

聚氯乙烯超过滤膜性能的稳定化

高以烜 赵玉琴

(北京工业大学)

摘 要

本文着重研究和讨论了聚氯乙烯(PVC)超过滤膜制膜液结构的稳定性,并改进了制膜液的组成,控制PVC在DMA溶剂中的溶解温度和添加剂用量等,是PVC超过滤膜性能稳定化的重要保证。用C₄醇和PEG双组分添加剂,以DMA为溶剂的PVC超过滤膜在0.25MPa压力下,截留率($\bar{M}=68000$)>98%,透水率>25ml/cm²·h。

迄今为止,在工业中应用的超过滤膜主要有醋酸纤维素、聚砜、磺化聚砜、聚砜酰胺、聚丙烯腈及其共聚物等,但使用时它们存在一定的局限性。如醋酸纤维素膜pH适用范围仅4—7,且不耐细菌、微生物侵蚀。聚砜类膜的耐温性和化学稳定性比醋酸纤维素膜有大幅度提高,但对强酸、碱溶液的处理仍有一定限制,因而开发高化学稳定性的膜材料是重要的研究课题。

在商品化的高分子材料中,PVC具有优良的耐酸碱性。将PVC均聚物溶解在适当的溶剂中所制备的涂层,能经受酸、碱、盐水、油类、食品、腐蚀性气体和大气的老化^[1]。且PVC的价格仅为聚砜的五分之一。利用PVC制作的微孔滤膜已商品化。近年又相继开展了PVC超过滤膜的研究^[2-4]。作者在文献[2]中报道了PVC双组分和多组分制膜液的流变性以及PVC超过滤膜的物化稳定性,并且利用了C₄醇为添加剂制备截留率($\bar{M}=68000$)>90%,透水率为20—150ml/cm²·h的PVC超过滤膜。本文是在上述研究工作的基础上,进一步研究了影响PVC超过滤膜性能稳定的因素,通过改变制膜液的配方进一步提高膜的质量,从而为PVC超过滤膜的工业化生产提供了良好的试验依据。

试 验 部 分

1. 原料

高分子树脂:聚氯乙烯(PVC),XS-II型($\bar{M}=4.49 \times 10^4$)

溶剂:二甲基乙酰胺(DMA)

添加剂:C₄醇、聚乙二醇(PEG)

2. 膜制作与有关性能参数的测试

将PVC树脂、溶剂、添加剂按不同配比混合,加热搅拌溶解。用流延相转化法在玻璃板上制作平板膜,室温和相对湿度60—70%下成膜,流延厚度0.2mm,蒸发时间15s,自来水冷浸凝胶固化。

透水率: 用BD-UF 1 型多功能超滤器测定, 在0.30mPa下将膜预压30min, 在0.25 mPa下测试膜的透水率, 膜的有效面积21cm²。

截留率: 测定膜对0.1%牛血清白蛋白($\overline{M} = 68000$)的截留能力, 牛血清蛋白浓度用HP8451紫外分光光度计测定。

制膜液粘度: 用NDJ-1 型旋转粘度计并配以自制的恒温槽测试, 在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下测试PVC溶液的粘度。

结 果 和 讨 论

1. 制膜液结构的稳定性

制膜液结构是指整个制膜液体系的热力学状态, 它取决于制膜液的组成与温度。反映制膜液结构的重要物理参数是粘度。稳定的制膜液粘度是超过滤膜性能稳定的重要保证, 但是粘度的控制在工业制膜中往往被忽略, 这主要是没有注意到制膜液粘度可能发生的变化以及对膜性能造成的影响。作者在文献[2]中曾指出, 溶剂种类和配制工艺对PVC制膜液粘度的影响, 本文进一步研究了PVC溶解温度对粘度的影响。试验表明, 在不同温度下溶解PVC配制同一组成的制膜液时, 当制膜液再冷至室温, 其粘度并不一致, 如图1所示。由图可见溶解温度的倒数与制膜液粘度的对数呈良好的线性关系。用最小二乘法进行回归处理, 对PVC: DMA = 1:9的三组分制膜液, 其粘度与溶解温度的关系为:

$$\ln \eta = \frac{2025}{T_d} - 0.699$$

它表明随着溶解温度的增加, 制膜液的粘度下降, 同时溶解时间缩短。

从热力学角度, 在恒压下制膜液体系自由能的变化可用下述方程表述:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

即体系自由能变化除了取决于PVC与DMA混合时的焓变 ΔH , 熵变 ΔS , 同时与温度 T 有关。PVC在溶解过程中 $\Delta S > 0$, 而 ΔH 与各组分分子相互作用特性有关, 由于PVC为弱质子供给体与DMA的质子接受体相互作用, 使体系放热, 而 $\Delta H < 0$, 即:

