

# 添加剂对 PVC/PVB 共混超滤膜性能的影响\*

李强<sup>1,2</sup>, 李磊<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</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, 制备聚氯乙烯(PVC)/聚乙烯醇缩丁醛(PVB)共混平板超滤膜; 考察了 3 种不同型号的 PVB 型号、添加剂聚乙二醇(PEG)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在铸膜液中的含量的不同对共混超滤膜性能的影响。结果表明 PVB 对 PVC 共混改性可有效改善膜的性能, 在不同型号的 PVB 中 PVB-60T 对膜亲水性和分离性能改善最为显著; 当 PEG 含量为 5%, PVP 含量分别为 5% 和 1% 时, PVC/PVB 共混膜分离性能较佳, 纯水通量为 510.1 L/(m<sup>2</sup>·h), 截留率为 98%。

**关键词:** PVC; PVB; 超滤膜; 共混改性; PEG; PVP  
**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A  
**文章编号:** 1001-9731(2011)08-1364-04

## 1 引言

聚氯乙烯(PVC)价廉、耐菌、耐酸碱<sup>[1]</sup>; 但作为膜材料, 存在亲水性、成膜性不足的问题。聚乙烯醇缩丁醛(PVB)有良好的亲水性、成膜性及抗冲击性能, 且能与 PVC 部分互容<sup>[2]</sup>, 因此, 可用于共混改性 PVC, 制备性能优异的超滤膜。

在制膜过程中广为运用的于铸膜液中添加适当的添加剂, 是为了改变其各组分间的相互作用, 尤其是影响聚合物在溶液中的聚集态、热力学行为和凝胶动力学行为, 达到调整膜结构和性能的目的<sup>[3]</sup>。最常用的添加剂有聚乙二醇(PEG)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。已知由于它们的添加, 可以提高溶剂和沉淀剂的交换速率, 加快成膜速度; 可以提高膜的亲水性; 同时, 由于其在成膜过程中部分被洗去, 还可以起到致孔剂的作用<sup>[4]</sup>。但是, 在 PVC/PVB 共混体系中同时添加这两种添加剂, 仍鲜有报道。

本文以 DMAc 为溶剂, 采用干湿相转化法制备出 PVC/PVB 共混超滤膜, 考察了 PVB 的型号(分子量)以及 PVP、PEG 添加量对膜性能的影响, 研究了两种添加剂在 PVC/PVB 共混体系中的作用规律。

## 2 实验

### 2.1 实验材料和器材

PVC(聚合度 1900), 上海氨碱化工有限公司; PVB(60、30T), Kuraray; PVB(航空级)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)K30、PEG-4000(CP)、牛血清蛋白(BR)等,

国药集团化学试剂有限公司; N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)(CP), 韩国三星。

DZF-6050 型真空干燥箱, 上海华连医疗器械有限公司; HH-2 型水浴锅, 国华电器有限公司; 通量测试仪, 自制; JC2000A 型接触角仪, 上海中晨经济发展公司; 场发射扫描电子显微镜, LEO 1530, 德国 LEO 公司; DMA-4 型动态热机械分析仪, Rheometric Scientific Inc.。

### 2.2 膜的制备

将一定配比的 PVC 与 PVB 树脂加入适量 DMAc 中, 再加入适量添加剂, 50℃ 下搅拌至完全溶解, 静置脱泡 12h。将所得之铸膜液流延在洁净平整的玻板上, 用自制刮刀刮制成膜, 并放入水中浸泡 48h, 即制成 PVC/PVB 共混平板膜。

### 2.3 共混膜性能测定

#### 2.3.1 水通量测定

压力恒定为 0.10MPa, 预压 10min, 待滤过水流量稳定后, 再测定一定时间  $t$  (h) 内滤过的纯水体积  $V$  (L), 按照下式计算水通量  $J$  (L/(m<sup>2</sup>·h)):

$$J = \frac{V}{A \cdot t}$$

式中,  $A$  为分离膜的有效导通面积(m<sup>2</sup>)。

#### 2.3.2 截留率测定

分别测定牛血清蛋白溶液膜滤前、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(%);  $C_F$  和  $C_P$  分别为原液和透过液中牛血清蛋白浓度(mol/L)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PVB 对 PVC 的共混改性

#### 3.1.1 PVC/PVB 共混相容性研究

以 DMA 在 30~98℃ 范围(扫描速率为 2℃/min) 测定共混比分别为 100:0、90:10、80:20、70:30、0:100 的 PVC/PVB 共混膜的玻璃化转变温度  $T_g$  (图 1)。由图 1 可知, 纯 PVC 和纯 PVB 的  $T_g$  分别为 87 和 65℃。而所有 PVC/PVB 共混物都出现两个介于

