

文章编号: 1007 - 8924(2002)06 - 0004 - 05

PVDF/CA 共混超滤膜制备及其特性的研究

王 湛 吕亚文 王淑梅 尹 妮 刘淑秀 钱 英

(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘 要: 以醋酸纤维素(CA)作为第二种聚合物成分与聚偏氟乙烯(PVDF)共混,采用相转化法流涎成膜;测试了膜的化学稳定性、抗污染性能以及亲水性等性质,对影响膜性能的主要因素进行了考察;利用 DSC 扫描等多种手段对 PVDF 和 CA 的相容性作了初步探讨。

关键词: 聚偏氟乙烯; 醋酸纤维素; 共混; 膜污染; 相容性

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A

膜污染是制约膜技术大规模推广应用的主要原因之一。防止膜污染可以从两方面入手,一是制备抗污染性好的膜;二是选择合理的组件结构并对料液进行预处理。显然,研制耐污染的膜是解决膜污染问题的根本。聚偏氟乙烯以其优良的化学稳定性、耐辐射性、抗污染性、耐热性和易成膜性,而倍受青睐。但由于 PVDF 表面能低,有极强的憎水性,所以在液液分离过程中,必须对其进行改性才能提高它的抗污染性。为增强亲水性,可以通过接枝、共聚和共混等手段改变聚合物的分子组成和空间结构来改变聚合物的物理和化学性能^[1,2];也可以通过加入表面活性剂或高能辐射,对已成型的聚合物进行改性^[1,3],最简单、常用的是聚合物共混改性。PVDF 的共混体系主要有磺化聚砜/聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯/聚丙烯腈、聚偏氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯和聚偏氟乙烯/聚砜^[4~7],尚未见有关 PVDF/CA 共混体系的报道。本文以醋酸纤维素作为第二种聚合物成分与聚偏氟乙烯共混,采用 L-S 相转化法流涎成膜,并对成膜条件和所制得的共混膜的特性进行了初步探讨。

1 试验部分

1.1 试验材料及膜测试装置

聚偏氟乙烯(型号 FR904),上海三爱富公司;醋酸纤维素(CA398), \bar{M}_w 为 30 000,英国 NELSONS

ACETATE LTD;无水氯化锂,二甲基乙酰胺(DMAc),北京化工厂。

膜测试装置见图 1。

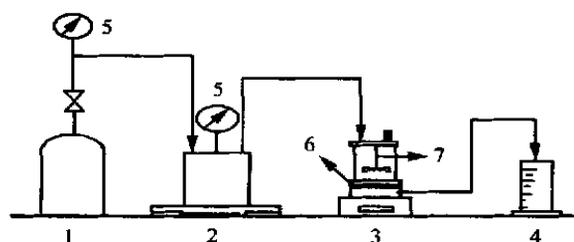


图 1 膜测试装置简图

1. 氮气压力罐; 2. 压力缓冲瓶; 3. 杯型超滤器; 4. 透过液槽;
5. 压力表; 6. 膜; 7. 磁力搅拌器

1.2 膜制备

按一定配方将聚偏氟乙烯、醋酸纤维素、溶剂与添加剂配制成共膜制膜液,用 L-S 相转化法成膜。

1.3 膜性能的测试

用自制的杯式超滤器,在 0.2 MPa、室温下测定膜的纯水通量和对 1 mg/mL 左右的卵清蛋白的截留率;用 JJC-1 型润湿角测量仪测定接触角;用 HCl、NaOH 和 H₂O₂ 浸泡来测试膜的化学稳定性;用 DSC 差热扫描分析法测定膜的玻璃化转变温度(T_g),研究共混液的相容性。

1.4 膜阻力增大系数 m 的测定

膜运行污染后,由达西定律,水通量公式为

收稿日期: 2001 - 11 - 12; 修改稿收到日期: 2002 - 02 - 01

基金项目: 北京市自然科学基金(D050301 - 00)

