

# 正交法研究 PVDF-PVB 共混超滤膜\*

李磊<sup>1,2</sup>, 李强<sup>1,2</sup>, 林汉阳<sup>3</sup>, 洪昱斌<sup>3</sup>, 丁马太<sup>2</sup>, 何旭敏<sup>1,2</sup>, 蓝伟光<sup>2,3</sup>

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005;  
3. 三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022)

**摘要:** 通过干湿相转化法, 制备聚偏氟乙烯(PVDF)/聚乙烯醇缩丁醛(PVB)共混平板超滤膜; 并通过正交法, 研究 PVDF/PVB 共混比及其在铸膜液中所占的质量分数以及大、小分子添加剂种类及其含量对膜性能的影响。结果表明, PVDF/PVB 以 8:2 的共混比在铸膜液中占 20% (质量分数, 下同), 5% 的聚乙二醇-1500 为大分子添加剂, 3% 的乙二醇为小分子添加剂, 所制得的膜综合性能较好: 接触角为 58°, 通量为 532.2 L/(m<sup>2</sup>·h), 截留率为 99.74%, 拉伸强度为 1223 Pa, 断裂伸长率为 67.5%。

**关键词:** PVDF; PVB; 超滤膜; 正交实验

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011)06-1100-04

## 1 引言

聚偏氟乙烯(PVDF)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膜界青睐<sup>[1]</sup>; 但其亲水性差, 致膜通量小且易污染而严重制约着其在这方面的发展。提高 PVDF 的亲水性, 成为当前一大热点。国内主要的工作是共混改性; 然而, 已报道过的共混剂, 都因其与 PVDF 的相容性差等原因而未能取得预期的效果。聚乙烯醇缩丁醛(PVB)具有良好成膜和抗冲击性能, 分子主链上有亲水性羟基<sup>[2]</sup>, 且溶解度参数很接近于 PVDF, 理论上可与之完全相容。本文以它作为 PVDF 的共混剂, 以期通过两者的互补、协同效应, 使得 PVDF/PVB 共混膜既能保持 PVDF 原有的优点, 又可有效地提高亲水性和膜通量。同时运用正交法确定各种因素的最佳配比。

## 2 实验

### 2.1 实验材料和器材

PVDF, Solef; PVB(30T), Kuraray; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP) K30、PEG-1500(CP)、PEG-4000(CP)、牛血红蛋白(BR)等均购于国药集团; N,N-二甲基乙酰胺(CP), 韩国三星。

通量测试仪(自制); 拉伸测试仪, 天水 WDS-5; 接触角仪, JC2000A; 场发射扫描电子显微镜, LEO 1530; 差示扫描量热仪(DSC), Netzsch DSC204。

### 2.2 膜的制备

按一定配比, 令 PVDF 与 PVB 共溶于适当溶剂, 加入适量添加剂, 搅匀, 脱泡(超声 12h 再于 70°C 烘箱内静置 12h)。将所得之铸膜液流延在洁净平整的玻璃板上, 用自制刮刀刮制成膜, 并放入凝胶浴浸泡 24h, 即制成 PVDF/PVB 共混平板膜。

### 2.3 共混膜性能测定

#### 2.3.1 通量测试

待测平板膜置于自制通量仪中, 测定 0.10 mPa 压力下一定时间  $t$ (h) 内的渗透液体积  $V$ (L)。用下式计算膜通量  $J$ (L/(m<sup>2</sup>·h)):

$$J = \frac{V}{A_m t}$$

其中,  $A_m$  是膜总面积(m<sup>2</sup>)。

#### 2.3.2 截留率测试

分别测定牛血红蛋白溶液膜滤前、后的浓度, 并按下式计算膜的截留率:

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100\%$$

式中,  $R$  为截留率(%);  $C_F$ 、 $C_P$  分别为牛血红蛋白溶液膜滤前、后的浓度(mol/L)。

#### 2.3.3 拉伸测试

膜试样为 4cm × 1cm 长方形。在室温下以 5mm/min 拉伸速率测定其拉伸强度与断裂伸长率。每个试样测定 6 组数据, 取其平均值。

## 3 正交实验表的确定

通过预实验初步确定影响 PVDF/PVB 共混超滤膜性能的因素有共混比及铸膜液浓度, 大、小分子添加剂的种类及其含量; 同时确定铸膜液中膜材料的最佳质量分数为 20%; 大分子添加剂最佳的添加量为 5%。因此, 固定上述这两个量, 以表 1 所示的四因素三水平正交试验探索最佳制膜条件<sup>[3-6]</sup>。

