

# 聚氯乙烯(PVC)超滤膜及工业化

高以焯 赵玉琴 吕秀开 马炳伦 姚士仲 李佩琦

(化学与环境工程学系)

李洁剑 张金城 缪亚岸 翼文清

(无锡化工研究设计院)

**【摘要】** 研制了截留相对分子量界限为 67000(牛血清蛋白), 透水速度为  $40\sim 50\text{ mL}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  (0.3MPa) 的聚氯乙烯(PVC)增强型超滤膜. 讨论了制膜液结构, 成膜工艺等对膜性能的影响, 测试了膜的物化性能及膜的形态结构, 并制备了干化的 PVC 超滤膜. 同时, 用 PVC 超滤膜制作了  $\phi 100\text{ mm}$  卷式超滤组件, 产水量可达  $800\text{ L}/\text{h}$  (0.1MPa).

**【关键词】** 聚氯乙烯(PVC), 超滤膜, 膜

**【中图分类号】** TB324

在商品化的超滤膜中, 从膜的物化稳定性来看, 以聚偏氟乙烯、聚砜为优, 但其原料价格偏高, 制膜条件要求严格. 因此, 原料价格低廉的超滤膜, 在商品竞争上就具有重要意义.

在已有的高分子材料中, PVC 具有优良的耐酸碱性. 将 PVC 均聚物溶解在适当溶剂中所制得的涂层, 能经受酸、碱、盐水、油类、酯类、食品、腐蚀性气体和大气的老化<sup>[1,2]</sup>. 卫生级 PVC 工业产品的发展, 大大扩展了 PVC 的应用领域, 目前, PVC 原料的价格仅为聚砜的约 1/5. 由于 PVC 这些特点, 已有人进行了 PVC 微孔滤膜的研究<sup>[3~6]</sup>. 对 PVC 超滤膜的研究近年也引起重视<sup>[7,8]</sup>.

本研究工作考察了制备工业化 PVC 超滤膜的主要影响因素及所获得的膜性能.

## 1 试验方法

### 1.1 原料

1.1.1 聚氯乙烯树脂(北京化工二厂及无锡电化厂产品, 主要特性参数见表 1).

表 1 PVC 树脂粘度、相对分子量及其分布(GPC 法)

项目	xs- II	xs- III	xs- IV	xs- V	xs- VI (卫生级)
$[n]$	1.36	1.01	0.93	0.74	1.03
$\bar{M}_n \times 10^4$	4.49	4.39	4.08	3.45	4.82
$\bar{M}_w \times 10^4$	16.5	10.2	9.31	6.37	10.60
$\bar{M}_z \times 10^5$	6.28	1.99	2.19	1.28	2.58
$\bar{M}_n \times 10^4$	13.8	9.38	8.46	6.23	9.61
$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	3.68	2.32	2.28	1.95	2.21

收稿日期: 1990-12-27.

\* 本题系国家攻关项目 75-70-02-18 专题, 于 1990 年 9 月通过国家级鉴定.

1.1.2 溶剂 二甲基甲酰胺(DMF), 二甲基乙酰胺(DMAC), N-甲基吡咯烷酮(NMP)等, 均为CP级。

1.1.3 添加剂 11种醇; 8种脂; 2种水溶性聚合物; 3种酞以及醚等。

## 1.2 膜的制作与膜性能测试

1.2.1 膜的制作 将PVC树脂、溶剂、添加剂按一定质量比例混合, 适当加热搅拌溶解配成制膜液, 用相转化法在玻璃板或基材(无纺布、海涤绸)上流涎成膜。成膜条件: 室温、相对湿度为50%~70%, 流涎厚度为0.1~0.3mm, 冷浸介质为自来水。

### 1.2.2 膜性能测试

截留率: 测定膜对质量比为0.1%牛血清蛋白(BSA)( $M=67000$ )、细胞色素C等标准分子物质的截留能力。标准物浓度用751型紫外分光光度计和HP8451紫外分光光度计对照测定。