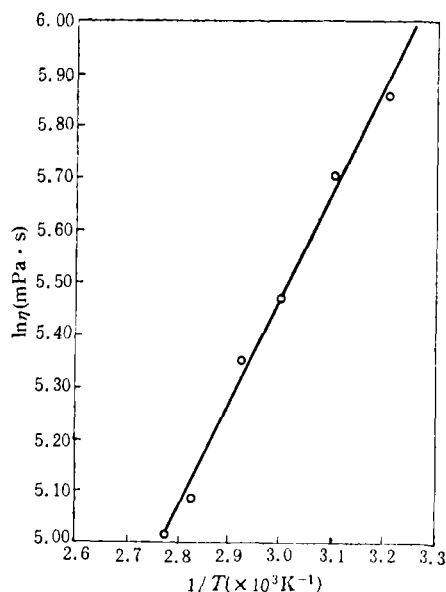
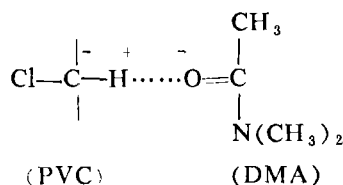


图1 PVC不同溶解温度对制膜液粘度的影响

Fig.1 Effect of PVC dissolving temperature on viscosity of casting solutions

随着 T 的增加, $\Delta G \ll 0$, 使PVC更有利于在DMA中溶解, 粘度下降, 而在较低温度下, PVC的不完全溶解性使制膜液中形成大量高粘度的PVC胶团。

从动力学角度, 任何一种分子链在松弛过程中松弛时间对温度的依赖关系大都符合Arrhenius方程, 即

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}}$$

随着温度 T 的增加, 链松弛时间 τ 将减少, 结果是溶解速度加快, 制膜液粘度下降。

试验了不同溶解温度的制膜液对PVC超滤膜性能的影响, 结果见表1。由表可见, PVC的溶解温度在PVC的玻璃化温度(87°C)附近制膜时, 能获得较高、较稳定的截留率和透水率。显然这与制膜液中PVC的良好溶解所形成的较小而均匀的PVC网络和网络聚集体有关。

表 1 PVC的溶解温度对PVC超滤膜性能的影响

Table 1 Effect of PVC dissolving temperature on performances of PVC ultrafiltration membranes

溶解温度 ($^\circ\text{C}$)	截留率 ($\bar{M} = 68000$) (%)	透水率 ($\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)
40	66.8	24.0
50	82.5	38.9
60	96.1	28.6
70	94.3	27.4
80	98.4	35.4
88	97.1	36.6

影响制膜液结构的稳定因素除了PVC溶解温度外, PVC溶解时, 长时间的机械搅拌也有利于制膜液的稳定, 文献〔5〕报道了在PVC微孔滤膜制膜液的配制中, 为稳定其粘度, 需一周的搅拌时间。因长时间的机械搅拌有利于削弱大分子间的作用力, 使PVC在溶剂中有更好的分散性。例如在相同温度和机械搅拌下, 将粉状PVC树脂逐步加入DMA中, PVC的溶解只需约1 h, 若将DMA加入PVC中则需5 h才能溶解, 而且后者一经放置易产生冻胶, 前者却不易形成冻胶。

2. 制膜液组成的改进与稳定性

试验了与文献〔2〕不同的 C_4 醇添加剂, 以及 C_4 醇与聚乙二醇(PEG)混合添加剂对膜性能的影响, 结果见表2和表3。结果表明, 试验所用 C_4 醇添加剂所制PVC超滤膜截留率比文献〔2〕高, 而用PEG的混合添加剂, 膜的截留率比用单一 C_4 醇高。表2表明, 随着 C_4 醇用量的增加, 透水率明显增加而截留率变化不大, 显然增加 C_4 醇用量, 使膜表面孔数增多, 而孔尺寸无显著变化, 即增加了制膜液中高分子网络和网络聚集体数量而不影响其大小。但过高的 C_4 醇用量使膜强度下降。 C_4 醇的加入可能会使PVC的溶剂化作用所削弱, 因 C_4 醇与溶剂DMA形成氢键, 即:

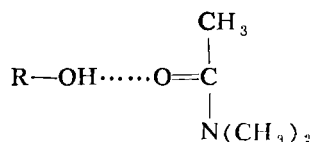


表 2 C₄醇添加剂对PVC超滤膜的影响Table 2 Effect of C₄ alcohol additive on performances of PVC ultrafiltration membranes

添 加 剂 (%)	透 水 率 (ml/cm ² ·h)	截 留 率	
		$\bar{M} = 38000$	$\bar{M} = 35000$
5	2.3	96.4	18.3
10	4.3	97.8	—
15	18.3	98.2	21.6
20	22.9	98.2	25.7
25	51.4	98.7	31.5

表 3 C₄醇-PEG添加剂对PVC膜性能的影响Table 3 Effect of C₄ alcohol-PEG additive on performances of PVC ultrafiltration membranes

