

PVDF/PAN 共混超滤膜

尹秀丽* 宋艳秋

(天津纺织工学院材料科学系 天津 300160)

关键词 聚偏氟乙烯, 聚丙烯腈, 共混, 超滤膜

共混是改变高分子材料性能的重要手段, 已发现用聚合物共混的方法能制得性能优异的共混聚合物分离膜^[1~5]. 聚偏氟乙烯(PVDF)和聚丙烯腈(PAN)是两种各具特色的分离膜材料, PAN 以其价廉、易制膜而受到重视, 但由于耐酸碱性能较差, 使其应用受到限制. 而 PVDF 具有优异的耐腐蚀及耐酸碱性能. 本文研究了 PVDF/PAN 共混膜的特性, 制得了大通量的共混超滤膜.

聚偏氟乙烯特性粘度为 0.67, 上海有机氟研究所提供; 聚丙烯腈分子量为 4.0~4.5 万, 上海石化总厂生产; 牛血清蛋白(BSA)分子量为 6.7 万, 中国科学院上海生物化学试剂研究所提供; 聚乙二醇(PEG)日本进口, 广州化学试剂供应站; 其它试剂为 AR 或 CP 级. 超滤器自制, 有效面积为 36.3 cm²; 日立 X-650 扫描电镜(SEM); 1122 型 Instron 拉力机.

用 L-S 相转化法制备超滤膜, 在 0.2 MPa 下预压 1 h, 在 0.1 MPa 下用无离子水测定通量(f); 用 0.05%~0.1% BSA 溶液、751G-紫外分光光度计测定截留率(R).

结果与讨论

判断两种聚合物溶混特性的有效方法是用溶度参数(δ). 如果两种聚合物的溶度参数(分别为 δ_1 和 δ_2)使 $|\delta_1 - \delta_2| > 0.5$, 则两种聚合物部分溶混, 如 $|\delta_1 - \delta_2| < 0.5$, 则均相溶混. 也就是说, 两种聚合物的溶度参数愈接近, 溶混性愈好. 从 PVDF 和 PAN 的溶度参数值分析, $\delta_{PVDF} = 15.10^{[6]}$, $\delta_{PAN} = 14.39^{[9]}$, 相差大于 0.5, 因此属部分溶混聚合物. 对此, 分别以二甲基乙酰胺(DMAC)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 观察其在不同温度、不同配比下的溶解现象, 结果如表 1. 由表 1 可见, PVDF 与 PAN 属部分溶混聚合物, 溶混性能与溶解温度有关, 且溶剂也有一定影响. 在高温下(80℃), 配比为 5:5 时仍能溶混为均匀溶液, 但将这种溶混好的溶液放置约 24 h, 温度降低约十几度时, 便开始分层. 因此在一般制膜条件下, 只有当两种聚合物之一大量存在时, 才能得到稳定的铸膜液.

表 1 PVDF/PAN 的溶混性能

温度/℃	DMAC						NMP					
	1:9	3:7	5:5	7:3	9:1		1:9	3:7	5:5	7:3	9:1	
25		×	×	×					×	×		
40			×	×					×			
55			×						×			
70			×									
80												

. 澄清透明溶液, ×. 放置分层. 聚合物浓度为 16%.

表 2 列出了用 PEG 为添加剂时, 其分子量对膜性能的影响. 结果表明, PEG 分子量变化

对共混膜性能的影响较之单组份膜要小些,且影响规律也不同于单组份膜. 这可能与 PVDF 和 PAN 是部分溶混体系有关. 由于 PVDF 和 PAN 不能达到微观均匀混合,大分子间隙较大,聚合物聚集体间不很紧密,因此造成膜孔不同于单组份膜孔的变化.

表 2 添加剂分子量对膜性能的影响

PEG 分子量	PVDF		PAN		PVDF PAN= 1 9		PVDF PAN= 9 1	
	<i>f</i>	<i>R</i>	<i>f</i>	<i>R</i>	<i>f</i>	<i>R</i>	<i>f</i>	<i>R</i>
	/ mL · cm ⁻² · h ⁻¹	/ %	/ mL · cm ⁻² · h ⁻¹	/ %	/ mL · cm ⁻² · h ⁻¹	/ %	/ mL · cm ⁻² · h ⁻¹	/ %
400	35. 9	95. 3	89. 7	90. 7	166. 2	94. 3	104. 7	87. 1
600	50. 4	95. 1	91. 6	92. 4	110. 6	99. 7	101. 8	88. 5
2000	63. 8	92. 5	100. 4	86. 5	106. 8	92. 2	112. 4	86. 8
6000	96. 5	90. 3	131. 5	85. 1	225. 2	87. 3	132. 3	84. 4

聚合物浓度 16%; 添加剂浓度 4%; 溶剂 DMAC.

PEG 是膜的致孔剂,为使膜有不对称性,铸膜液中要有一定量的 PEG,才能使膜有较大的透水能力. 对于 PVDF/PAN 共混膜,研究结果表明,当添加剂浓度达 4%,共混膜的水通量随添加剂的继续增加变化不大,而截留率则有所下降(表 3).

表 3 添加剂浓度对共混膜性能的影响

PEF-600 用量/ %	PVDF PAN= 1 9		PVDF PAN= 9 1	
	<i>f</i> / mL · cm ⁻² · h ⁻¹	<i>R</i> / %	<i>f</i> / mL · cm ⁻² · h ⁻¹	<i>R</i> / %
4	110. 6	99. 7	101. 8	88. 5
8	120. 5	95. 0	109. 4	60. 3
10	118. 7	86. 6	108. 4	64. 6
12	114. 6	80. 1	109. 8	69. 8

聚合物浓度 16%, 溶剂 DMAC.