作者简介: 王 湛(1966 -), 男, 河南省新安县人, 博士, 副教授, 研究方向为化工传质分离。

$$J_v = \frac{p}{\mu(R_m + R_{bl} + R_f)} = \frac{p}{\mu \times R_t} \quad (1)$$

式中, μ 为溶液粘度; R_m 为膜本身的阻力; R_{bl} 为浓差极化边界层阻力; R_f 为膜污染产生的阻力; R_t 为总阻力; p 为膜两侧压力差. 测定膜的纯水通量时, (1) 式变为

$$J_0 = \frac{p}{\mu R_m} \quad (2)$$

膜污染后仅用清水洗一下, (1) 式变为

$$J_2 = \frac{p}{\mu(R_m + R_f)} \quad (3)$$

假定测试过程中 μ 不变, 所以

$$R_f = R_m \left[\frac{J_0 - J_2}{J_2} \right] = m R_m \quad (4)$$

m 即为水通量衰减系数或阻力增大系数, 无量纲, m 值越大, 表示透过量衰减越大, 膜的污染情况越严重.

2 结果与讨论

2.1 PVDF/CA 共混比(质量比)对膜性能的影响

图 2 表明, 对 PVDF/CA 共混超滤膜, 随共混组成中 CA 含量的增加, 膜的纯水通量显著上升, 在 CA 含量为 40% 时达到一个最大值, 然后又迅速下降, 其原因可能是由于 PVDF 与 CA 属部分相容性体系. 加入 CA 后, 二者均有较大的相畴, 导致膜孔疏松, 水通量增加, 截留率下降; 当 CA 含量超过一定值后, CA 分子间自聚趋势加强, 相分离更为严重, CA 与 PVDF 相畴间孔变大, 单位体积内的数目却减少, 孔隙率降低, 导致水通量下降.

对卵清蛋白的截留率共混前后变化不大, 均保

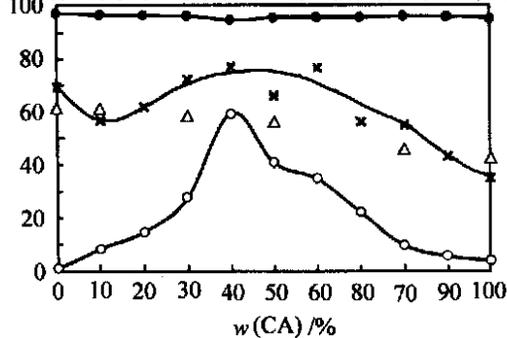


图 2 水通量、润湿角、孔隙率和截留率随 CA 加入量的变化规律

—水通量, $L/(m^2 \cdot min)$; —润湿角, ($^\circ$); ×—孔隙率, %;
—截留率, %
添加剂加入量为 2 %

证在 95% 以上; 孔隙率也随着 CA 加入量的增加有所上升, 在共混比为 6:4 时达最大值, 然后又有下降的趋势. 原因同上, 也是由于 PVDF 与 CA 属部分相容性体系. 润湿角始终呈下降趋势, 这表明 CA 的加入确实提高了 PVDF 的亲水性. 但是, 随着 CA 的加入, 膜的韧性大幅度下降, 尤其在共混比为 6:4 时. 因此, 在未对膜进行改增韧之前, 综合考虑膜的性能, 取共混比为 9:1.

2.2 共混相容性的研究

不同溶剂时共混比对相容性的影响见表 1, 由表可见, DMAc 是 PVDF/CA 共混体系最佳单组份溶剂, 8:2 时相容性较好, 但考虑韧性下降的原因, 共混比仍选 9:1.

表 1 不同溶剂时共混比对相容性的影响

共混比	二甲基乙酰胺(DMAc)	二甲基甲酰胺(DMF)	N-甲基吡咯烷酮(NMP)	丙酮
9:1	较透明	淡黄较透明	较透明	白色略浊
8:2	较透明	较透明	较透明	较浑浊
5:5	略浑浊	略浑浊	略浑浊	较浑浊
2:8	较浑浊	较浑浊	较浑浊	较浑浊
1:9	较浑浊	较浑浊	较浑浊	较浑浊

用 NDJ-1 型旋转粘度计测定 PVDF/CA 在 DMF 和 DMAc 中聚合物含量为 15% 时不同共混比的绝对粘度, 结果如图 3 所示. 图 3 表明, PVDF/CA 共混体系在溶剂 DMF 和 DMAc 中, 绝对粘度与 CA 质量分数的关系曲线均呈现非 S、非线性关系, 因此可以证明 PVDF/CA 体系在这两种溶剂中均为部分相容体系, 而且在共混比为 9:1 时粘度最大, 相容性最好.