## 4 结果与讨论

### 4.1 相容性分析

以 10°C/min 扫描速率, 在 -80~100°C 扫描温度范围, 采用 DSC 测定共混膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )。若是仅仅出现一个介于两组分  $T_g$  之间的  $T_g$ , 则表明

\* 基金项目: 福建省科技合作计划资助项目(2010I0012)

收到初稿日期: 2010-10-12

收到修改稿日期: 2010-12-23

通讯作者: 何旭敏

作者简介: 李磊 (1986-), 男, 江苏连云港人, 在读硕士, 师承蓝伟光教授, 从事高分子膜材料研究。

两者是相容的;而如果出现的是分别对应于两组份  $T_g$  的两个  $T_g$  峰,则表明并不相容<sup>[7]</sup>。

表 1 正交实验表

Table 1 Table of orthogonal arrays

编号	PVDF/PVB 共混比	大分子 添加剂	小分子 添加剂	小分子添加量 (质量分数,%)
膜 1	9:1	PVP	氯化锂	1
膜 2	9:1	PEG-4000	乙二醇	3
膜 3	9:1	PEG-1500	丙三醇	5
膜 4	8:2	PVP	乙二醇	5
膜 5	8:2	PEG-4000	丙三醇	1
膜 6	8:2	PEG-1500	氯化锂	3
膜 7	7:3	PVP	丙三醇	3
膜 8	7:3	PEG-4000	氯化锂	5
膜 9	7:3	PEG-1500	乙二醇	1

纯 PVDF 和纯 PVB 的  $T_g$  分别为  $-34$  和  $55^\circ\text{C}$ 。图 1 显示,在所研究的共混比范围内,所有 PVDF/PVB 膜的 DSC 曲线都只出现一个介于上述两个温度之间的  $T_g$ ;只是随着 PVB 含量的增加,会逐渐向 PVB 的  $T_g$  趋近。说明 PVDF 和 PVB 有很好的相容性。

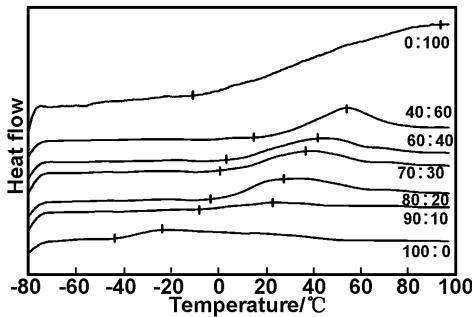


图 1 不同共混比 PVDF/PVB 膜的 DSC 曲线

Fig 1 DSC curves of PVDF/PVB membranes in different blend ratios of PVDF to PVB

## 4.2 正交实验分析

### 4.2.1 正交实验结果

由表 1 进行的正交实验所得到的结果列于表 2。

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal array test

编号	膜通量 ( $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )	截留率 (%)	接触角 ( $^\circ$ )	断裂伸长率 (%)	拉伸强度 (Pa)
膜 1	226.4	0.882	79.9	0.669	1263
膜 2	201.5	0.904	80.0	0.642	913.6
膜 3	190.7	0.929	81.2	0.654	966.9
膜 4	445.0	0.877	66.0	0.548	869.3
膜 5	353.4	0.909	66.8	0.502	707.2
膜 6	314.4	0.987	67.5	0.537	722.9
膜 7	356.5	0.880	58.4	0.360	669.9
膜 8	329.9	0.923	63.4	0.353	609.5
膜 9	291.1	0.954	59.1	0.354	613.1

### 4.2.2 通量分析

膜通量(表 2 第 2 列)正交分析结果如表 3。

分析表明,影响膜通量的主要因素是共混比,极差为 164.7;其次是大分子添加剂的种类,极差为 77.23。亲水性高聚物 PVB 的加入,主要是改善膜的亲水性;

由 SEM 图 2(e)及(f)还可见到,由于 PVB 的共混,膜的截面结构也变为由大的指状孔和上层数目较多的短小指状孔共同组成。两者均有利于膜纯水通量的提高。大分子添加剂则是起着影响孔径的制孔剂作用,孔隙率与其添加量密切相关。预实验已确定最佳的大分子添加量为 5%;从表 3(第 3 列) $k_1 > k_2 > k_3$  可见,以 PVP 作制孔剂时,共混膜的通量为最大。

表 3 通量分析

Table 3 Flux ( $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) analysis

因素	PVDF/PVB 共混比	大分子 添加剂	小分子 添加剂	小分子 添加量
$\bar{k}_1$	206.2	342.6	290.2	290.3
$\bar{k}_2$	370.9	294.9	312.5	290.8
$\bar{k}_3$	325.8	265.4	300.2	321.9
$R_1$	164.7	77.23	22.30	31.57