透水速度: 用BD-UF1型多功能超滤器等测定。膜在0.35MPa下预压30~40min后, 在0.3MPa下测试透水速度。膜的有效面积为 $21\text{cm}^2$ 。

### 1.3 膜结构及其他主要参数的测试

1.3.1 膜形态结构的观察 将样品用液氮冷冻干燥处理。真空镀金。用日立S-450扫描电镜观察膜的自然断面形态。

1.3.2 膜化学结构观察 用红外光谱仪, 测定膜的红外光谱图。

1.3.3 制膜液粘度 用NDJ-1型旋转粘度计, 测试在 $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ 条件下PVC制膜液的粘度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制膜液的结构特性

制膜液的结构主要取决于制膜液的组成与温度。稳定的制膜液结构是提高膜性能重现性的重要保证, 制膜液结构的重要参数是粘度。

PVC的含量对制膜液粘度有明显影响。随PVC含量增加, 粘度上升。图1给出了以DMAC为溶剂的制膜液体系, PVC浓度与制膜液粘度的关系。显然, 含量高的PVC对粘度的影响要比含量低的大得多。因此, 从制膜液粘度要求, 应当控制PVC的含量。

溶剂类型不仅与制膜液的粘度相关, 而且对制膜液的稳定性有重要影响。不同溶剂的双组分制膜液的粘度随时间的变化规律见图2所示。图2表明用DMAC和NMP为溶剂时, 粘度基本上与时间无关。但以DMF为溶剂时, 粘度随时间而增加, 直至出现冻胶, 制膜液失去流动性。这种冻胶在多组分制膜液中也能出现。Severs用结晶来解释了氯乙烯-醋酸乙烯共聚物树脂溶液的粘度

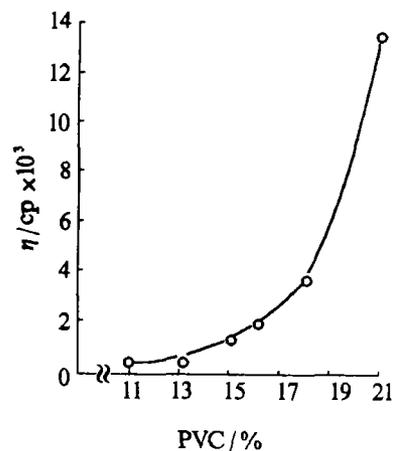


图1 PVC含量对制膜液粘度的影响

随时间增加的现象<sup>[9]</sup>。这种解释对PVC-DMF双组分制膜液也是适用的。从另一角度分析, 在相同PVC浓度下, 制膜液的粘度按溶剂划分则 $\text{DMF} > \text{NMP} > \text{DMAC}$ , 该顺序与溶剂溶解度参数 $\delta_s$ 相一致, 即 $\delta_{\text{DMF}}(12.1) > \delta_{\text{NMP}}(11.3) > \delta_{\text{DMAC}}(10.8)$ , 对于PVC当 $\delta_{\text{SP}}=9.5$ 时,

按 $|\delta_s - \delta_{sp}| < 1.7 \sim 2$ 的可溶性原则, 则 DMF, NMP, DMAC 与 PVC 溶解度参数差的绝对值分别为 2.6, 1.8 和 1.3. 较低的数值反映了溶剂与 PVC 混合自由能的较小变化. 从而使 PVC 有更好的溶解性及低的粘度.

图 1 结果还表明, 要获得稳定的制膜液结构选择 DMAC 和 NMP 溶剂为宜. 但仅仅从溶剂选择仍是不足的, 对不同溶剂尚需控制不同的 PVC 浓度, 对 DMF 溶剂必须控制 PVC 浓度  $< 11\%$ . 对 DMAC 溶剂, 需控制 PVC 含量  $< 19\%$ . 否则极易在室温条件下形成制膜液冻胶.