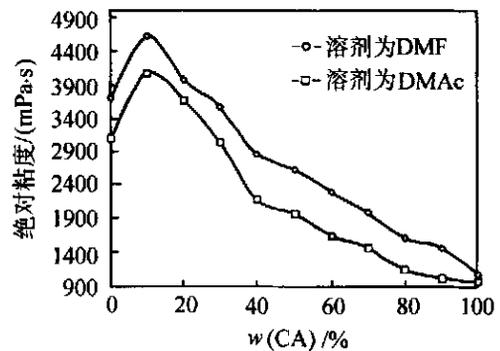


图 3 不同溶剂不同配比的 PVDF/CA 体系绝对粘度

不同共混比时的玻璃化转变温度见表 2, 由表可知, 在共混比为 4:6 时, 二者的 T_g 变化较明显, 均向内侧移动, 属于部分相容体系. 但共混比为 9:1

时情况较特殊,未测出 PVDF 的 T_g ,CA 的也几乎没有偏离,可能是因为 PVDF 的结晶度较高,非结晶区与 CA 未混容,但这只是猜测,具体原因尚未探明,国外文献中也有类似情况的报道.

表 2 不同共混比时的玻璃化转变温度

项 目	纯样		9 1		4 6	
	PVDF	CA	PVDF	CA	PVDF	CA
玻璃化转变温度	- 47	67.53	67.66	- 28.6	54.71	
差 值	114.53				83.31	

注:均按图中起始值计算.

2.3 添加剂对膜性能的影响

2.3.1 添加剂种类对共混液相容性的影响

由表 3 可知,LiCl 效果最好,加 LiCl 后,溶液变得澄清透明,粘度最大,膜性能良好,可能是 LiCl 与具有酰胺基的极性溶剂和与高分子材料共同作用的结果.LiCl 能与 DMAc 混合并导致粘度上升,通过 X 射线衍射分析,还能发现它们能够形成结晶络合物,其中 Li^+ 离子与周围的羰基形成配位键,而 Cl^- 与周围的胺基形成氢键,故可以认为与 $-CONH-$ 基团形成了络合物,从而打破这个基团与相邻链上的类似基团所形成的分子间氢键,这样就相当于增加了溶剂的溶解能力.由此可知,LiCl 对共混液也起了增容的作用.在讨论共混比对膜性能的影响时

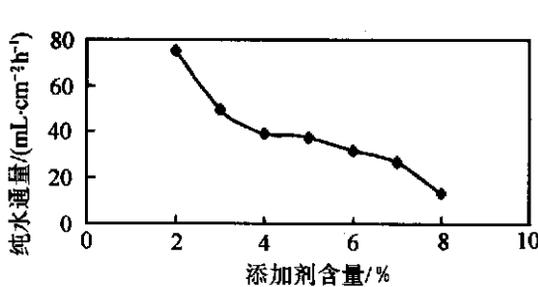
已知,在一定范围内,随着 CA 含量的增加,膜的性能是逐渐变好的.所以,制膜时如果选用 LiCl 作为添加剂或采用其它增容措施的话,不必拘泥于 9 1 的共混比.在不同共混比下 LiCl 的用量和适宜的共混比等制膜因素仍需进一步的研究.

