在环境条件下的时间相当短（在浸入凝固浴之前），但这可能导致PSU层的表面孔径和孔隙度发生变化。

参数	铸造膜速度 (米/分钟)	
	3.3	4.8
PSU 层厚度 (μm)	40.5	14.3
纯水渗透性 (毫升/分钟)	9.7	40.8
截留分子量 (kDa)	73	75

表 3：不同铸膜速度下PSU 层性能

- (a) 3.3 米/分钟
(b) 4.8 米/分钟

相对湿度的影响如图8所示。随着相对湿度从~50 %增加至~99 %，PSU膜的孔径和孔隙度由大到小逐渐降低。随着相对湿度的增加，PSU层的沉淀速率随之提高，从而导致了从海绵状结构到大孔隙结构的形态变化。这种变化很容易发生在冬季和夏季相对湿度波动较大的地区。因此，必须严格控制直接暴露于空气的PSU薄膜铸膜区相对湿度，建议采用封闭式结构。

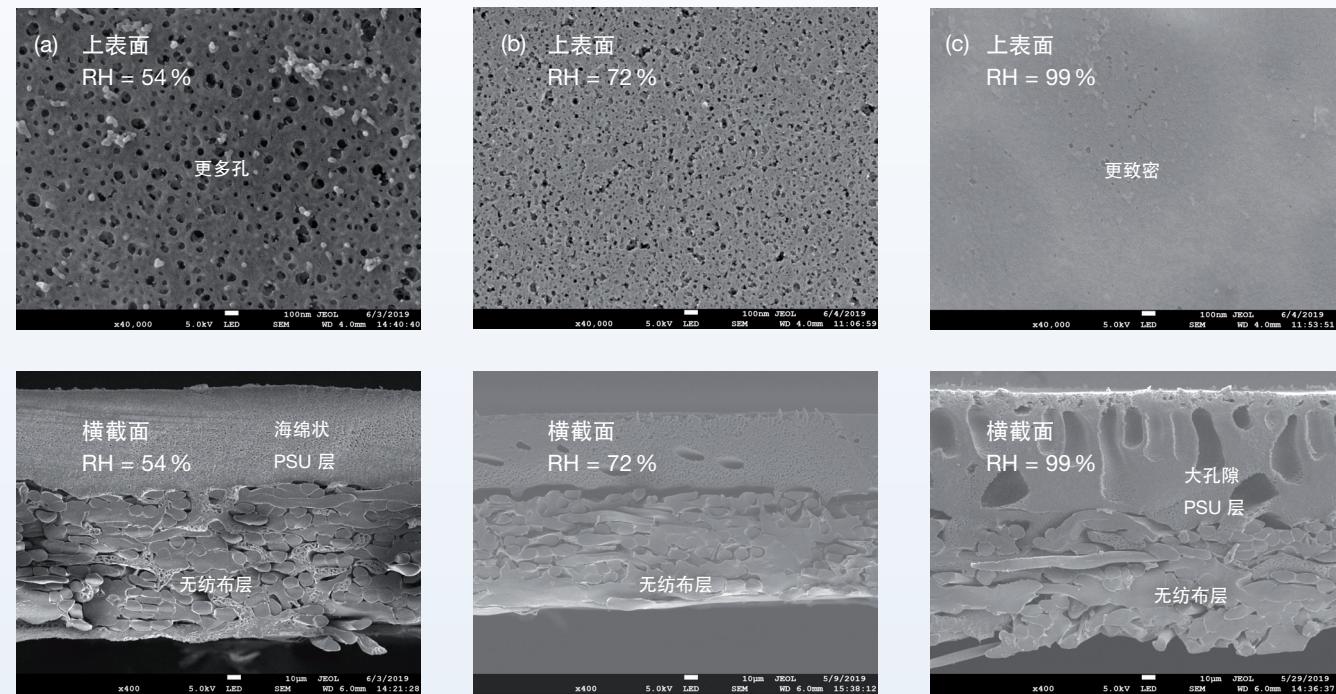


图 8: 相对湿度 (RH) 对于PSU 层上表面孔隙度和横截面形态的影响

- (a) RH = 54 %
- (b) RH = 72 %
- (c) RH = 99 %

凝固浴温度

低凝固浴温度（即5-15 °C），通常用于获得海绵状PSU层结构，其上表面具有受控孔径。

凝固浴温度可控制产生的孔径和总孔隙度。因此，在铸膜过程中，应严格控制这项参数。

凝固浴溶剂含量限制

在PSU层的连续生产中，由于从铸膜溶液中去除溶剂，凝固浴中的溶剂浓度会不断升高。

由于非溶剂致相分离（NIPS）工艺关键取决于凝固浴的沉淀强度，因此必须在窄窗口内确定和控制凝固浴溶剂（DMF）浓度极限。

通过不断使用新鲜去离子水代替一定量的凝固浴，可以达到这种稳定状态。溶剂浓度过高会导致孔径较大。最佳溶剂浓度取决于铸膜宽度，铸膜速度，温度等诸多因素，需根据所使用的生产设备来确定。