\* 基金项目:福建省科技合作计划资助项目(201010012)

收到初稿日期:2010-11-25

收到修改稿日期:2011-03-25

通讯作者:何旭敏

作者简介:李强 (1986-), 男, 陕西延安人, 在读硕士, 师承蓝伟光教授, 从事高分子膜材料研究。

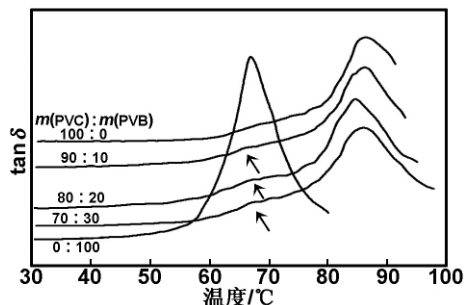


图 1 不同共混比 PVC/PVB 膜的 DMA 曲线  
Fig 1 DMA curves of the PVC/PVB membranes in different blend ratios of PVC to PVB

当 PVC/PVB 为 80 : 20 时,共混物的两个  $T_g$  峰

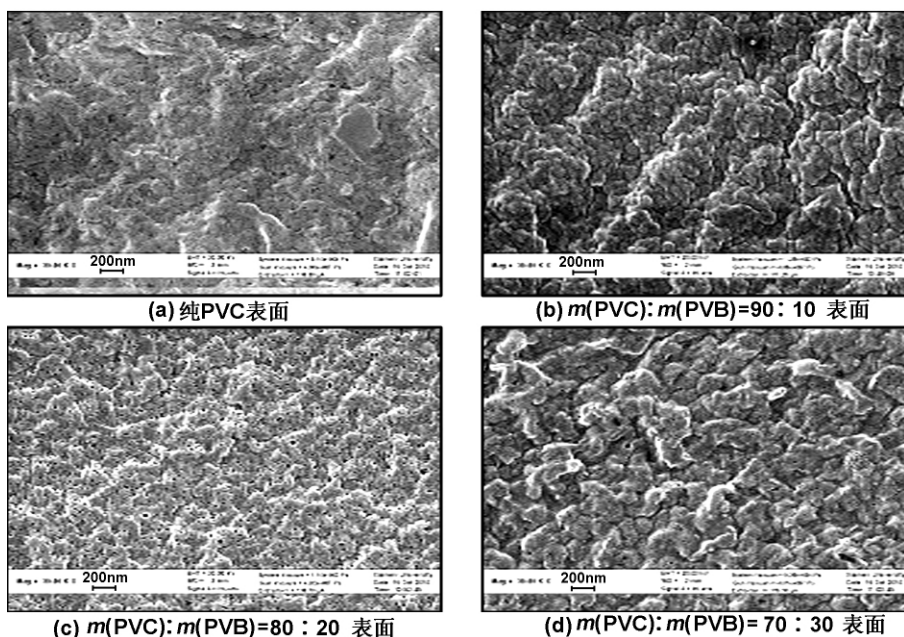


图 2 PVC/PVB 共混膜的电镜照片 (×30000)

Fig 2 SEM photographs of the PVC/PVB membranes (×30000)

表 1 不同型号 PVB 的性质

Table 1 Properties of different PVB resins

|                  | PVB-航空级 | PVB-30T | PVB-60T |
|------------------|---------|---------|---------|
| 羟基含量<br>(质量分数,%) | 18-21   | 24-27   | 24-27   |
| 重均分子量            | 2W      | 3W      | 5W      |
| 粘度 (mPa·s)       | 15~35   | 30~55   | 180~280 |

由表 2 可知 PVB 对 PVC 的共混改性,都使得超滤膜的纯水通量和亲水性明显提高,但提高程度有所不同,依次是:60T>30T>航空级。30T 比航空级羟基含量多,所以更有利于亲水性的改善;而 60T 比 30T 分子量大,在溶剂-非溶剂交换过程中不易被水溶出,其在膜内的残留量较大,导致膜的亲水性增强,膜的纯水通量则随之增大。

### 3.1.3 添加剂 PEG 和 PVP 对共混膜性能的影响

表 3 是添加 PVP 或 PEG 前后 PVC/PVB 共混超滤膜分离性能的对比。由表 3 可知无添加剂时超滤膜通量较低;添加 5% PVP 后,通量显著提高,达到了