### 4.2.3 截留率分析

截留率(表 2 第 3 列)正交分析结果如表 4。

表 4 截留率分析

Table 4 Rejection (%) analysis

因素	PVDF/PVB 共混比	大分子 添加剂	小分子 添加剂	小分子 添加量
$\bar{k}_1$	0.905	0.879	0.931	0.915
$\bar{k}_2$	0.924	0.912	0.912	0.924
$\bar{k}_3$	0.919	0.957	0.906	0.910
$R_2$	0.019	0.078	0.025	0.014

从表 4 可以发现,影响截留率的主要因素是大分子添加剂,极差为 0.078;其次是小分子添加剂,极差为 0.025。就膜的截留率而言,PEG-1500 作为大分子添加剂时最高,而 PVP 为最小。添加 PVP 之后,膜表面光滑,膜孔呈网状结构,孔径较大,截留率降低<sup>[8]</sup>;PEG-1500 亲水性较强,能在相转换过程中加快膜的沉淀速度,有利于指状孔的生成,而大孔则未能充分发展,膜表面粗糙而致密,截留率相对较高<sup>[8]</sup>。从 SEM 图 2(e)中可以看到,后者的膜孔径为  $0.004 \sim 0.005 \mu\text{m}$ ,而无明显大孔。小分子添加剂则以 LiCl 时膜的截留率为最高,而丙三醇为最小。LiCl 能以其阳离子与 PVDF 的电子给体作用,形成拟网络结构,使 PVDF 的微胞因荷电而相互排斥,故微胞尺寸均一,膜孔均匀分散<sup>[9]</sup>;还因其易于去除,所成的膜表面光滑发亮,膜孔较小,截留率高;而以丙三醇作小分子添加剂,则因在凝胶过程中添加剂和凝胶剂的交换速度较慢,容易形成疏松结构,致使截留率降低。

### 4.2.4 接触角分析

膜接触角(表 2 第 4 列)正交分析结果如表 5。

接触角是亲水性的主要体现。从表 5 可以发现,影响接触角的主要因素是共混比,且其影响远大于其它因素,这也正是以亲水性的 PVB 作为共混材料的主要原因;其次是大分子添加剂。从表 5 可以发现,随着 PVB 含量的增加,膜的接触角变小,说明其亲水性增强;当 PVDF/PVB 为 7:3 时,接触角达到  $60.3^\circ$ 。大