从以上制膜工艺对膜性能的影响结果可见,共混聚合物浓度变化对膜性能的影响较为显著. 但基本规律与对单组份膜影响规律相似. 当恒定 PVDF 与 PAN 配比为 1 9 时,共混物浓度从 10% 增加到 20%,膜的通量(*f*)减小;而截留率(*R*)却大幅度提高. 在本研究条件下,当共混聚合物浓度为 16% 时,所制共混膜综合性能最佳(表 4).

表 4 聚合物浓度的影响

共混聚合物浓度/ %	<i>f</i> / mL · cm ⁻² · h ⁻¹	<i>R</i> / %	共混聚合物浓度/ %	<i>f</i> / mL · cm ⁻² · h ⁻¹	<i>R</i> / %
10	208. 6	79. 3	16	110. 6	99. 7
14	188. 5	84. 1	20	92. 5	99. 0

添加剂 PEG-600, 浓度 4%; 溶剂 DMAC.

为了进一步考察膜的实用价值,测定了单组份及共混膜(湿膜)的强度,结果如表 5.

表 5 湿膜强度

拉伸方向	拉伸强度/ MPa			
	PVDF	PAN	PVDF PAN= 1 9	PVDF PAN= 9 1
横向	2. 75	3. 95	3. 11	2. 00
纵向	2. 98	4. 37	3. 32	2. 22

添加剂 PEG-600, 浓度 4%; 聚合物浓度 16%, 溶剂 DMAC.

结果表明,共混膜的强度低于单组份膜的强度,这可能与 PVDF/PAN 不属于均相溶混,且膜结构较疏松有关. 另外,共混膜的耐化学性能优良. 将 PVDF/PAN= 1 9 的共混膜浸在盐酸、硝酸、氢氧化钠、高锰酸钾等多种试剂中,10 d 后再测定其透水速度与截留率,均无太大

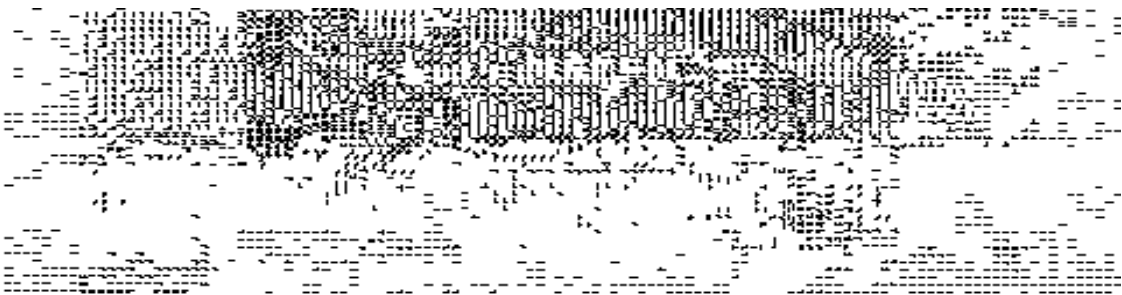


图 1 共混膜的电镜图

PVDF/PAN: *a.* 1/9; *b.* 9/1

变化. 而纯 PAN 浸入同样的化学试剂, 透水速度及截留率都大幅度下降. 从以上讨论可清楚地知道, 当 PVDF 与 PAN 配比为 1/9; 共混物浓度为 16%; 添加剂 PEG-600 含量为 4% 时, 可制出综合性能优异的共混膜. 用扫描电镜观察此膜的形态结构(图 1), 可发现, 当其它条件不变, 调整 PVDF 与 PAN 的配比为 9/1 时, 所制膜的形态结构与配比为 1/9 时的大不相同. 图 1*a* 所示的膜结构断面是均匀且密集的指状孔, 表面致密, 背面孔小且均匀; 而图 1*b* 所示的结构, 虽然也属指状孔, 但孔大且不匀, 背面孔亦又大又不均匀, 因此使截留率降低.

参 考 文 献

- 1 王保国, 蒋维均. 水处理技术, 1995; **21**(1): 11
- 2 Ling A L, Jian Q Y, Pao S Y *et al.* *Desalination*, 1992; **86**: 291
- 3 Anthony R C. *Ultrafiltration Membranes and Applications*, New York and London: Plenum Press, 1980: 89
- 4 Marze. Ger 2917903, 1979
- 5 口信一, 滨本义人, 吉田浩一等. 日本公开特许公报, 81-86, 941, 1981
- 6 Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*, 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1975
- 7 高以煊, 叶凌碧. 膜分离技术基础. 北京: 科学出版社, 1989: 80

Ultrafiltration Membrane from PVDF/PAN Blend

Yin Xiuli^{*}, Song Yanqiu

(*Department of Material Science, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin 300160*)

Abstract The compatibility of polyvinylidene fluoride(PVDF) and polyacrylonitrile(PAN) has been investigated. The influence of the compatibility of the blend solution and casting technology on the membrane properties has been examined. The results showed that the PVDF/PAN ultrafiltration membrane made from homogeneous and clear casting solution of blend possessed fairly great flux and high retention ratio and the membrane morphologically consisted of uniform finger-like holes.

Keywords polyvinylidene fluoride, polyacrylonitrile, blend, ultrafiltration membrane