

Khảo sát một số điều kiện chế tạo màng lọc polyme sợi rỗng bằng phương pháp đông tụ đảo pha

Chu Xuân Quang, Nguyễn Thu Trang, Nguyễn Sáng, Bùi Thị Thủy Ngân,
Thái Thị Xuân Trang, Trương Thị Nguyệt Ánh, Trần Hùng Thuận*

Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ

Ngày nhận bài 6/9/2018; ngày chuyển phản biện 10/9/2018; ngày nhận phản biện 8/10/2018; ngày chấp nhận đăng 12/10/2018

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, phương pháp đông tụ đảo pha đã được áp dụng để chế tạo màng lọc polyme poly(etesunphon) (PES) dạng sợi rỗng. Ảnh hưởng của nồng độ PES đến tính chất cơ lý và năng suất lọc của màng lọc đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, độ nhớt của dung dịch phối liệu tăng dần từ 119 mPa.s lên đến 1.300 mPa.s khi tăng nồng độ PES trong khoảng nghiên cứu (15-22%). Độ bền kéo của màng lọc chế tạo được có xu hướng tăng (từ 3,63 MPa lên đến 5,56 MPa) khi độ nhớt của dung dịch phối liệu tăng. Trong khi đó, năng suất lọc riêng phần của màng lọc lại có xu hướng giảm khi nồng độ PES tăng. Năng suất lọc riêng phần của màng lọc chế tạo từ dung dịch phối liệu có nồng độ PES 15% là 82,74 l/m².h.bar nhưng khi tăng hàm lượng PES lên 22% màng lọc gần như không có khả năng lọc. Ảnh hưởng của việc bổ sung thành phần chất phụ gia (từ 3-10% polyvinylpyrrolidone) nhằm tăng khả năng tạo lỗ xốp, qua đó giúp tăng năng suất lọc của màng lọc, cũng đã được nghiên cứu. Với hàm lượng chất phụ gia là 10%, năng suất lọc riêng phần của màng lọc tăng gấp 5 lần so với trường hợp không sử dụng chất phụ gia.

Từ khóa: kéo sợi, màng lọc sợi rỗng, năng suất lọc, phương pháp đông tụ đảo pha, poly(etesunphon).

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Nước sạch là một trong những yếu tố thiết yếu để duy trì sự sống của con người và các sinh vật. Do vậy, đảm bảo chất lượng môi trường nước là một vấn đề quan trọng. Công nghệ lọc màng, ứng dụng trong các quá trình xử lý nước và nước thải, cho phép loại bỏ các chất gây ô nhiễm, chất rắn lơ lửng, cũng như một số vi khuẩn có hại mà không cần sử dụng hóa chất [1]. Vì vậy, trong vài thập niên trở lại đây, chế tạo màng lọc nói chung và màng vi lọc, siêu lọc nói riêng đã và đang thu hút sự quan tâm trong nghiên cứu phát triển và hoàn thiện công nghệ tại nhiều quốc gia. Màng lọc polyme là một phân mảng đang được ứng dụng nhiều trong giai đoạn hiện nay nhờ tính ưu việt về độ bền cơ lý, độ bền hóa học và tính dẻo. Các vật liệu polyme thường được sử dụng có thể kể đến như: polysunphon (PS), poly(etesunphon) (PES), poly(vinylidendiflorua) (PVDF), xenlulo axetat (CA), xenlulo nitrat (CN)... [1, 2]. Trong số đó, màng lọc chế tạo từ vật liệu poly(etesunphon) là một loại màng lọc có khả năng chịu ảnh hưởng của hóa chất, chịu nhiệt, có độ bền cơ học tốt và tốc độ lọc nhanh. PES chủ yếu được sử dụng trong chế tạo các loại màng siêu lọc, vi lọc và lọc thẩm tách. Sự hình thành cấu trúc màng lọc trong quá trình chế tạo phụ thuộc vào các thông số động học và nhiệt động như tỷ lệ giữa dung môi và chất tan, động học của quá trình đảo pha, tương tác giữa polyme với dung môi, dung môi với chất tan và sự ổn định bề mặt. Nhiều nghiên cứu đã được công bố khẳng định ảnh hưởng của quy trình chế tạo đến