添加剂含量 (%)		透 水 率 (ml/cm ² ·h)	截留率 ($\bar{M} = 68000$) (%)
C ₄ 醇	PEG		
10	5	25.8	97.6
10	10	27.4	99.2
10	15	19.4	99.1
10	20	28.6	97.5
10	25	20.6	99.0

从而使PVC分子链趋向卷曲, 有利于形成均匀的高分子网络和网络聚集体。当在制膜液中再引入PEG, 由于它比C₄醇具有更多的一OH基, 它与溶剂形成氢键的程度更高, 对PVC溶剂化作用削弱更大一些, 因此, PVC分子链的卷曲程度比用单一C₄醇时高, 由此形成的高分子网络和网络聚集尺寸也稍小, 从而使膜的截留率比用单一C₄醇添加剂时略有升高, 如表3所示。PEG的加入使膜的强度增加, 使针孔等缺陷减少, 但应适当控制PEG用量, 过多的用量易使制膜液形成冻胶, 当PEG含量为25%时, 制膜液稍一放置就几乎失去流动性, 虽可通过热解冻, 但影响制膜液结构稳定性, 适宜的PEG用量不仅仍可保持较高的透水率和截留率, 同时, 由于制膜液粘度的增加, 更有利于PVC管式膜的制作。PEG的适宜含量为5—10%。

3. 膜冷浸凝胶温度的影响

经流延和溶剂部分蒸发的膜, 在自来水中冷浸凝胶固化。考察了冷浸温度对透水率的影响。在25—50℃范围内, 随着温度增加, 透水率略有下降的趋势, 但变化并不显著, 这种变化趋势与膜热收缩有关。试验结果见表4, 因此, 对膜性能稳定, 冷浸温度并不是重要参数, 通常在20—30℃范围是适宜的。

表 4 冷浸温度与膜透水率

Table 4 Temperatures of coagulating solution and water flux of PVC UF membranes

冷浸温度 (℃)	25	28	32	35	40	50
透水率 (ml/cm ² ·h)	22.3	22.9	22.3	21.7	19.4	18.3

4. PVC超滤膜的形态结构

用扫描电镜观察了工业PVC超过滤膜的断面形态结构, PVC超过滤膜为典型的指状孔结构, 见图2。

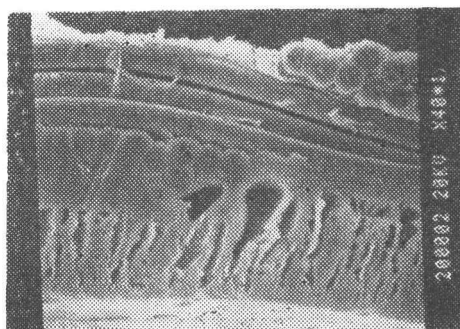


图2 PVC超滤膜断面形态结构

Fig.2 Sectional microstructure of
PVC ultrafiltration membrane

结 论

1. PVC超滤膜性能的稳定性与制膜液配制时PVC的溶解温度有关, 在其玻璃化温度附近(80—90℃)溶解时所制备的膜具有较稳定的性能。

2. 为防止制膜液冻胶的形成, 加热、长时间的搅拌和适宜的添加剂量是有效的。

3. 在C₄醇添加剂的基础上再加入PEG第二添加剂, 可以增加制膜液粘度和膜强度, 增加膜的平整性, 减少针孔折皱等缺陷, 同时可提高膜的截留率。此种膜在0.25mPa, 25℃时, 截留率($\bar{M}$ = 68000) > 98%, 透水性 > 25ml/(cm²·h)。

参 考 文 献

- [1] Lachmund D O, 1961. Corrosion Control Report. Amercoat corp., (12):5
- [2] 高以烜, 马炳伦, 缪亚岸等, 1988. 聚氯乙烯超滤膜及其稳定性. 水处理技术, 14(5):278
- [3] 张金城, 缪亚岸, 高以烜等, 1987. PVC管式超过滤膜的研制. 全国反渗透、超过滤、渗透蒸发论文报告会, 浙江, 湖州
- [4] 武冠英, 孙本惠, 胡慧娟等, 1987. 铸膜液结构对聚氯乙烯超滤膜性能的影响. 水处理技术
- [5] 广濑幸夫, 清水晃, 1978. ポリ塩化ビニル微孔膜の構造と性能. 高分子论文集, 35(7):435

1989年9月26收到。

STABILIZATION OF PERFORMANCES OF POLYVINYL CHLORIDE ULTRAFILTRATION MEMBRANE

Gao Yiyuan Zhao Yuqin

(Beijing Polytechnic University)

ABSTRACT

The stability of structure of casting solution of PVC UF membrane was studied, and the composition of casting solution improved. Controlling the dissolving temperature of PVC in DMA and the additive content is very important to ensure stable performance of PVC UF membrane. When C₄ alcohol and PEG are used as additive and DMA as solvent, the retention ratio ($\bar{M}$ = 68000) of UF is more than 98% and its water flux is more than 25ml/cm²·h while UF is used under the condition of operation pressure 0.25 mPa.