

# 纺丝参数对 PVC/PVB 中空纤维膜性能的影响\*

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>1,2</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:** 采用干-湿相转化法制备聚氯乙烯(PVC)/聚乙烯醇缩丁醛(PVB)中空纤维膜。考察了凝固浴组成、芯液流速、卷绕速度、入水距离等纺丝参数对中空纤维膜性能的影响。结果表明,通过外凝固浴中溶剂含量的改变,可以控制中空纤维膜的皮层结构;通过芯液流速和卷绕速度的改变,可以控制内径和壁厚;通过入水距离的改变,控制水通量和截留率。因此通过控制纺丝参数,可制备性能不同的 PVC/PVB 中空纤维膜。

**关键词:** PVC; 中空纤维膜; 干湿相转化法; 纺丝参数  
**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A  
**文章编号:** 1001-9731(2012)02-0261-03

## 1 引 言

中空纤维膜具有装填密度高、比表面积大、耐压性能好、膜组件结构简单等优点,在膜分离技术领域得到越来越广泛的应用<sup>[1]</sup>。聚氯乙烯(PVC)价格低廉、耐菌、耐酸碱性能优良<sup>[2]</sup>,是中空纤维膜的理想材料,但其亲水性和成膜性有待改善;聚乙烯醇缩丁醛(PVB)具有良好的亲水性、成膜性及抗冲击性能,且因与 PVC 部分互容<sup>[3]</sup>,对其进行共混改性,可制得性能优异的中空纤维膜。然而,关于 PVC/PVB 共混中空纤维膜的研究迄今仍鲜见报道。

纺丝参数包括纺丝温度、凝固浴的组成、芯液组成及流量、挤出速率、拉伸倍率、干纺程高度、喷丝头的几何结构等<sup>[4]</sup>对中空纤维膜的性能具有至关重要的影响。在前论文<sup>[5]</sup>研究 PVC/PVB 共混相容性、共混比、铸膜液性质和添加剂等因素对 PVC/PVB 平板膜影响的基础上,本文考察了凝固浴组成、芯液组成、内径、壁厚、卷绕速度、入水距离等因素对膜性能的影响,制备出性能优异的 PVC/PVB 中空纤维膜。

## 2 实 验

### 2.1 实验材料和器材

PVC,上海氯碱化工有限公司。PVB, Kuraray。PEG-1500, CP; 牛血红蛋白, BR; 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。

中空纤维膜纺丝设备, 自制; 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; 破裂压力测试

仪, 自制; 拉伸测试仪, 天水 WDS-5; LEO 1530 型扫描电子显微镜(SEM)。

### 2.2 膜的制备

质量分数分别为 9% 和 14% 的 PEG-1500 添加剂和 PVC/PVB 树脂(质量比为 8:2)在 60℃ 下共溶于 DMAC, 过滤, 静置脱泡 12h 以后, 转入料液罐中。在铸膜液由高压 N<sub>2</sub> 从喷丝头挤出的同时, 芯液也在高位槽压力下通过转子流量计从喷丝头的中心空穴进入中空纤维的空腔。原丝离开喷丝头后, 经过喷丝头和凝固浴槽之间的空气间隙, 进入凝固浴槽, 浸泡 48h, 充分凝固待用。

### 2.3 膜性能测定

#### 2.3.1 通量

于自制通量仪中, 测定 25℃、0.10MPa 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

分别测定牛血红蛋白溶液膜滤前、后的浓度  $C_F$  和  $C_P$ (mol/L), 并按下式计算膜的截留率  $R$ (%):

$$R = (C_F - C_P) / C_F \times 100\%$$

#### 2.3.3 拉伸强度

试样长度为 4cm。在室温下以 5mm/min 拉伸速率测定其拉伸强度。每样测定 6 组数据, 取其平均值。

#### 2.3.4 破裂压力

取一小束中空纤维膜浇铸制成小组件, 在无水乙醇中浸泡 30min 后, 安装在自制测试装置上。向中空纤维膜丝内压入氮气, 中空纤维膜破裂时的压力, 记为膜的破裂压力。

#### 2.3.5 膜结构

干膜在液氮中断裂或直接溅射铂金后, 用 LEO 1530 型扫描电子显微镜测试膜结构。

## 3 结果与讨论

### 3.1 凝固浴组成对膜性能的影响

#### 3.1.1 凝固浴组成对膜分离性能的影响

由表 1 可知, 随凝固浴中 DMAc 添加量由 0 增加到 40%, 膜通量先减小后增大, 截留率变化趋势则相

\* 基金项目: 福建省科技合作计划资助项目(2010I0012)