các tính chất cơ lý và năng suất lọc của màng lọc [3-6]. Do đó, việc lựa chọn thành phần của dung dịch polyme rất quan trọng và cần được điều chỉnh phù hợp với từng ứng dụng cụ thể. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất lọc màng là tỷ lệ thành phần polyme, nồng độ dung môi và môi trường gel hóa [3, 4, 6, 7]. Dimethylfomamide (DMF) là một trong những dung môi phân cực được ứng dụng rộng rãi trong chế tạo màng lọc bằng phương pháp đảo pha do DMF có khả năng hòa tan các polyme như PES, PVDF, PAN (poly-acrylonitrile), PVC (poly-vinyl clorua), CA... [7, 8].

Màng lọc polyme ở dạng sợi rỗng có nhiều ưu điểm hơn màng lọc ở các hình dạng khác như tỷ lệ diện tích bề mặt trên cùng một đơn vị thể tích màng lớn hơn nên năng suất lọc cao hơn, cho phép tiết kiệm được năng lượng, chi phí trong quá trình vận hành [9, 10]. Màng lọc polyme dạng sợi rỗng có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau. Tuy nhiên, kỹ thuật đông tụ đảo pha (TIPS) kết hợp cùng thiết bị kéo sợi được sử dụng phổ biến do có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp truyền thống khác. Trong phương pháp này, sự phân tách pha diễn ra qua quá trình chuyển nhiệt. Phối liệu được chuẩn bị bằng cách khuấy trộn hỗn hợp polyme và phụ gia ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng. Sự phân tách pha sẽ diễn ra khi giảm nhiệt độ của dung dịch phối liệu [10-13]. Kích thước lỗ của màng thường được kiểm soát thông qua tốc độ làm lạnh [11].

Trong nghiên cứu này, hàm lượng của polyme (PES) trong

*Tác giả liên hệ: Email: thuan_th@yahoo.com

A preliminary study on the preparation condition of hollow fiber membranes using thermally induced phase separation method

Xuan Quang Chu, Thu Trang Nguyen, Sang Nguyen,
Thi Thuy Ngan Bui, Thi Xuan Trang Thai,
Thi Nguyet Anh Tuong, Hung Thuan Tran*

National Center for Technological Progress,
Ministry of Science and Technology

Received 6 September 2018; accepted 12 October 2018

Abstract:

In this study, thermally induced phase separation (TIPS) method was used to fabricate hollow fiber membranes from the dope solution of polyethersulfone (PES) in dimethylformamide (DMF) solvent. The effect of PES concentrations (in the range of 15-22%) on mechanical properties and filterability of the PES membranes was investigated. Results showed that the viscosity of the dope solution increased from 119 mPa.s to 1,300 mPa.s when increasing the PES concentration. The tensile strength of manufactured membranes tended to increase (from 3.63 MPa to 5.56 MPa) as the viscosity of the dope solution increased. Meanwhile, the specific flux of fabricated membranes tended to decrease as the PES concentration increased. The the specific flux of membranes fabricated with the PES concentration of 15% was 82.74 l/m².h.bar, but the membrane seemed to have no filterability when the PES concentration was increased to 22%. Results also indicated that the usage of pore forming additive (3-10% of polyvinylpyrrolidone) led to higher water fluxes. With an additive content of 10%, the specific flux of the PES membranes increased five times compared with the case without any additive.

Keywords: filtering flux, hollow fiber membrane, polyethersulfone, spinning, thermally induced phase separation method.

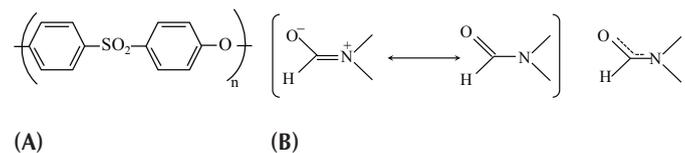
Classification number: 2.7

dung môi (DMF), hàm lượng chất phụ gia tạo lỗ (PVP) đến tính chất cơ lý và tính năng lọc của màng lọc đã được khảo sát. Kết quả trình bày trong bài báo này là tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm hoàn thiện quy trình chế tạo màng lọc polyme dạng sợi rỗng.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên vật liệu