最为接近,说明此时二者的相容性最好。

图 2 为显示共混膜微观结构的扫描电镜图。由图 2 可知,  $m(\text{PVC}) : m(\text{PVB}) = 90 : 10, 80 : 20$  和  $70 : 30$  时,共混均一,未发现微观相;相对而言,  $m(\text{PVC}) : m(\text{PVB}) = 80 : 20$  时,共混效果最好。这与 DMA 研究的结果一致。

### 3.1.2 PVB 的型号对共混膜性能的影响

PVB 型号的不同,主要体现其分子量的不同(见表 1)。在固含量同为 14%(质量分数)、共混比为  $80 : 20$  的情况下,PVC 分别与航空级、30 和 60T 3 种不同型号的 PVB 共混,所制得超滤膜的性能如表 2 所示。

770.3L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ),但膜的截留率也随之较明显下降,仅为 85%;添加 5% PEG 后,截留率基本没有变化,但通量有一定程度的改善,达到了 308.4L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )。

表 2 不同型号 PVB 与 PVC 制备共混超滤膜的性能  
Table 2 Performance of the PVC/PVB membranes prepared by different PVB resins

|  | 纯 PVC | PVB-航空级 | PVB-30T | PVB-60T |
|--|-------|---------|---------|---------|
| 水通量<br>(L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )) | 15.7  | 192.1   | 201.9   | 259.5   |
| 接触角( $^\circ$ )                            | 78.0  | 65.0    | 60.5    | 58.7    |

J. H. Kim 对凝胶过程的光投射实验<sup>[6]</sup>证明添加剂 PEG 或 PVP 的加入均会导致溶液热稳定性的下降,从而使分相过程从延时分相转变为瞬时分相。这是因为 PEG 和 PVP 都是亲水性的,它们的加入可以改善膜表面的亲水性,使得膜表面溶剂和非溶剂之间的相互扩散和分相速率加快,所形成膜孔因而增多,膜的纯水通量得以提高;但是,两种添加剂对膜性能和结构的影响还是有所区别:添加亲水性更强 PVP 后,分相速率更快;且因为 PVP 会在膜和空气的界面富

集<sup>[7]</sup>,并在与水接触时溶解于水,形成非溶剂进入膜内部的通道,构成了指状孔的生长点,并在随后的过程向膜母体增长,形成充分发展的指状孔(图3(a));同时,膜表面孔径变大,使膜的水通量显著增大,截留率变小。而添加亲水性相对较差 PEG<sup>[8]</sup>后,膜的分相速率

相对较慢,延时分相时间相对较长,大孔未能充分发展(图3(b)),膜表层也更加致密,因而水通量增大相对较不明显;但由于膜表层仍然较为致密,截留率基本不变。

表3 不同添加剂对 PVC/PVB 共混膜性能的影响

Table 3 Effect of additives on the performance of the PVC/PVB membranes

|    | PVP 含量(%) | PEG 含量(%) | 纯水通量(L/(m <sup>2</sup> ·h)) | 牛血清蛋白截留率(%) | 接触角(°) |
|----|-----------|-----------|-----------------------------|-------------|--------|
| 膜1 | 0         | 0         | 259.5                       | 99          | 58.7   |
| 膜2 | 5         | 0         | 770.3                       | 85          | 50.5   |
| 膜3 | 0         | 5         | 308.4                       | 99          | 54.2   |

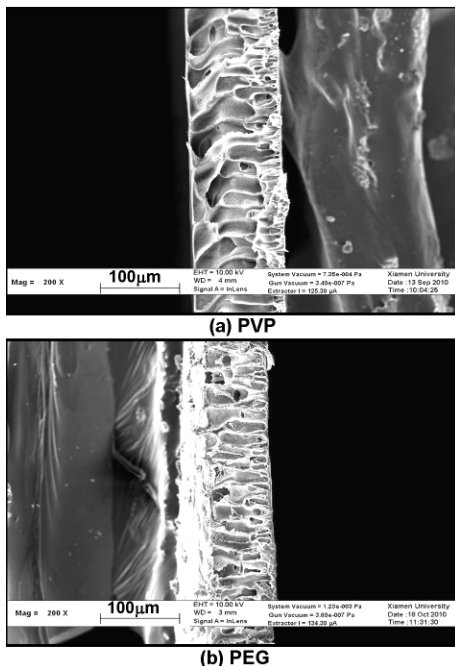


图3 添加不同添加剂制备的 PVC/PVB 超滤膜截面电镜照片(×200)

Fig 3 SEM photographs of the PVC/PVB membranes with different additives (×200)