收到初稿日期: 2011-07-14

收到修改稿日期: 2011-11-28

通讯作者: 何旭敏

作者简介: 李 强 (1987-), 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。

反;当  $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{DMAc}) = 8 : 2$  时, 通量  $205.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  为最低, 截留率 99% 为最大。

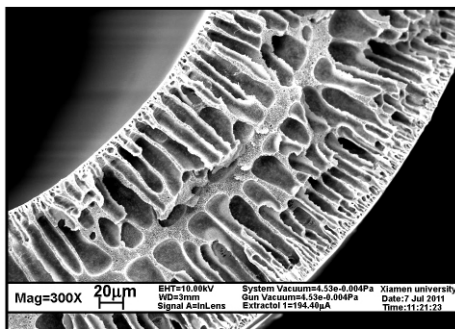
表 1 凝固浴组成 ( $\text{H}_2\text{O} : \text{DMAc}$ ) 对 PVC/PVB 中空纤维膜性能的影响

Table 1 Effect of coagulation bath composition on the performance of PVC/PVB hollow fiber membrane

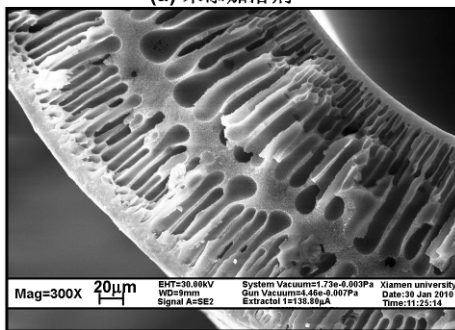
凝固浴组成 ( $\text{H}_2\text{O} : \text{DMAc}$ )	纯水通量 ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )	截留率 (%)	拉伸强度 ( $\text{N}/\text{m}^2$ )	破裂压力 (MPa)
10 : 0	462.8	89	440	0.36
9 : 1	382.5	97	487	0.45
8 : 2	205.4	99	558	0.58
7 : 3	261.5	94	523	0.50
6 : 4	313.7	91	472	0.43

凝固浴中的 DMAc 有两种效应: (1) 延时液-液分相, 有利于非多孔膜致密表层的形成; (2) 降低界面聚合物浓度, 有利于更薄的多孔表层的形成。因而, 实际得到的膜结构为上述两种相反效应的综合结果<sup>[5]</sup>。

凝固浴中未添加溶剂时, 双扩散速度快, 液-液分相瞬时发生, 纤维膜内层形成大的指状孔(图 1(a)), 具这种结构膜的水通量较高, 截留率较低。凝固浴中加入溶剂后, 扩散速率下降, 液-液分相延时, 膜内大孔结构减少, 膜皮层厚度增加(图 1(b)), 膜通量下降, 截留率提高<sup>[6]</sup>。由实验可知, 凝固浴中 DMAc 的含量由 0 提高到 10%, 通量减小了  $80.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 截留率上升了 8%, 变化的幅度最大。



(a) 未添加溶剂



(b) 添加20%溶剂

图 1 不同凝固浴组成制备的 PVC/PVB 中空纤维膜断面电镜照片(300×)

Fig 1 SEM photographs of PVC/PVB hollow fiber membranes

这说明适量溶剂的加入, 扩散速率明显下降, 延时

液-液分相作用明显, 膜结构发生了较大的变化。当 DMAc 的含量超过 20% 时, 由于溶剂的溶胀作用, 纤维膜结构反而变得疏松, 膜通量提高, 而截留率下降。

### 3.1.2 凝固浴组成对膜机械性能的影响

由表 1 可知, 当 DMAc 添加量从 0 增大到 20% 时, 膜内大孔结构减少, 膜的致密程度增大, 拉伸强度由  $440 \text{ N}/\text{m}^2$  增大到  $558 \text{ N}/\text{m}^2$ , 破裂压力由  $0.36 \text{ MPa}$  上升到  $0.58 \text{ MPa}$ 。而当 DMAc 含量增大到 20% 以上, 由于溶胀作用, 膜结构变疏松, 拉伸强度和破裂压力又减小。因此, 凝固浴中 DMAc 添加量为 20% 时, 拉伸强度和破裂压力均达到最大, 其值分别为  $558 \text{ N}/\text{m}^2$  和  $0.58 \text{ MPa}$ 。