## 2.2 制膜液的配制工艺对制膜液结构特性的影响

### 2.2.1 制膜液的溶解温度的影响

不同温度下溶解的制膜液, 在返回室温后的粘度不同. 图 3 给出了 3 组分制膜液的粘度随溶解温度变化的关系. 在  $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  范围内, 随着溶解温度的增加, 制膜液粘度几乎呈直线关系下降. 上述变化可以从热力学与动力学 2 方面解释.

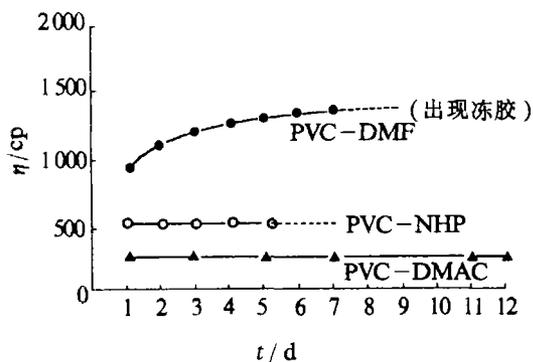


图 2 双组分制膜液粘度随时间的变化

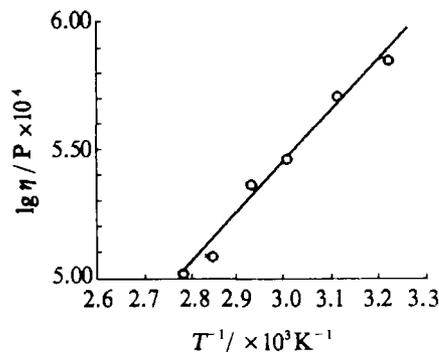


图 3 制膜液的溶解温度对制膜液粘度的影响

从热力学来看, 高分子在溶剂中溶解时, 自由能的变化为:

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

高分子溶解性的高低, 取决于  $\Delta G$  的大小, 对于相同组成的制膜液它们的混合焓  $\Delta H$  恒定, 对于极性高分子在极性溶剂中的溶解, 体系放热, 则  $\Delta H < 0$ . 而高分子在溶解过程中, 混合熵  $\Delta S > 0$ . 随着溶解温度的增加,  $\Delta S$  值增大, 而  $\Delta G$  值则愈小, 高分子在溶剂中的溶解性能也就愈好, 高分子溶液的粘度也就愈趋降低.

从动力学上来看, 高分子在溶剂中溶解是高分子链的松弛过程, 这种松弛对温度的依赖性大都符合 Arrhenius 方程

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

式中  $\tau$  为松弛时间,  $T$  为绝对温度,  $R$  为气体常数,  $\Delta H$  为松弛过程所需的活化能,  $\tau_0$  为常量. 随着溶解温度的增加,  $e^{\Delta H / RT}$  降低, 则  $\tau$  减小, 高分子链松弛速度增加, 从而加速了高分子的溶解, 使制膜液粘度下降.

制膜液溶解温度引起的制膜液粘度变化, 对膜性能产生明显的影响, 如表 2 所示. 温度增加, 膜的透水与截留性能均提高. 表明制膜液趋于形成更多的尺寸较小的高分子网络,

从而使膜具有更多的尺寸较小的网络聚集体孔。当制膜液溶解温度在 PVC 玻璃化转变温度附近时(80 ~ 90 °C)。能获得比其他温度下更佳更稳定的膜性能。

以上研究表明, 制膜液温度的恒定, 是提高膜性能重现性的重要保证。

### 2.2.2 制膜液配制工艺的影响

合理的制膜液配制工艺可以防止和减小制膜液形成高分子冻胶。冻胶是高分子链之间由范德华力形成的交联结构。加热、机械搅拌或振荡, 添加无机盐是使冻胶解冻的常用方法。为防止 PVC 形成冻胶, 加

热和机械搅拌是有效的。但是添加无机盐却不象某些芳香聚酰胺冻胶那样使 PVC 冻胶解冻。因此, 比较起来以加热更为有效。但同时必须辅以机械搅拌。以单纯的机械搅拌来制取均匀稳定的制膜液约需 1 周时间。而辅以加热的方式, 约 5 ~ 6 h 即可完成。