表4 PVP 和 PEG 共用对 PVC/PVB 共混膜性能的影响

Table 4 Performance of the PVC/PVB membranes by using PVP and PEG as additives simultaneously

|    | PVP 含量(%) | PEG 含量(%) | 纯水通量(L/(m <sup>2</sup> ·h)) | 牛血清蛋白截留率(%) | 接触角(°) |
|----|-----------|-----------|-----------------------------|-------------|--------|
| 膜1 | 0         | 5         | 308.4                       | 99          | 54.2   |
| 膜2 | 1         | 5         | 510.1                       | 98          | 52.7   |
| 膜3 | 3         | 5         | 556.3                       | 89          | 51.5   |
| 膜4 | 5         | 5         | —                           | —           | —      |

添加1%PVP时,体系粘度增大不明显,尚不足以影响膜的分相速率,此时,体系热力学稳定性的下降是主导的影响因素,相分离速度和溶剂非溶剂交换速率都因此而加快<sup>[9]</sup>,膜内指状孔数量增多,使得水通量大幅提高;同样由于PVP加入量较少,膜表层仍然较为致密,截留率基本不受影响。当PVP添加量增大到3%时,由于PVP更容易在膜表面富集,且其分相速率比PEG快,使得膜表面的致密性下降,膜的亲水性也提高,截留率明显下降。

因此,在PVC/PVB共混体系中,在添加5%PEG之后,PVP添加量以1%为宜,此时所制备的超滤膜的

### 3.2 共用 PEG/PVP 添加剂对共混膜性能和结构的影响

#### 3.2.1 对分离性能的影响

鉴于单独添加PEG或PVP后,所制得PVC/PVB共混膜的性能并不尽人意,因此,探索在铸膜液中按不同比例同时添加PEG和PVP对于PVC/PVB共混超滤膜性能与结构的影响。

表4列出同时添加5%PEG和0~5%PVP后PVC/PVB共混超滤膜的性能数据。由表4可知,在同样添加5%PEG之后,再添加1%PVP时,相对于膜1、2的通量明显增大,为510.1L/(m<sup>2</sup>·h),而截留率略有下降,为98%;在PVP的量增加至3%时,膜3的通量随之增大为556.3L/(m<sup>2</sup>·h),但截留率下降较明显,仅为89%;但是在PVP的量进一步增加至5%时,铸膜液就因粘度过大而凝胶,无法成膜。

PEG和PVP的同时加入,一方面改变了铸膜液体系的相平衡关系,加速相分离的发生;另一方面,增加了铸膜液的粘度,降低非溶剂水在支撑层的扩散速度,延迟了相分离的发生。这两种同时并存、相互制约的机制最终决定了膜的结构与性能。

性能较为优良。

#### 3.2.2 对共混膜结构的影响

图4为PEG含量为5%,PVP含量分别为0、1%、3%时,PVC/PVB共混膜表面和断面的电镜照片。可以看到单独添加PEG时,膜的皮层较致密,表面孔径较小,因此截留率较大(图4(a));从其截面照片(图4(d))还可以看到膜的皮层较厚,且膜内指状孔较小,多数指状孔尚未发展至底部即终止,因此膜的贯通性差,纯水通量较小。又添加1%PVP后,膜的形态就发生了较大变化:其截面照片(图4(e))显示膜内有大量的指状孔形成,且这些指状孔的起始位置更逼近皮层,向

膜底部发展也较为充分,形成了良好的贯通性,因此膜的通量大幅提高;从图 4(b)还可以看出,由于 PVP 加入量毕竟较少,共混膜的表面仍较为致密,因此截留率没有明显下降。但是,当 PVP 的添加量增加为 3% 时,

膜皮层的致密程度明显下降,孔径增大,导致截留率大幅下降(图 4(c));从其截面照片(图 4(f))可以看到,由于分相速度较快,膜内形成的指状孔尺寸更大,且充分发展至膜底部,使膜的贯通性提高,通量进一步增大。