表 3 共混比为 9 1 时添加剂对共混相容性及膜性能的影响

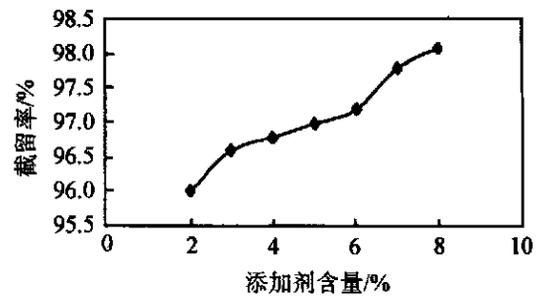
添加剂	目测溶液状态	溶液粘度 / (mPa·s)	纯水通量 J / (mL·cm ⁻² ·h ⁻¹)	卵清蛋白截留率 / %
甲酰胺	黄色透明	2 975	58	94.26
氯化锂	澄清透明	4 075	49.5	96.61
正丁醇	白色略浊	2 750	67.5	95.35
PVP(K30)	较澄清	2 900	62	92.82
PEG600	浑浊成团	3 650		

2.3.2 添加剂含量对膜性能的影响

图 4 表明,随着添加剂量的增大,水通量迅速下降,截留率稍有上升,这与以往关于添加剂的研究结果(添加剂的用量在一定范围内有一个最佳值)不同.笔者推测可能是由于 LiCl 的加入,铸膜液粘度大幅度增加,降低了凝胶速率,形成小孔,致使膜变得致密.通过电镜观察也可看出,随着 LiCl 加入量的增加,膜过渡层的结构由指状孔变为明显的海绵状孔,这两者均会导致水通量下降.



(a) 对纯水通量的影响



(b) 对卵清蛋白截留率的影响

图 4 添加剂含量对膜性能的影响(共混比为 9 1)

图 4 结果也表明,在共混比为 9 1 时,加入 2 % 的 LiCl,膜性能最好,纯水通量达 80 mL / (cm² · h),截留率达 96 %.

因为 LiCl 是无机添加剂,属于水溶性物质;CA 也是亲水性的物质,以 9 1 的比例,CA 毕竟是很少量的,所以 LiCl 的最佳加入量是否与共混比有关还有待研究.

2.4 凝胶浴组成对膜性能的影响

图 5 表明,凝胶浴中加入乙醇和 DMAc 均使膜

的水通量迅速增加,截留率稍有下降.

另外,实验中还发现,当乙醇或 DMAc 的加入量大于 25 % 时,膜的韧性迅速下降.因此,应严格控制凝胶浴中乙醇或 DMAc 的含量,使得在保证韧性和一定的截留率情况下,增加膜的纯水通量.

2.5 膜的阻力增大系数 m 的测定

测定了纯 PVDF 和共混比为 9 1,聚合物含量为 18 % 时共混膜的 m ,测试结果见表 4.由表 4 可以看出,共混膜的 m 和 σ 均比纯膜低,因此可以说

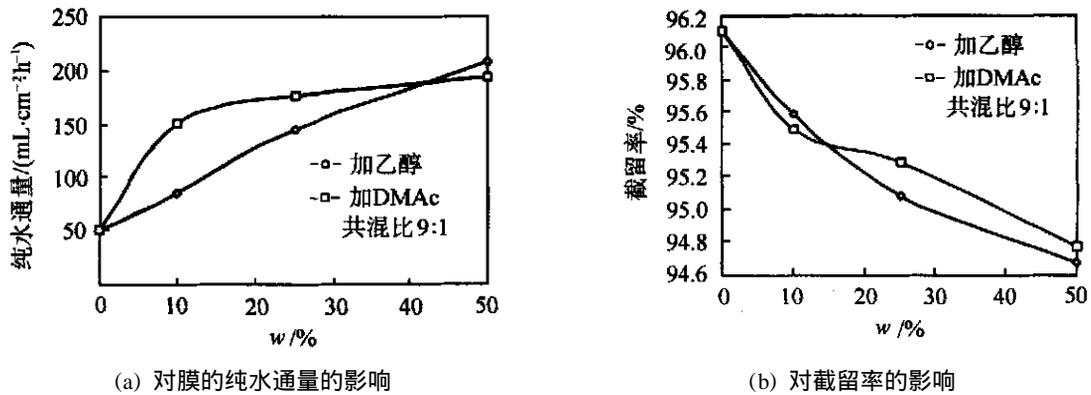


图 5 凝胶浴组成对膜性能的影响

表 4 膜的阻力增大系数

膜样品	污染前水通量/(mL·cm ⁻² ·h ⁻¹)	污染后水通量/(mL·cm ⁻² ·h ⁻¹)	阻力增大系数	润湿角/(°)
纯 PVDF1	2.75	1.44	0.91	61.14
纯 PVDF2	20.38	12.5	0.63	
共混比 9:1	17.5	12.2	0.43	60.95