## 2.3 制膜液组成及成膜工艺条件对膜性能的影响

### 2.3.1 制膜液组成对膜性能的影响

用 PVC 和溶剂混合的双组分制膜液制备的超滤膜。膜性能与溶剂种类有关。以 DMF, DMAC 和 NMP 为溶剂时, 随着溶剂沸点增加。膜孔隙率略有增加, 透水速度加大, 截留率以 NMP 效果最好。但是, 用双组分制膜液要获得高的截留率较为困难。因而较适宜用作微孔滤膜的制备。表 3 给出了双组分制膜液所制备的膜性能。

表 3 双组分制膜液与膜性能

制膜液组成	孔隙率/%	透水速度/ $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	截留率( $\bar{M}_n = 67000$ )/%
DMF-PVC	80 ~ 87	43.2 ~ 73.1	76
DMAC-PVC	86 ~ 87	19.8 ~ 87.5	49
NMP-PVC	86 ~ 94	151.1 ~ 162.6	77.5

对多组分的 PVC 制膜液。研究了 PVC 浓度及不同种类添加剂对膜性能的影响。

表 4 给出了以 t-BA 为添加剂。以 DMAC 为溶剂时, PVC 浓度对膜性能的影响。由表 5 可见随 PVC 浓度增加, 膜透水速度下降, 截留率上升。对于添加剂试验了 11 种

表 4 PVC 浓度与膜性能

PVC 浓度/%	透水速度/ $\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	截留率( $\bar{M}_n = 67000$ )/%
15	72.4	95.4
16	55.8	96.6
17	30.2	97.6
18	21.0	98.7

醇、8 种酯不同相对分子量的 2 种水溶性聚合物, 以及醚、酞、酰胺类等有机物对膜性能的影响。酯类是 PVC 树脂的增塑剂, 易形成高弹性、高收缩或发粘过软的膜, 即使能成膜, 透水速度也很小, 因此不能用酯类作添加剂。试验了  $C_1, C_4 \sim C_6, C_8$  等脂肪醇、芳香醇及多元醇, 结果表明, 以  $C_4$  醇作为添加剂性能良好, 聚乙二醇也可以作为添加剂。单组分的  $C_4$  醇添加剂, 随  $C_4$  醇含量上升透水速度明显增加, 截留率也有所上升。(如表 4 所示), 在  $C_4$  醇添加基础上引入 PEG 第 2 添加剂。可获得高的截留率, 同时有利于增加膜强度。结果见表 6。

为了减小膜在冷浸凝胶阶段的收缩应力, 将表面活性剂作为第 3 添加剂进行了试验。表 7 给出了以 OP 表面活性剂作为第 3 添加剂时对膜性能的影响。结果表明, 透水速度有所下降

而截留率增加。

表5 C<sub>4</sub>醇添加剂含量对膜性能的影响

制膜液中C <sub>4</sub> 醇含量/%	透水速度/ $\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$\bar{M}_w=67\ 000$	$\bar{M}_w=35\ 000$
5	2.86	96.4	18.3
10	4.29	97.8	—
15	18.29	98.2	21.6
20	22.86	98.2	25.7
25	51.43	98.7	31.5

表6 PEG第2添加剂对膜性能的影响

PEG含量/%	透水速度/ $\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	截留率/ $(\bar{M}_w=67\ 000)/\%$
5	28.6	97.6
10	27.4	99.2
15	19.4	99.1
20	—	97.5
25	20.6	99.0

表7 OP第3添加剂对膜性能的影响

OP/%	PEG含量/%	透水速度/ $\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	截留率/ $(\bar{M}_w=67\ 000)/\%$
0	2.5	40.0	96.4
	5	41.4	96.5
	10	41.4	98.5
1	2.5	32.8	96.8
	5	34.3	98.4
	10	34.3	99.0