分子添加剂也会在在一定程度上提高膜的亲水性,尤以PVP的影响为最大。这是因为所添加的PVP会在凝

胶过程中于膜和空气的界面富集,从而令膜的亲水性增加<sup>[9]</sup>。

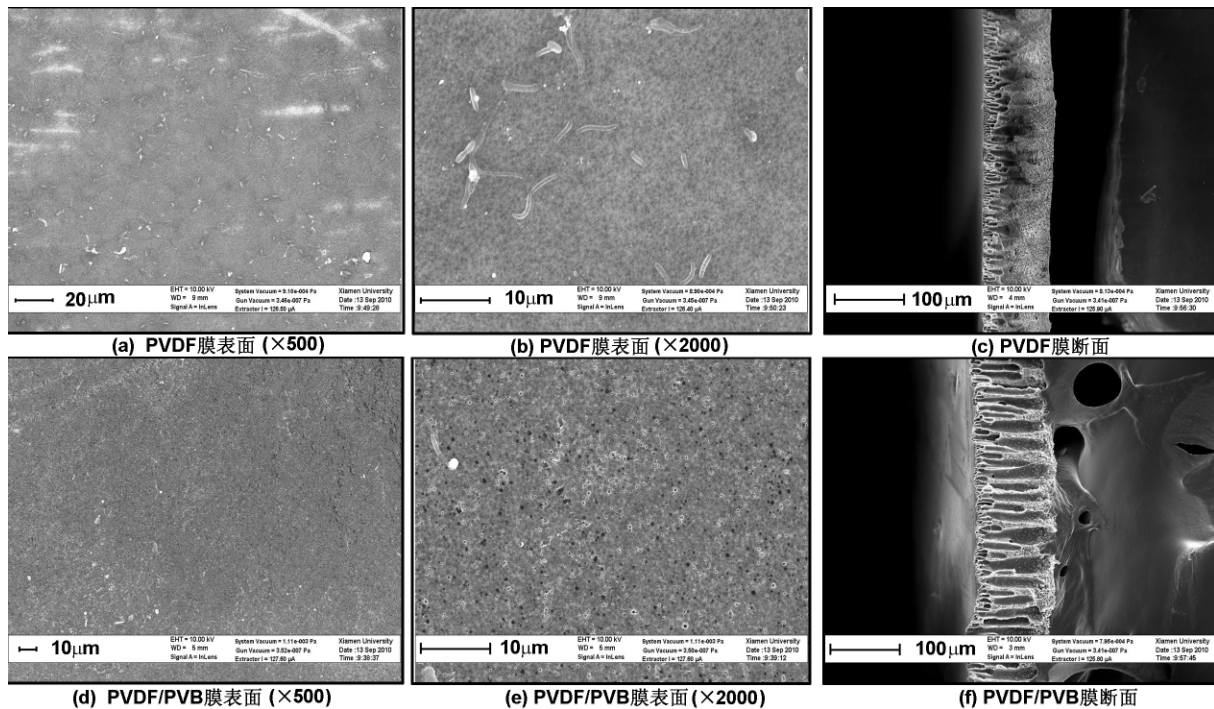


图2 PVDF和PVDF/PVB膜的场发射扫描电子显微镜图

Fig 2 SEM photographs of PVDF and PVDF/PVB membranes

表5 接触角分析

Table 5 Analysis of contact angle ( $^{\circ}$ )

因素	PVDF/PVB 共混比	大分子 添加剂	小分子 添加剂	小分子 添加量
$\bar{k}_1$	80.4	68.1	70.3	68.6
$\bar{k}_2$	66.8	70.1	68.4	68.7
$\bar{k}_3$	60.3	69.3	68.8	70.2
$R_3$	20.1	1.97	1.88	1.61

#### 4.2.5 断裂伸长率和拉伸强度

膜断裂伸长率(表2第5列)和拉伸强度(表2第6列)正交分析结果分别如表6和7。

表6 断裂伸长分析

Table 6 Analysis of elongation at break (%)

因素	PVDF/PVB 共混比	大分子 添加剂	小分子 添加剂	小分子 添加量
$\bar{k}_1$	0.655	0.526	0.520	0.508
$\bar{k}_2$	0.529	0.499	0.515	0.513
$\bar{k}_3$	0.356	0.515	0.505	0.519
$R_4$	0.299	0.027	0.015	0.011

表7 拉伸强度分析

Table 7 Analysis of tensile strength (Pa)

因素	PVDF/PVB 共混比	大分子 添加剂	小分子 添加剂	小分子 添加量
$\bar{k}_1$	1048	934.1	865.1	861.1
$\bar{k}_2$	766.5	743.4	798.7	768.8
$\bar{k}_3$	630.8	767.6	781.3	815.2
$R_5$	417.0	190.6	83.80	92.30

膜材料本身的机械性能决定膜的机械性能,这是主导因素。PVDF是一种强而韧的含氟高分子材料,

随着其含量的减少,膜的拉伸强度和断裂伸长率自然相对降低。在PVDF/PVB为7:3时,与纯PVDF膜相比,其拉伸强度和断裂伸长率均下降50%左右;另外,从图2(f)可见,共混膜的截面系由大的指状孔和上表层数目较多的短小指状孔组成,这种结构也会降低膜的力学性能。因此选择共混比时,就必须综合考虑力学性能、膜通量、截留率和接触角等方面的平衡,以达到最佳的互补。

#### 4.2.6 最佳方案确定

正交分析显示,PVDF/PVB共混比是影响膜的接触角、膜通量、膜强度和断裂伸长率的最重要指标。从表3、5、6和7正交分析结果可以看出,随PVB含量的增加,接触角变小,膜通量增加,在共混比为9:1时,两者为最佳值;而膜强度和断裂伸长率则反之,随PVB含量的增加而下降,在共混比为7:3时,两者为最佳值。因此,兼顾上述各方,选择PVDF/PVB共混比为8:2。

大、小分子添加剂是影响截留率和通量的主要因素。前者对孔径影响较大,而后者对孔隙率影响较大。但两者单独使用时,都不能同时得到较好的截留率和通量。而两者混合使用,则有综合、协同的效果,可使膜结构更近于网络状构型,膜的各种性能也有较大的提高<sup>[10]</sup>。从表4正交分析结果可以看出,添加PVP时,膜的截留率为最小,PEG-1500为最大,但这些小分子添加剂的类别及其添加量对膜截留影响并不明显。选择PEG-1500作为大分子添加剂,是因为它可使膜的截留率为最高;而选择乙二醇作为小分子添加剂,是