共混膜的抗污染性能优于纯的 PVDF 膜。

2.6 膜的化学稳定性测试

将纯 PVDF 膜、纯 CA 膜与共混比为 9:1 的共

混膜浸入盐酸(pH = 1)、烧碱(pH = 14)和纯双氧水溶液中,浸泡约 100 h 后取出,观察膜的外观并测定其性能,结果如表 5 所示。实验中发现,纯 CA 膜经

表 5 膜的化学稳定性

测试溶液		纯水通量/(mL·cm ⁻² ·h ⁻¹)		水通量变化 / %	截留率 / %		截留率变化 / %
		浸泡前	浸泡后		浸泡前	浸泡后	
HCl (pH = 1)	PVDF	6.0	6.2	+3.3	97.2	95.4	-1.9
	9:1	49.5	54.6	+10.3	96.6	90.3	-6.5
	CA	26.0			94.8		
NaOH (pH = 14)	PVDF	6.0	8.3	+38.9	97.2	91.4	-6.0
	9:1	49.5	55.7	+12.5	96.6	91.8	-5.0
	CA	26.0			94.8		
纯 H ₂ O ₂	PVDF	6.0	6.6	+1.6	97.2	97.0	-0.2
	9:1	49.5	55.0	+11.1	96.6	94.2	-2.5
	CA	26.0	37.5	+44.2	94.8	84.1	-11.3

pH 为 1 的酸浸过后,腐蚀严重,由扫描电镜观察,断面已经不存在膜孔,没有进行膜性能测试的必要性,而 PVDF 膜和共混膜受的影响不大。表 5 表明,共混比为 9:1 的共混膜相对于纯 PVDF 膜抗碱性能较优越,抗氧化性有所下降,韧性也有所下降。

总之,CA 的加入,确实很大程度地改善了 PVDF 膜的许多性能,但也同时引入了一些问题,在以后的研究中应加强增韧和改善抗氧化性的工作。

3 结论

1) 采用粘度法、DSC 扫描等手段,对 PVDF/CA 体系相容性进行了研究,结果表明:在本实验的条件下,PVDF 和 CA 属于部分相容体系,PVDF/CA =

9/1 时,相容性最好;在 PVDF/CA = 9/1,聚合物含量为 15%,添加剂为氯化锂的条件下,可制得水通量为 49.5 mL/(cm²·h)、对卵清蛋白截留率大于 96% 的优质超滤膜,比相同制膜条件下的纯 PVDF 膜的水通量提高 6.25 倍。

2) 当共混体系中 CA 的质量分数从 0 增加到 100% 时,膜的纯水润湿角从 61.1° 下降到 42.8°,增加了 PVDF 的亲水性,但同时也降低了膜的韧性,所以需要进行增韧研究。

3) 在本实验条件下,共混膜提高了纯 PVDF 膜的抗碱性能和纯 CA 膜的抗酸性能,但抗氧化性能不如纯 PVDF 膜。

4) 添加剂对共混体系的影响较大,使用氯化锂

可以使共混体系的相容性更好;当氯化锂含量在2%~8%时,随添加剂量的增加,纯水通量下降,截留率上升;改变共混比,对LiCl的需求可能不同,有可能制得性能更好的膜,这有待进一步研究.