### 2.3.2 成膜工艺条件对膜性能的影响

与其他膜材料相似, PVC超滤膜性能的主要影响因素是制膜液结构和冷浸凝胶介质的条件. 在确定水为冷浸凝胶介质后, 试验了水温对膜性能影响. 室温在 $10\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内时, 对膜性能无明显影响. 随着水温的升高, 由于PVC大分子能量的增加, 膜开始产生脱水收缩, 膜结构趋于稳定化, 在PVC玻璃化温度附近更为明显. 膜的脱水收缩使透水速度略有下降, 但由于结构稳定性的增加, 更明显地表现出膜的透水速度随着进料液温度上升而上升的规律. 图4是经预压和热处理的PVC超滤膜的透水速度与进料液温度的关系. 图中: (I)在 $0.35\text{ MPa}$ 下预压 $40\text{ min}$ . (II)经 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, (III)经 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, (IV)经 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, (V)在 $0.35\text{ MPa}$ 下预压 $180\text{ min}$ .

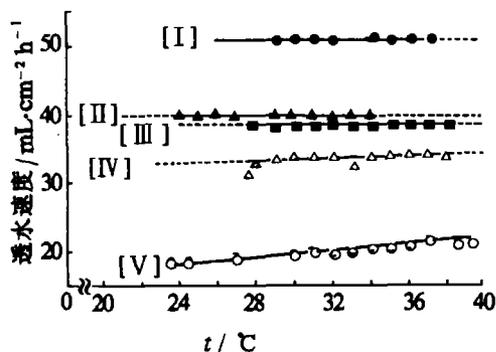
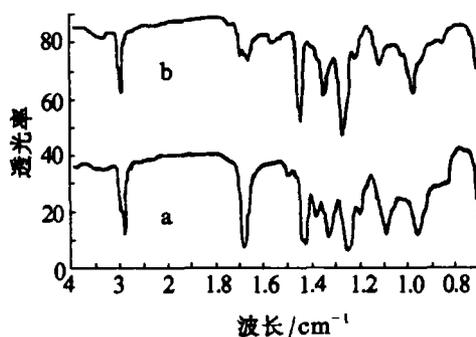


图4 透水速度与进料液温度的关系



a  $0.5\text{ mol/L NaOH}$  浸泡 351 d  
b  $0.05\text{ mol/L NaOH}$  浸泡 351 d

图5 PVC超滤膜的红外光谱图

### 2.4 PVC超滤膜的物化稳定性

表8给出了PVC超滤膜在不同浓度酸、碱水溶液及丙酮、无水乙醇中浸泡72h后的性能变化. 由表8可见, 除丙酮外, 膜表现出良好的化学稳定性.

试验还考察了 PVC 超滤膜在 0.1 mol/L NaOH 和 0.05 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中长期 (270 d) 浸泡后膜性能的变化。膜的截留率 ( $M_w = 67\,000$ ) 仍大于 90%，膜的红外光谱图 (图 5) 也表明, PVC 的典型谱带 (1 250/cm<sup>-1</sup>, 340/cm<sup>-1</sup>, 1 430/cm<sup>-1</sup>) 均保留存在, 证明了 PVC 膜良好的耐酸碱性。这主要在于卤原子的相对不活泼性, 也可能是由于用溶液法制作的 PVC 膜比 PVC 粉末有更高的结晶度<sup>[10]</sup>。

表 8 PVC 膜的化学稳定性 (浸泡 72 h)

浸泡液	透水速度/mL cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>		截留率 ( $M_w = 67\,000$ ) / %	
	浸泡前	浸泡后	浸泡前	浸泡后
0.1 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	72	79.8	98.6	95.7
0.05 mol·L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	68.4	75.6	98.6	99.8
0.1 mol·L <sup>-1</sup> HCl	72	91.2	98.6	96.1
0.1 mol·L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	72	71.4	98.6	97.5
丙酮	41.4	膜收缩	—	膜收缩
无水乙醇	79.2	91.2	98.6	98.2