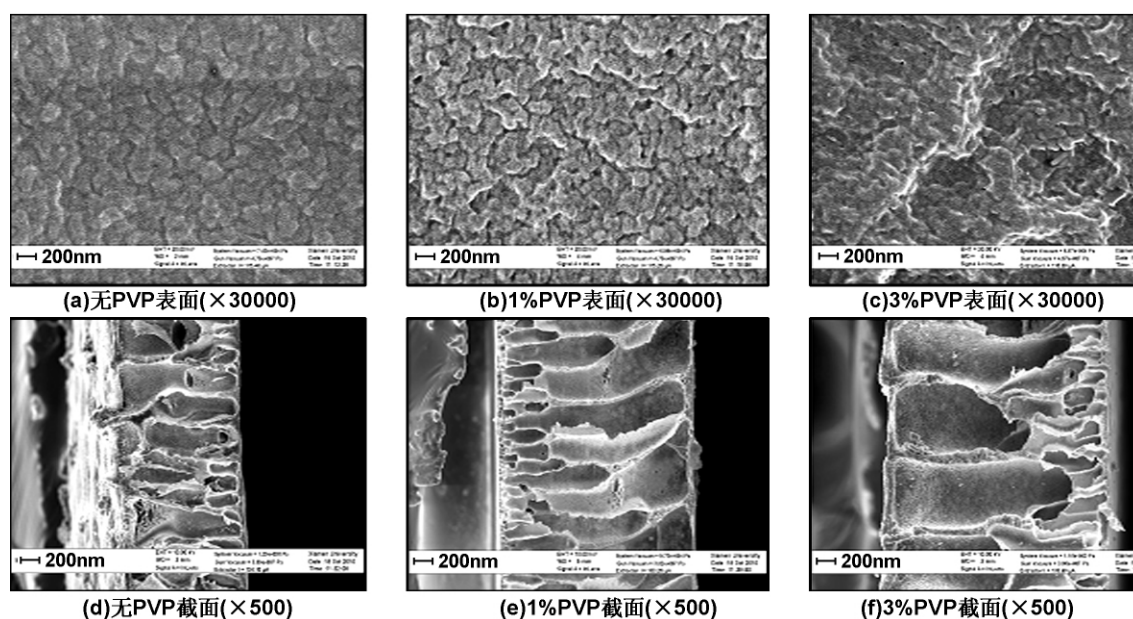


图 4 不同添加剂含量的 PVC/PVB 超滤膜电镜照片

Fig 4 SEM photographs of the PVC/PVB membranes with different contents of additives

#### 4 结 论

(1) 采用 PVB 对 PVC 进行共混改性,制备的超滤膜分离性能和亲水性都有较显著的改善,其中 PVB-60T 对超滤膜水通量和亲水性改善效果最为显著。

(2) 于 PVC/PVB 共混体系同时添加 PVP 和 PEG 添加剂,可制备截留率基本不变、纯水通量大幅提高的超滤膜。在 PEG 和 PVP 的添加量分别为 5% 和 1% 时,超滤膜性能较优,纯水通量为  $510.1\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,截留率为 98%。

#### 参考文献:

[1] Zhang X Z, Chen Y S, Konsowa A H, et al. [J]. Sep Purif

Technol, 2009, 70: 71-78.

[2] Peng Y L, Sui Y, et al. [J]. Desalination, 2006, 196: 13-21.

[3] Sun J F, Wu L S, Wan G Q, et al. [J]. J Fun Polym, 2003, 16(3): 323-331.

[4] 丁马太, 余乃梅, 何旭敏, 等. [J]. 水处理技术, 1991, 17(5): 295-299.

[5] 章汝平, 丁马太. [J]. 功能材料, 2007, 38(12): 2004-2007.

[6] Kim J H, Lee K H, et al. [J]. Membr Sci, 1998, 138: 153-163.

[7] Chen N, Hong L, et al. [J]. Polymer, 2002, 43: 1429-1436.

[8] 隋 燕, 彭跃莲, 钱 英. [J]. 膜科学与技术, 2005, 25(3): 0030-0034.

[9] 赵梓年, 张 楠. [J]. 天津科技大学学报, 2007, 22: 36-39.

### Effects of additives on the membrane performance of PVC/PVB blend ultrafiltration membrane

LI Qiang<sup>1,2</sup>, LI Lei<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</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. Santar Membrane Technology (Xiamen) Co., LTD, Xiamen 361022, China)

**Abstract:** Polyvinyl chloride (PVC)-polyvinyl butyral (PVB) blend ultrafiltration membrane was prepared by using phase-inversion technique. The effects of using three different types of PVB and the contents of the additives, i. e. polyethylene glycol (PEG) and polyvinyl pyrrolidone (PVP), in the casting solution on the performance of the blend membrane were investigated. The experimental results demonstrated that the hydrophilicity and the water flux of the blend membrane were much better than those of the PVC membrane. The performance of the blend membrane was improved significantly by introducing PVB-60T to PVC. The water flux and the rejection of bovine serum albumin (BSA) solution were improved by using PVP and PEG together as additives in the blend membrane. When the contents of PEG and PVP in the casting solution were 5% and 1% respectively, the water flux of the blend membrane could reach  $510.1\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , and the BSA rejection rate was about 98%.

**Key words:** PVC; PVB; ultrafiltration membrane; blending-modification; PEG; PVP