### 3.2 内径对膜性能的影响

表 2 内径对 PVC/PVB 中空纤维膜性能的影响  
Table 2 Effect of inner diameter on the performance of PVC/PVB hollow fiber membrane

内径 (mm)	纯水通量 ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )	截留率 (%)	拉伸强度 ( $\text{N}/\text{m}^2$ )	破裂压力 (MPa)
0.4	187.9	99	569	0.57
0.6	235.5	98	524	0.51
0.8	305.6	94	495	0.46
1.0	326.5	93	473	0.44

卷绕速度、入水距离、芯液流速、料液压力等纺丝参数因素, 对膜的内径有直接影响。由表 2 可知, 当内径从  $0.4 \text{ mm}$  增大到  $0.6 \text{ mm}$ , 膜通量提高了  $47.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 上升幅度较大; 而当内径从  $0.8 \text{ mm}$  增大到  $1.0 \text{ mm}$ , 膜通量仅提高了  $20.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 上升幅度趋于缓和。这一范围内内径的增加, 都导致膜截留率的些略下降, 但仍保持在一个较高的水平。

由表 2 可知, 内径由  $0.4$  增大到  $1.0 \text{ mm}$ , 膜的拉伸强度下降了  $96 \text{ N}/\text{m}^2$ , 破裂压力减小了  $0.13 \text{ MPa}$ 。说明内径增大, 膜的承压能力减弱, 机械性能下降。因此, 在实际应用中应该根据中空纤维膜的力学要求, 选择合适的内径。

### 3.3 壁厚对膜性能的影响

表 3 壁厚对 PVC/PVB 中空纤维膜性能的影响  
Table 3 Effect of wall thicknesses on the performance of PVC/PVB hollow fiber membrane

壁厚 (mm)	纯水通量 ( $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )	截留率 (%)	拉伸强度 ( $\text{N}/\text{m}^2$ )	破裂压力 (MPa)
0.3	305.2	87	445	0.43
0.5	245.3	92	509	0.48
0.7	203.6	96	568	0.54
0.9	154.8	99	635	0.59

中空纤维膜的壁厚是由喷丝头的结构、芯液流速、卷绕速度等因素共同决定的, 对其性能有重要的影响。由表 3 可知, 壁厚从  $0.3 \text{ mm}$  增大到  $0.9 \text{ mm}$ , 膜通量下降, 截留率上升。说明壁厚的增加, 膜的贯通性下降, 水需更长时间才能透过膜层, 即水的透过速率下降; 牛

血清蛋白分子也更加容易被膜孔截留。

由表 3 可以看出,壁厚从 0.3 增大到 0.9mm,拉伸强度从 445 增大到 635N/m<sup>2</sup>;破裂压力从 0.43 增大到 0.59MPa,说明随着壁厚增大,膜的承压能力增强,机械性能得到提升。

综上可知,膜的壁厚过小时,力学性能较差,无实用价值;但壁厚过大影响纯水透过速率,使膜通量下降。因此实际应用中,要根据具体分离需要,选择不同的壁厚。

### 3.4 卷绕速度对膜性能的影响

表 4 卷绕速度对 PVC/PVB 中空纤维膜性能和结构的影响

Table 4 Effect of winding speeds on the performance of PVC/PVB hollow fiber membrane

卷绕速度 (m/s)	纯水通量 (L/m <sup>2</sup> ·h)	截留率 (%)	拉伸强度 (N/m <sup>2</sup> )	破裂压力 (MPa)
0.35	436.5	84	461	0.47
0.40	321.6	92	523	0.50
0.45	246.9	96	568	0.55
0.50	205.7	99	597	0.58

#### 3.4.1 卷绕速度对膜分离性能的影响

中空纤维膜纺制过程中,纺丝细流经凝固浴成形后,还需通过卷绕工艺以达到自支撑的机械强度。由表 4 可知,卷绕速度由 0.35 增大到 0.50m/s,水通量从 436.5L/(m<sup>2</sup>·h) 下降到 205.7L/(m<sup>2</sup>·h),截留率从 84% 增大到 99%。当卷绕速度进而由 0.35 增大到 0.40m/s,通量减小了 114.9L/(m<sup>2</sup>·h)。这主要是由于纤维膜受到的拉伸力增大,聚合物分子链取向度提高,无定形区域减少,导致的孔隙率减小,通量下降;同时由于膜的结构趋于规整、致密,纤维膜内大孔缩小,截留率上升。卷绕速度继续增大,由于高分子链已经具有一定的取向度,所以通量和截留率的变化趋于缓和。