## 2.5 PVC 超滤膜的增强与工业化

### 2.5.1 PVC 超滤膜的增强

用无纺聚酯布或涤纶绸作 PVC 超滤膜的增强材料均能获得良好的膜性能。

例 1: 采用 3 组分 PVC 制膜液, 在无纺布上以 200 m/h 速度流涎成膜。蒸发时间为 3 s, 冷浸温度 18 ℃, 膜的性能为透水速度 87 mL/cm<sup>2</sup>, BSA 截留率 96.4%。

例 2: 采用 4 组分 PVC 制膜液, 在 100 g/m<sup>2</sup> 的国产无纺布上以 200 m/h<sup>-1</sup> 速度流涎成膜, 蒸发时间 14 s, 冷浸温度 19 ℃ 膜性能为透水速度 33.2 mL/cm<sup>2</sup>·h, 截留率 90%。

例 3: 采用 3 组分 PVC 制膜液, 在国产涤纶绸上流涎成膜, 蒸发时间 14.5 s, 冷浸 21 ℃, 所获得的膜性能 39.6 mL/mh BDS 的截留率为 97.5%, 卵清蛋白截留率为 64.3%。

例 4: 研制  $\phi 100$  mm 卷式超滤组件在无锡微电子联合公司, 无锡卫生防疫站、江苏省微生物研究所和无锡酶制剂厂通过性能测定或生产应用, 证明该组件的透水速度大于 80 L/m<sup>2</sup>·h。截留相对分子量界限为 67 000, 产水量可达 800 L/h (0.1 MPa)。可满足电子工业及其他行业在水质净化和浓缩分离方面的需要。

### 2.5.2 用国产涤纶绸增强 PVC 超滤膜的形态的结构与截留分子量

国产涤纶绸增强 PVC 超滤膜断面形态为典型指状孔结构。如图 6 所示, 用例 3 制备的 PVC 超滤膜。膜的截留分子量曲线见图 7。进料液分别为分子量为  $5 \times 10^3$ ,  $1 \times 10^4$ ,  $4 \times 10^4$ ,  $5 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$  种葡聚糖混合物的水溶液, 含量为 0.6%。采用凝胶色谱法测试。

### 2.5.3 湿态 PVC 超滤膜的干化处理

试验研究了将湿态 PVC 超滤膜用各种表面活性剂, 增塑剂组成的水溶液对 PVC 超滤膜的浸泡及浸泡后 PVC 超滤膜干燥条件对膜性能的影响。表 9 给出了几种浸泡剂对膜性能的影响, 由表 9 可见。当甘油含量大于 30% 时, 干化后的膜能保持原有的膜性能, 随着甘油含量增加, 膜的透水速度和截留率都呈增加趋势。在甘油浸泡剂中加入十二烷基苯磺酸钠, 与单纯用甘油相比, 在相近的膜性能下可减小甘油用量。