Ultrason® S

反渗透膜制备过程中的问题及处理方法

问题描述	根本原因	位置	对反渗透性能的影响
无纺布与PSU层之间的分层	在制膜过程中，PSU溶液未充分渗透到无纺布中	PSU与无纺布层之间的界面	<ul style="list-style-type: none">■ 漏盐/脱盐率减少或波动■ 反渗透运行中的机械故障
PSU层有缺陷或涂层不均匀	<p>孔隙度过高（渗透率过高）和/或孔隙度不均匀的无纺布</p> <p>无纺布拉力不均匀，即不同区域的拉力较弱/较强</p> <p>未从PSU聚合物溶液中完全清除气泡</p> <p>涂布速度过快</p> <p>聚合物溶液流量不足</p> <p>铸膜间隙厚度不均匀/铸刀磨损</p>	无纺布层	<ul style="list-style-type: none">■ 漏盐/脱盐率减少或波动■ 透水性增加或波动
PSU层高压实度导致支撑层致密化	PSU层大孔隙结构	PSU层	<ul style="list-style-type: none">■ 透水性降低■ 脱盐率增加
高压下PSU或无纺布层结构塌陷	<ul style="list-style-type: none">■ PSU层大孔隙结构■ PSU层厚度不足 <p>无纺布层机械强度不足</p>	PSU层 无纺布层	<ul style="list-style-type: none">■ 漏盐/脱盐率增加■ 水通量峰值
聚酰胺层不均匀/聚酰胺层气泡	<p>PSU层上表面孔径过大或孔径分布不均匀</p> <p>铸膜过程中PSU层润湿不均匀</p>	聚酰胺层	<ul style="list-style-type: none">■ 脱盐率降低■ 水通量增加
聚酰胺层表面粗糙度不一致	<ul style="list-style-type: none">■ PSU层孔径不一致■ PSU膜表面的润湿度不一致	PSU层 聚酰胺层	<ul style="list-style-type: none">■ 水通量变化■ 结垢行为变化

分析方法

建议

- 扫描电镜形态
- 脱盐试验
- 透水性

- 优化铸膜速度（在铸膜过程中提供足够时间将PSU锚定到无纺布中）
- 选用孔隙度足够均匀，表面粗糙度高的无纺布
- 检查PSU溶液粘度（粘度过高会阻碍PSU渗入无纺布）

- 扫描电镜形态
- 厚度测量
- 脱盐试验

选用透气性小，孔隙度均匀的无纺布

- 扫描电镜形态
- 厚度测量

- 脱盐试验
- 拉力试验

检查无纺布宽度上不同点的拉力

- 扫描电镜形态
- 厚度测量

- 脱盐试验
- 通过观察目视检查聚合物溶液中是否存在气泡

延长脱气时间/提高脱气温度

- 扫描电镜形态
- 厚度测量
- 脱盐试验

调整涂布速度

- 水通量和脱盐试验
- 扫描电镜形态

提高聚合物溶液流速

- 校准刀具铸膜间隙
- 检查刀具状况

- 水通量和脱盐试验
- 扫描电镜形态

通过以下方法将大孔隙变为海绵状结构：

1. 优化PSU层配方，即提高聚合物浓度
2. 调整铸膜参数，即降低凝固浴温度

- 若观察到大孔隙结构 --> 调整为海绵状结构（参见上文）
- 若厚度过薄，应增大铸膜间隙

- 检查聚酰胺层均匀性的染色试验
- 聚酰胺层扫描电镜形态
(只代表很小区域)
- PSU层孔径扫描电镜形态
- 水通量和脱盐试验

选用机械强度较高的无纺布

以上所有 + 在涂层过程中目视检查PSU表面多余水分

检查PSU铸造过程中的工艺参数是否控制良好，即聚合物粘度，凝固浴温度，铸造厚度，环境湿度/温度，铸造间隙校准等。

- 原子力显微镜观察
- 聚酰胺表面扫描电镜
- 水通量试验

- 检查干燥过程，尤其是MPD涂层的沉积
- 在MPD溶液中加入表面活性剂以改善PSU层的润湿度

- 检查PSU层孔径和孔隙度是否发生任何变化
- 检查所用表面活性剂的类型或浓度是否存在任何变化

反渗透膜制造过程中的问题及处理方法

- Ultrason® E, S, P – 产品手册
- Ultrason® E, S, P – 产品线
- Ultrason® – 耐化学品
- Ultrason® – 汽车应用
- Ultrason® – 注塑加工指导书
- Ultrason® – 特殊产品
- Ultrason® – 膜应用手册
- Ultrason® – Aqua® 材料系列用于卫浴和水工行业
- 时尚，耐用且安全：Ultrason®用于家庭和餐饮
- 用于高性能耐用反渗透膜的巴斯夫Ultrason® S聚砜(PSU) – 工艺指南

备注：

本出版物所含资料基于我们目前的知识和经验。鉴于有很多因素会影响我们产品的加工和应用，加工方须自行对本产品进行检验和测试。本资料不对产品在某种应用中的性能和稳定性做出任何保证。其中所有描述、图示、照片、数据、比例、重量等都可能在不事先通知的情况下更改，它们也不构成对本产品质量的合约性保证。收货方须负责保证一切所有权和现行法律法规都得到遵守。

(2020年8月)

有关Ultrason®的更多信息请访问：

www.ultrason.bASF.com

请访问我们的网站：

www.plastics.bASF.com

索要手册：

plas.com@basf.com



探索Ultrason®的全部潜力并找到适合您应用的牌号！

Ultrason®产品选型器请访问
www.ultrason.bASF.com

如果您有任何的关于产品的技术问题，
请联Ultra-Infopoint。