参 考 文 献

- [1] 化学工程手册编辑委员会. 化学工程手册[M]. 北京:化学工业出版社,1987. 58~59.
- [2] 梁国明,陆晓峰,刘光全,等. 特种高分子合金超滤膜性能与结构研究[J]. 膜科学与技术,1995,15(1):40~45.
- [3] 上海市塑料研究所. 聚合物结构与性能[M]. 上海:上海科学技术文献出版社,1980. 245.
- [4] 孙漓青,钱英,刘淑秀,等. 聚偏氟乙烯/磺化聚砜共混相容性及超滤膜研究[J]. 膜科学与技术,2001,21(2):1~5.
- [5] 于志辉,钱英,付丽,等. 聚偏氟乙烯/聚丙烯腈共混超滤膜研究[J]. 膜科学与技术,2000,20(5):10~15.
- [6] 李锁定,刘忠洲. 共混超滤膜和复合超滤膜的研究现状与发展[A]. 北京膜学会成立三周年论文集[C]. 北京:北京膜学会,1994. 17~23.
- [7] 尹秀丽,邓焯. PVDF/PS共混超滤膜的研究[J]. 水处理技术,1997,23(2):131~134.

Study on the preparation and characteristics of PVDF/CA blend ultrafiltration membrane

WANG Zhan, LÜ Yawen, WANG Shumei, YIN Ni, LIU Shuxiu, QIAN Ying
(College of Environment and Energy Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

Abstract: The PVDF/CA blend ultrafiltration membranes were made by phase reverse method, which were characterized by water flux, protein retention, chemical stability and antifouling. The effects of the preparation parameters such as additive species, coagulation bath and the mass ratio of PVDF to CA on the membrane performance were investigated. And the compatibility between PVDF and CA was early discussed.

Key words: PVDF; CA; blend; membrane fouling; compatibility

新世纪美国膜技术市场仍将看好

美国商务通讯公司(BCC)是一家专门从事科技商务活动和信息服务的企业,并经常对世界膜技术市场进行调研和分析,时常发表颇具权威性的调研报告,并得到业内人士的认可.

最近BCC公司在“新世纪的膜技术”报告中,再次预计在今后的五年间,美膜市场的年平均增长速率(AAGR)为8.3%,到2005年,膜市场将接近24亿美元.其中美国的反渗透(RO)市场2000年为2.38亿美元,年增长速率为8.3%;纳滤(NF)是RO的一个分支,其市场销售额为0.33亿美元.RO和NF市场结合起来的年平均增长速率为7.9%,预计到2005年总计将达到3.97亿美元.美国超滤(UF)市场为2.48亿美元,年平均增长速率为7.6%,预计到2005年超过3.52亿美元.2000年,美国的微滤(MF)膜市场为7.07亿美元,年平均增长速率为9.7%,预计到2005年将超过10.25亿美元.超滤和微滤加在一起的市场最大,预计今后将以每年平均8.7%的最高速率增长.此外,微滤、超滤和反渗透加在一起约占2000年总销售额的75%,约12亿美元.美国膜与组件的销售额约占世界膜市场的1/3,由此可以推测,到2005年,世界膜市场将超过70亿美元.

BCC公司认为,膜技术在商业上的应用已有30多年的历史,足以证明该技术是可行的,如RO可主要用于海水和苦咸水淡化,以及作为流出液的终端处理方法,并已成为新一代最有竞争力的水处理方法.NF在应用中具有溶剂稳定性优点,并正在成为提高饮用水质量的重要手段.UF可广泛用于畅销医药和生物技术领域,并在不断得到改进的同时,找到新的应用领域.此外,无机膜材料和组件正在帮助解决UF膜仍然存在的污染问题以及高聚物膜的耐温和稳定问题.MF膜则主要用于医药和电子仪器制造等多种领域.可以预料今后的膜技术市场仍将看好.

本世纪的工作重点,仍趋向于生产选择性更好,稳定性更高和生产能力更高,且运行良好的膜设备.因此,在膜的研究和开发方面,要在过去大量实践并已获得丰富知识的基础上,不必替换现有的基本聚合物类型或无机底物,而是要把工作的重点转移到仔细调整工程系统或改进组件设计上,而且还要采用一些真正可行的膜表面改进技术,例如等离子体技术,接枝共聚技术,活性配位体和亲合性以及其它化学和物理方法来修饰膜表面,提高膜的分离性能等.此外,在重视膜分离功能开发的同时,仍需加强对有效和节能膜的开发,这对拓展膜的应用领域是十分重要的.总之,今后的膜技术市场会有更大的发展和更加美好的前景.

(王从厚 供稿)