经浸泡后的 PVC 超滤膜, 可以在室温下干化, 升高干化温度会引起膜透水速度下降而截留率上升。

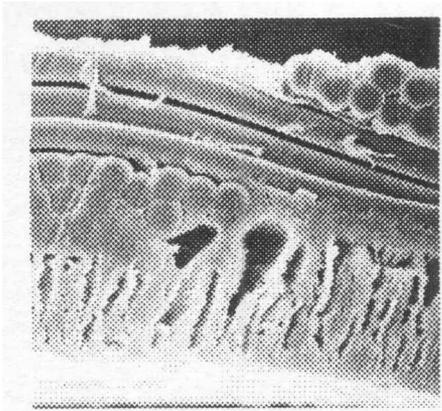


图6 增强 PVC 超率膜断面扫描电镜结构

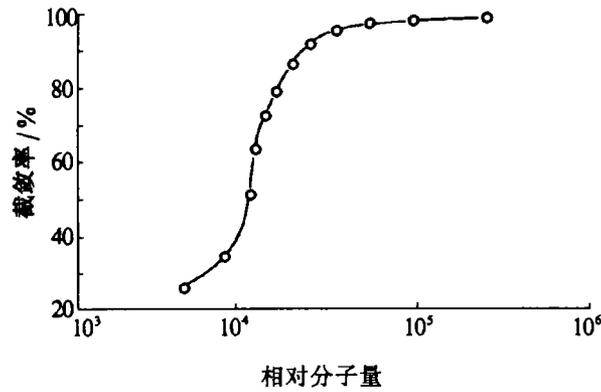


图7 增强 PVC 超率膜的截留相对分子量分布

表9 浸泡剂对 PVC 超率膜性能的影响

甘油/%	浸泡剂 十二烷基苯磺酸钠/%	透水速度 /mL cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	截留率 (M <sub>r</sub> =67000) / %
0	0	12.2	93.5
15	0	10.2	90.3
30	0	15.1	94.8
40	0	14.3	93.5
50	0	16.6	95.7
60	0	17.4	96.7
15	0.5	15.1	93.3
30	0.5	13.4	93.7
40	0.5	14.5	94.4
50	0.5	17.4	95.8

## 2.6 PVC 干化超滤膜的缺陷修整

由于各种因素的影响工业化的 PVC 干化超滤膜有时难免存在针孔等缺陷。我们对针孔等缺陷的修补剂及修补技术进行了研究，对针孔用聚氨酯修补剂能获得满意的效果，修补点有良好柔韧性，不易发生剥落。

## 3 结论

将 PVC、DMAC、C<sub>4</sub>醇等组成的多组分制膜液，用相转化法在聚酯无纺布或涤纶绸上直接流涎，制备了增强 PVC 超滤膜。膜性能可以通过制膜液结构及冷浸凝胶等条件加以调节。控制制膜液的组成与用量，溶解温度，配制工艺及膜的后处理干化条件，是稳定膜性能的重要保证。

已制备的增强 PVC 超滤膜(干膜)，膜的透水速度 40~50 mL/cm<sup>2</sup>·h，BSA 的截留率 >90%。

## 参 考 文 献

- 1 Lachmund D O. Corrosion Control Report Amercoat Corp, 1961, 12: 25
- 2 Doolittle A. Materials Protection, November 1963
- 3 广濑幸夫. 清水晃. 高分子论文集. 1978 (7): 35
- 4 HIROSE S, Shimizu A, Nose T. Appl J polym Sci. 1979, 23
- 5 Hirose S, Hayashi M, Tamura N, et al. J Mol Catal. 1979, 6:251 1980, 9
- 6 Hirose S, Yasukawa E. J Appl. Polym. Sci. 1981, 26
- 7 高以烜, 缪亚岸等. 聚氯乙烯超过滤膜性能的稳定化. 水处理技术, 1988, 5: 14
- 8 高以烜, 赵玉琴. 聚氯乙烯超滤膜及其稳定性. 环境化学, 1990, (4): 66
- 9 Sevdets E T. Rheology of polymers Reinhold Publishing Co. New York: 1962
- 10 Krimm S, Ernamoto S. J Polym Sci, 1964, 2 A: 669

## Polyvinyl Chloride (PVC) Ultrafiltration Membrane and Its Industrial Production

Gao Yixuan Zhao Yuqin Lu Xiukai Ma Binglun Yao Shizhong Li Peiheng

( Department of Chemistry and Environmental Engineering )

Li Jiejian Zhang Jincheng Miao Yaan Xi Wenqing

( Wuxi Chemical Institute )

**【Abstract】** The strengthened polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane with molecular weight cut off 67 000 (BSA), water flux  $40\sim 50\text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  (0.3MPa) was prepared. The influence of the structure of casting solution and other conditions on the performance of the membrane was tested and the microstructure of the membrane was observed. Using the PVC UF membrane, the  $\Phi 100\text{mm}$  spiral UF module was developed, the water producing capacity of which is  $800\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

**Key Words:** polyvinyl chloride (PVC), ultrafiltration (UF)