因为它可使膜的通量为最大;而 3% 的添加量,则是综合考虑膜通量和截留率的结果。这时,膜的机械性能也很好。

因此,最佳制膜条件最终确定为:PVDF/PVB 以 8:2 的共混比在铸膜液中占 20%,5% 的聚乙二醇-1500 为大分子添加剂,3% 的乙二醇为小分子添加剂。此时,各项性能测试结果为:接触角为  $58^\circ$ ,通量为  $532.2\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,截留率为 99.74%,拉伸强度为 1223Pa,断裂伸长率为 67.5%。

#### 4.3 扫描电子显微镜分析

图 2 分别为纯 PVDF 膜和以最佳制膜条件制得的 PVDF/PVB 共混膜表面及断面的 SEM 照片。

从图 2(a)和(b)可以看出,纯 PVDF 膜表面光滑,没有观察到小孔。实验结果表明,其截留率可高达 100%,但通量相对较小;从图 2(c)及(d)可以看出,PVDF/PVB 共混膜表面出现较多孔径为  $0.004 \sim 0.005\mu\text{m}$  的明显微孔,可增加膜的通量,对牛血红蛋白也有高达 99.74% 的截留率。从图 2(e)及(f)可以看出,纯 PVDF 膜断面呈现典型的不对称结构,虽然上皮层由短小的指状孔组成,但下半部分海绵状的支撑层使得其通量相对较小,而力学性能相对较好。PVDF/PVB 共混膜的断面则由大的指状孔和上表层数目较多的短小指状孔组成,使得其通量相对较大,而力学性能相对较差。

## 5 结 论

PVDF 与一定量的亲水性共聚物 PVB 共混,可明

### Study of PVDF-PVB blend ultrafiltration membrane with orthogonal array design

LI Lei<sup>1,2</sup>, LI Qiang<sup>1,2</sup>, LIN Han-yang<sup>3</sup>, HONG Yu-bin<sup>3</sup>,  
DING Ma-tai<sup>2</sup>, HE Xu-min<sup>1,2</sup>, LAN Wei-guang<sup>2,3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co., LTD, Xiamen 361022, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF)-polyvinyl butyral (PVB) blend ultrafiltration membrane was prepared by using phase-inversion technique. An orthogonal table was designed to study the influences of the blend ratio of PVDF/PVB, and the types of polymer and small molecule additives on the performance of the PVDF/PVB blend ultrafiltration membrane. The experimental results demonstrate an optimal PVDF/PVB system as follows: the blend ratio of PVDF/PVB is 8:2, the solid concentration is 20wt%, polymer additive is PEG-1500 with concentration of 5%, small molecule additive is ethylene glycol and its concentration is 3%. It is found that the contact angle of the membrane decreases from  $88^\circ$  for PVDF to  $58^\circ$ , which clearly suggests that the hydrophilicity of the membrane is improved. The pore diameter of the membrane is between  $0.004\sim 0.005\mu\text{m}$ , the flux of membrane is as high as  $532.2\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  and the rejection rate is above 99%.

**Key words:** PVDF; PVB; ultrafiltration membrane; orthogonal array; ultrasonic deaeration

显改善膜的亲水性。大、小分子添加剂的协同作用,则较大地影响膜的通量和截留率,也有助于亲水性的改善。通过正交实验确定的最佳制膜条件,可制得综合性性能较好的 PVDF/PVB 共混平板膜。

#### 参考文献:

- [1] Mathias U. [J]. Polymer, 2006, 47(7): 2217-2262.
- [2] 赵梓年,程晓艳. [J]. 化工新型材料, 2008, 36(6): 44-46.
- [3] 王淑梅,王湛,张新妙,等. [J]. 膜科学与技术, 2005, 25(3): 63-73.
- [4] Lan Weiguang, Wong M K, Chen Ni, et al. [J]. Analyst, 1994, 119(8): 1669-1675.
- [5] Lan Weiguang, Chee K K, Wong M K, et al. [J]. Analyst, 1995, 120(2): 281-288.
- [6] Lan Weiguang, Wong M K, Chen Ni, et al. [J]. Analyst, 1995, 120(4): 1115-1124.
- [7] Peng yue lian, Sui yan. [J]. Desalination, 2006, 196: 13-21.
- [8] 周 菊,赵建茹,李 玲. [J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2008, 25(2): 198-203.
- [9] 杨晓天,许振良,魏永明. [J]. 膜科学与技术, 2007, 27(4): 26-30.
- [10] 韩 玉,金建波,严咪咪,等. [J]. 宁波大学学报(理工版), 2009, 22(3): 419-424.