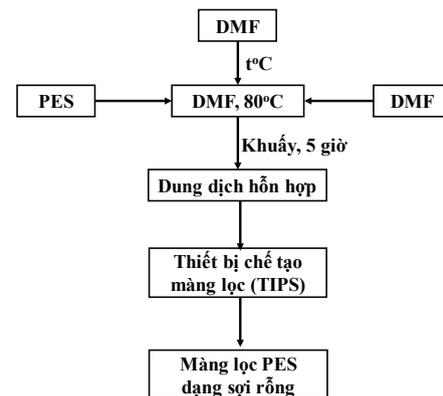
Polyme sử dụng trong chế tạo màng lọc sợi rỗng là PBS có trọng lượng phân tử trung bình 62.000 g/mol (Solvay, Bỉ), DMF độ tinh khiết >99% (Hàn Quốc), phụ gia tạo lỗ màng polyvinylpyrrolidone (PVP) có trọng lượng phân tử trung bình 18.000 g/mol (Trung Quốc).



Hình 1. Cấu trúc phân tử PES (A) và hai dạng cấu trúc cộng hưởng của DMF (B).

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp chế tạo màng lọc sợi rỗng: màng lọc sợi rỗng PES được chế tạo bằng phương pháp đông tụ đảo pha (TIPS) theo các bước mô tả ở hình 2.



Hình 2. Sơ đồ chế tạo màng lọc sợi rỗng PES bằng phương pháp TIPS.

Dung dịch phối liệu đồng thể được chuẩn bị trong bình cầu đáy tròn 3 cổ, khuấy trộn trong 5 giờ tại nhiệt độ 80°C. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ polyme với các tỷ lệ PES trong dung dịch lần lượt là 15; 17,5; 20 và 22(%). Ảnh hưởng của phụ gia tạo lỗ được thực hiện với hàm lượng chất phụ gia từ 3-10%. Độ nhớt của dung dịch phối liệu được xác định bằng máy đo độ nhớt (NDJ-8S, Hinotek). Bọt khí tồn tại trong dung dịch phối liệu được loại bỏ hoàn toàn trước khi tiến hành phun sợi, kéo sợi bằng hệ thiết bị chế tạo màng lọc sợi rỗng (HFM, Philos). Màng lọc PES sợi rỗng được ngâm 2 giờ trong nước cất 2 lần tại nhiệt độ 45°C, sau đó làm khô tự nhiên trước khi tiến hành khảo

sát, đánh giá các tính chất.

Phương pháp đánh giá tính chất màng lọc sợi rỗng: độ bền cơ lý của màng lọc sợi rỗng được đánh giá thông qua các chỉ tiêu độ bền kéo và độ giãn dài tương đối. Hai chỉ tiêu này đã được xác định sử dụng thiết bị đo ứng suất (Instron 5500, Mỹ) với tốc độ kéo 2 mm/phút, nhiệt độ 25°C, độ ẩm 70-75%. Giá trị thu được là giá trị trung bình của 5 mẫu đo. Năng suất lọc riêng phần và trở kháng nội tại của màng lọc chế tạo được được khảo sát thông qua quá trình lọc nước khử ion với giá trị chênh lệch áp suất cố định (0,5 bar).

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của nồng độ PES

Kết quả thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PES trong dung dịch phối liệu đến tính chất của màng lọc được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ PES/DMF đến đặc tính của màng lọc.

Ký hiệu mẫu	% PES	% DMF	Độ nhớt (mPa.s)	Năng suất lọc riêng phần (l/m ² .h.bar)	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài tương đối (%)
P1	15	85	119	82,74	3,63	19,2
P2	17,5	82,5	210	16,76	3,01	49,5
P3	20	80	638	8,74	5,06	59,7
P4	22	78	1.300	1,49	5,56	63,2