#### 3.4.2 卷绕速度对膜机械性能的影响

由表 4 可知,卷绕速度增大,纤维膜内高分子链趋向于沿着纤维膜丝的方向取向,因此中空纤维膜的拉伸强度大幅提高。当卷绕由 0.35 增大到 0.40m/s 时,取向变化最明显,拉伸强度提高的幅度最大;之后又趋于缓和。高分子链取向度提高,膜的孔隙率减小,膜结构趋于致密,破裂压力随之增大。但当卷绕速度超过 0.5m/s 之后,牵引力过大,纺丝细流易中断。

### 3.5 入水距离对膜性能的影响

#### 3.5.1 入水距离对膜分离性能的影响

由表 5 可知,随着入水距离的增加,膜的水通量先增大后减小,截留率变化趋势则相反。当入水距离从 10 依次增大到 25mm,膜的水通量上升。入水距离为 25mm 时,膜纯水通量 655L/(m<sup>2</sup>·h) 为最大值;而截留率为 74%,降至最低。这是因为纺丝细流暴露在空气中时,铸膜液中的溶剂向空气中挥发,同时空气中的

水蒸汽向铸膜液中扩散<sup>[7]</sup>,由于 DMAc 挥发速率小于铸膜液吸湿速率,纺丝细流表层的总聚合物浓度降低,有助于形成更加开放的孔结构,使得膜的透过速率加快。但当入水距离由 25 增加到 30mm 时,膜通量减小,截留率上升。这可能是由于干纺程过长,在湿纺程开始之前,纺丝细流中的溶剂已经扩散到芯液中去,导致聚合物富相移动到外表面<sup>[8]</sup>,经湿纺程固化后,膜的皮层致密度增大。实验还发现,入水距离增大到 30mm 时,纺丝细流易断流,可纺性变差。

表 5 入水距离对 PVC/PVB 中空纤维膜性能和结构的影响

Table 5 Effect of air gap on the performance of PVC/PVB hollow fiber membrane

入水距离 (mm)	纯水通量 (L/m <sup>2</sup> ·h)	截留率 (%)	拉伸强 (N/m <sup>2</sup> )	破裂压 (MPa)	可纺性
10	381.6	90	587	0.58	好
15	462.5	81	569	0.56	好
20	503.8	76	535	0.55	好
25	655.9	74	513	0.49	较好
30	543.4	79	520	0.51	较差

#### 3.5.2 入水距离对膜机械性能的影响

从表 5 可知,入水距离的增加,中空纤维膜的拉伸强度和破裂压力均先下降后小幅提升;入水距离为 25mm 时为最小值,分别是 513N/m<sup>2</sup> 和 0.49MPa。这时,由于铸膜液的吸湿效应,逐渐形成开放性的孔结构,膜结构变得疏松,拉伸强度、承压能力都较差。入水距离从 25 增大到 30mm,虽然膜的致密度增大,提高纤维膜的力学性能;但可纺性变差,部分影响了力学性能的提高,拉伸强度和破裂压力仅有小幅的提高。

## 4 结 论

中空纤维膜的制备过程中,纺丝参数对中空纤维膜的性能具有至关重要的影响。通过纺丝参数的控制,可制备性能不同的 PVC/PVB 中空纤维膜。

(1) 通过改变外凝固浴中溶剂的含量,可以得到不同皮层结构的中空纤维膜,当凝固浴中  $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{DMAc}) = 8 : 2$  时,膜通量 205.4L/(m<sup>2</sup>·h),为最小值;截留率、拉伸强度和破裂压力分别为 99%、558N/m<sup>2</sup> 和 0.58MPa,为最大值。

(2) 壁厚增大,膜通量下降,截留率、拉伸强度和破裂压力上升。

(3) 内径增大,膜通量显著上升,截留率、拉伸强度和破裂压力有所下降。

(4) 卷绕速度加快,膜通量增大,截留率、拉伸强度和破裂压力下降。

(5) 当入水距离为 25mm 时,膜通量 655L/(m<sup>2</sup>·h) 为最大值,截留率、拉伸强度和破裂压力分别为 74%、513N/m<sup>2</sup> 和 0.49MPa,为最小值。