Từ bảng 1 nhận thấy, khi hàm lượng polyme PES tăng từ 15 lên 22%, độ nhớt của dung dịch phối liệu cũng tăng tỷ lệ thuận từ 119 lên 1300 mPa.s. Nồng độ polyme tăng đồng thời làm gia tăng độ bền kéo cũng như độ giãn dài tương đối của màng lọc sợi rỗng, trong khi đó khả năng lọc của màng lọc lại giảm đi đáng kể. Với nồng độ PES là 15%, năng suất lọc riêng phần của màng lọc đã chế tạo đạt giá trị cao nhất (82,74 l/m².h.bar). Như vậy, với nồng độ PES này, màng lọc đã được hình thành với các lỗ màng thuận lợi cho quá trình lọc nước. Rõ ràng, với tỷ lệ PES/DMF phù hợp, mật độ phân tử polyme trong dung dịch phối liệu thuận lợi cho quá trình chuyển pha hình thành màng lọc có các lỗ màng trên thành sợi rỗng. Ngoài ra, thực tế cho thấy, khi hàm lượng PES thấp hơn 15%, dung dịch phối liệu có độ nhớt rất thấp (<100 mPa.s), rất khó hình thành màng lọc dạng sợi rỗng trong giai đoạn phun sợi, kéo sợi. Trong khi đó, với nồng độ PES cao hơn 22%, màng lọc sợi rỗng chế tạo được không có khả năng lọc.

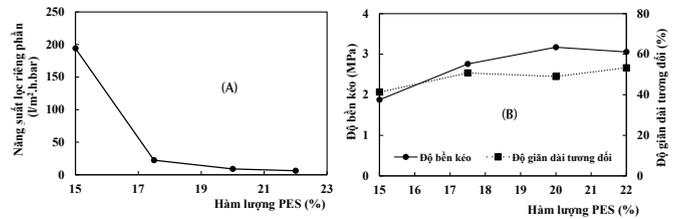
Ảnh hưởng của hàm lượng chất phụ gia tạo lỗ

Trong các khảo sát tiếp theo, chất phụ gia tạo lỗ đã được thêm vào dung dịch phối liệu để chế tạo màng lọc PES.

Đặc tính của màng lọc khi có mặt chất phụ gia tạo lỗ trong dung dịch phối liệu: trong thí nghiệm này, chất phụ gia tạo lỗ được thêm vào dung dịch phối liệu với hàm lượng 5%, cố định trong các dung dịch phối liệu có hàm lượng PES từ 15-22%. Kết quả so sánh đặc tính của dung dịch phối liệu cũng như của các mẫu màng lọc chế tạo được trình bày ở bảng 2 và hình 3.

Bảng 2. Độ nhớt của dung dịch phối liệu khi có chất phụ gia.

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ (%)			Độ nhớt (mPa.s)
	PES	DMF	Phụ gia	
P1-5	15	80	5	220
P2-5	17,5	77,5	5	390
P3-5	20	75	5	702
P4-5	22	73	5	1.020



Hình 3. Ảnh hưởng của chất phụ gia đến năng suất lọc riêng phần (A) và độ bền cơ lý (B) của màng lọc PES sợi rỗng.

Kết quả trình bày trong hình 3 cho thấy, độ bền kéo và độ giãn dài tương đối của các mẫu màng lọc có xu hướng tăng khi nồng độ PES tăng từ 15 lên 22%. So với các mẫu màng lọc sợi rỗng chế tạo từ dung dịch phối liệu có cùng nồng độ PES nhưng không thêm chất phụ gia, năng suất lọc riêng phần đã tăng đáng kể. Tuy nhiên, khi so sánh các mẫu màng chế tạo từ dung dịch chủ liệu có chứa phụ gia này với nhau, nhận thấy rằng năng suất lọc riêng phần vẫn có xu hướng giảm khi nồng độ PES tăng (từ 15 đến 17,5%). Đặc biệt, với nồng độ PES là 22%, năng suất lọc riêng phần của màng lọc cũng chỉ đạt giá trị 6,16 l/m².h.bar. Như vậy, khi độ nhớt của dung dịch phối liệu tăng (bảng 2), nói cách khác, mật độ phân tử PES trong dung dịch phối liệu tăng, chuyển động của các phân tử chất phụ gia cũng sẽ bị hạn chế, do đó việc hình thành lỗ màng cũng trở nên khó khăn hơn.

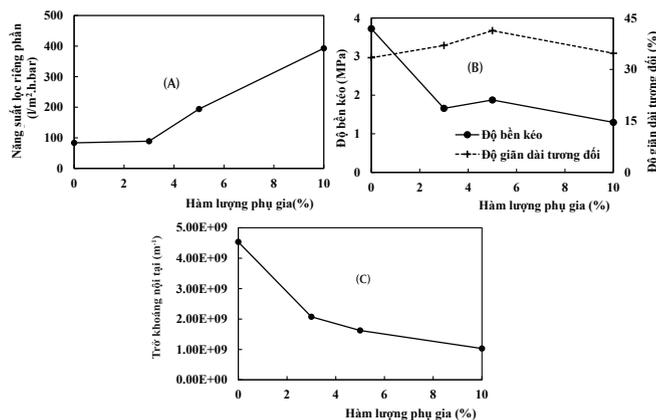
Ảnh hưởng của hàm lượng chất phụ gia tạo lỗ: các mẫu màng lọc sợi rỗng được chuẩn bị từ các dung dịch phối liệu với nồng độ PES là 15%. Hàm lượng chất phụ gia thay đổi từ 3 đến 10% về khối lượng. Thành phần của dung dịch phối liệu và đặc trưng độ nhớt được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Độ nhớt của các dung dịch phối liệu với hàm lượng phụ gia khác nhau.

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ (%)			Độ nhớt (mPa.s)
	PES	DMF	Phụ gia	
P1-0	15	85	0	119
P1-3	15	82	3	150
P1-5	15	80	5	220
P1-10	15	75	10	350

Hàm lượng phụ gia trong dung dịch phối liệu tăng từ 0 đến 10% làm tăng độ nhớt từ 119 đến 350 mPa.s (bảng 3). Đối chiếu với kết quả trình bày trên đồ thị hình 4 nhận thấy, khi thêm phụ

gia, độ bền kéo của mẫu màng lọc sợi rỗng có xu hướng giảm rõ rệt, trong khi độ giãn dài tương đối mặc dù không thay đổi nhiều nhưng có xu hướng tăng lên khi hàm lượng phụ gia là 5% và giảm xuống khi hàm lượng phụ gia là 10%. Như vậy, trong quá trình chuyển pha hình thành màng lọc, chất phụ gia tạo lỗ trong dung dịch chủ liệu đã phân bố một phần sang pha nước, tạo ra các lỗ rỗng trên thành sợi màng. Điều này dẫn tới khả năng chịu ứng suất của màng lọc giảm đi so với màng lọc tạo thành từ dung dịch phối liệu không chứa chất phụ gia. Mật độ các lỗ rỗng này cũng ảnh hưởng đến giá trị năng suất lọc riêng phần của màng lọc. Chất phụ gia đã góp phần làm tăng năng suất lọc riêng phần từ 82,74 l/m².h.bar (không có chất phụ gia) lên đến 392,66 l/m².h.bar (khi hàm lượng chất phụ gia là 10%).



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng chất phụ gia tạo lỗ đến năng suất lọc riêng phần (A), độ bền cơ lý (B) và trở kháng nội tại (C) của màng lọc đã chế tạo.

Kết quả trình bày trên hình 4C cho thấy, giá trị trở kháng nội tại của màng lọc giảm từ 2,07x10⁹m⁻¹ xuống đến 1,03x10⁹m⁻¹ khi hàm lượng phụ gia trong dung dịch phối liệu tăng. Từ các kết quả thu được nhận thấy, chất phụ gia tạo lỗ được thêm vào dung dịch phối liệu có xu hướng cải thiện tính năng lọc của màng lọc. Do đó, việc sử dụng chất phụ gia trong chế tạo màng lọc PES cần được khảo sát sâu hơn, bao gồm các thí nghiệm so sánh các chất phụ gia khác nhau.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, màng lọc PES sợi rỗng đã được chế tạo bằng phương pháp đông tụ đảo pha (TIPS). Nồng độ PES trong dung môi DMF và hàm lượng chất phụ gia PVP sử dụng có ảnh hưởng đáng kể đến đặc trưng tính chất của màng lọc chế tạo được. Khi nồng độ PES tăng lên sẽ làm tăng độ nhớt của dung dịch phối liệu, thuận lợi hơn cho quá trình phun và kéo sợi, đồng thời làm tăng độ bền cơ lý của màng lọc sợi rỗng chế tạo được. Với nồng độ PES là 15%, màng lọc có tính năng lọc ngay cả khi chưa có mặt chất phụ gia. Năng suất lọc riêng phần và trở kháng nội tại của màng lọc được cải thiện đáng kể khi chất phụ gia tạo lỗ được sử dụng; đạt giá trị tốt nhất lần lượt là 392,66 l/m².h.bar và 1,03x10⁹m⁻¹ với hàm lượng chất phụ gia 10%. Kết quả đạt