(下转第 267 页)

- [3] 余 琨,宋觉敏,蔡志勇,等. [J]. 金属功能材料,2010,17(4):66-71.
- [4] Aurbach D,Gofer Y, Lu Z, et al. [J]. Journal of Power Sources,2001,97:28-32.
- [5] Ma Y B,Li N,Li D Y, et al. [J]. Journal of Power Sources,2011,196:2346-2350.
- [6] 石春梅,曾小勤,常建卫,等. [J]. 中国有色金属学报,2010,20(5):885-890.
- [7] Zhao H Y,Bian P,Ju D Y. [J]. Journal of Environmental Sciences Supplement,2009,89-91.
- [8] 陈昌国,司玉军,余丹梅,等. [J]. 中国有色金属学报,2006,16(5):781-785.
- [9] Cheng Y L,Wu H L,Chen Z H, et al. [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2007,17:502-508.
- [10] 马正青,黎文献,余 琨,等. [J]. 材料保护,2002,(12):16-18.
- [11] 司玉军,熊中平,陈昌国,等. [J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(12):2244-2247.
- [12] Pardo A,Merino M C,Coy A E, et al. [J]. Electrochimica Acta,2008,53:7890-7902.
- [13] Shi Z M,Song G L,Atrens A. [J]. Corrosion Science,2005,47:1760-2777.
- [14] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京:化学工业出版社,2006. 281.

## Electrochemical properties of AZ alloys as anode material of magnesium dry batteries

CHENG Yi<sup>2</sup>, PAN Fu-sheng<sup>1,2</sup>, ZHU Wei<sup>3</sup>

- (1. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China;  
2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;  
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The electrochemical properties of AZ21 alloy and AZ31 alloy as anode materials for magnesium-manganese dry batteries were studied through weight lose, linear sweep voltammetry (LSV) and discharge measurement of coin-type cells, and the affect of  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  as inhibitor also were studied. The results show that the corrosion rate and the open-circuit potentials of AZ21 alloy in  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  solution are higher than those of AZ31 alloy. As anode material, the battery's capacity and positive utilization of AZ21 alloy are lower than those of AZ31 alloy. The corrosion rates of AZ21 and AZ31 alloys were reduced greatly when adding a little bit of  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , and the inhibition efficiency was increased with the addition of  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , while reduced when the concentration over 0.3 wt%.  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  can improve the working voltage, battery capacity and positive utilization.

**Key words:** magnesium dry battery; magnesium alloy; anode materials; electrochemical properties

(上接第 263 页)

### 参考文献:

- [1] 沈立强,徐志康,徐又一. [J]. 功能材料,2000,31:20-22.
- [2] Zhang X Z, Chen Y S, Konsowa A H, et al. [J]. Sep Purif Technol,2009, 70:71-78.
- [3] Peng Y L, Sui Y, et al. [J]. Desalination,2006,196:13-21.
- [4] 章汝平,丁马太,等. [J]. 功能材料,2007,38(12): 2004-2007.
- [5] 李 强,何旭敏,蓝伟光,等. [J]. 功能材料,2012,待发表.
- [6] 高春梅,孟彦宾,奚旦立. [J]. 膜科学与技术,2008,28(2):38-43.
- [7] 丁马太,余乃梅,何旭敏,等. [J]. 水处理技术,1992,18(3):155-161.
- [8] 高春梅,彭民建. [J]. 净水技术,2008,27(3):61-64.
- [9] 俞三传. [J]. 膜科学与技术,2000,20(5):36-41.

## Effects of spinning parameters on the membrane performance of PVC/PVB hollow fiber membrane

LI Qing<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>1,2</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:** Polyvinyl chloride (PVC)-polyvinyl butyral (PVB) hollow fiber membrane was prepared by phase-inversion technique. The spinning parameters, such as different compositions of coagulation bath, speeds of bore fluid, speeds of winding and air gaps, were examined to investigate their effects on the performance of the membrane. The results demonstrated that different surface structures of hollow fiber membrane could be obtained by adjusting the solvent content in the coagulation bath. The inner diameter and wall thickness of membrane changed as the speed of bore fluid and winding changed. The water flux and the BSA rejection rate were controlled by adjusting the air gap. Hence, different properties of PVC/PVB hollow fiber membranes could be prepared by controlling the spinning parameters.

**Key word:** PVC; hollow fiber membrane; phase-inversion technique; spinning parameters