được của nghiên cứu này là tiền đề quan trọng cho việc tiếp tục nghiên cứu hoàn thiện quy trình chế tạo màng lọc PES sợi rỗng bằng phương pháp TIPS sử dụng hệ thiết bị phun sợi.

LỜI CẢM ƠN

Công trình được thực hiện trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ cấp Bộ KH&CN (Hợp đồng số 05/2017/HĐ-ĐTCB) do Viện Ứng dụng Công nghệ là cơ quan chủ trì.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] I. Wang, K. Lawrence, S. Mu-Hao (2011), "Membrane and Desalination technologies", *Handbook of Environmental Engineering*, **13**, p.7645.
- [2] Sungil Jeon, Saeid Rajabzadeh, Ryo Okamura, Toru Ishigami, Susumu Hasegawa, Noriaki Kato and Hideto Matsuyama (2016), "The Effect of Membrane Material and Surface Pore Size on the Fouling Properties of Submerged Membranes", *Water*, **8**, p.602.
- [3] B. Keszler, G. Kovacs, A. Toth, I. Bertoli, M. Hegyi (1991), "Modified polyethersulfone membranes", *J. Membrane Sci.*, **62**, pp.201-210.
- [4] Z.B. Liu, X.P. Deng, M. Wang, J.X. Chen, A.M. Zhang, C.S. Zhao, et al. (2009), "BSA-modified polyethersulfone membrane: preparation, characterization and biocompatibility", *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.*, **20**, pp.377-397.
- [5] Nasrul Arahman, Bastian Arifin, Sri Mulyati, Yoshikage Ohmukai, Hideto Matsuyama (2012), "Structure Change of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane Modified with Pluronic F127, Polyvinylpyrrolidone, and Tetronic 1307", *Materials Sciences and Applications*, **3**, pp.72-77.
- [6] A. Idris, N.M. Zain, M.Y. Noordin (2002), "Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives", *Desalination*, **207**, p.324.
- [7] S. Velu, L. Muruganandam (2012), "Effect of phase inversion and rheological factor on formation of asymmetric polyethersulfone ultrafiltration membranes for separation of metal ions", *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, **2(1)**, pp.163-171.
- [8] G. Arthanareeswaran, V. Starov (2010), "Effect of solvents on performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes: investigation of metal ion separations", *Desalination*, **267(1)**, pp.57-63.
- [9] C.F. Wan, T. Yang, G.G. Lipscomb, D.J. Stookey, T.S. Chung (2017), "Design and fabrication of hollow fiber membrane modules", *Journal of Membrane Science*, **538**, pp.96-107.
- [10] Qusay F. Alsallhya, Haydar A. Saliha, Silvia Simoneb, A. Mumtaz Zablouk, Enrico Driolib, Alberto Figoli (2014), "Poly(ether sulfone) (PES) hollow-fiber membranes prepared from various spinning parameters", *Desalination*, **345**, pp.21-35.
- [11] Min Liu, Shenghui Liu, Zhenliang Xu, Yongming Wei, Hu Yang (2016), "Formation of microporous polymeric membranes via thermally induced phase separation: A review", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **10(1)**, pp.57-75.
- [12] Tai-shung Neal Chung (2008), *Advanced Membrane Technology and Applications, Chapter 31: Fabrication of Hollow-Fiber Membranes by Phase Inversion*, John Wiley & Sons, Inc. pp.821-839.
- [13] I.M. Wienk, F.H.A. Olde Scholtenhuis, Th. van den Boomgaard, C.A. Smolders (2005), "Spinning of hollow fiber ultrafiltration membranes from a polymer blend", *Journal of Membrane Science*, **106**, pp.233-243.