

纺丝参数对 PVC/PVVM 中空纤维膜结构及性能的影响*

王鹏飞^{1,2}, 罗肖^{1,2}, 滕双双^{1,2}, 洪昱斌³, 丁马太², 何旭敏^{1,2}, 蓝伟光^{2,3}

(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: 采用浸没沉淀相转化法, 并通过对纺丝参数的控制, 制备不同性能的聚氯乙烯(PVC)/氯醋树脂(PVVM)共混中空纤维膜, 为超滤膜的制备提供了可靠的理论和实践依据。其中, 铸膜液挤出压力、芯液流速和卷绕速度影响着膜的内径和壁厚, 入水距离则显著改变膜的纯水通量和截留率。此外, 添加纳米 Al₂O₃ 可改善膜的结构及性能。

关键词: 聚氯乙烯; 氯醋树脂; 中空纤维膜; 纺丝参数
中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A
文章编号: 1001-9731(2012)22-3049-05

1 引言

膜分离是一种新型高效的分离技术。目前, 我国膜材料存在品种少、性能不稳定等缺点^[1]。聚氯乙烯(PVC)价格低廉, 具优良耐菌、耐酸碱性能^[2], 广泛用于超滤、微滤膜的制备; 但其亲水性不足, 易自发起皱, 成膜性能不甚理想^[3]。聚(氯乙烯-醋酸乙烯-马来酸)(PVVM)是一种羧基改性氯醋树脂, 具有两亲性。PVC和氯醋树脂部分互溶^[4], 共混之后, PVVM的亲水性醋酸乙烯酯链段可提高膜的亲水性, 疏水性的氯乙烯分子链有利于 PVVM 在膜中的稳定, 可制备性能优异的中空纤维膜。

在中空纤维膜的纺制过程中, 初生态中空纤维在绕辊牵引下, 先后经历空气间隙蒸发、内外凝胶浴凝胶过程, 聚合物通过制膜液中的溶剂与凝胶浴的非溶剂的双向扩散完成相的转化, 形成具有特定双皮层的不对称结构。这一过程的影响因素很多, 包括凝胶浴、芯液组成, 以及流量、挤出速率、卷绕速度、入水距离等, 显然, 对于这些纺丝参数的研究很有必要^[5]。本文采用浸没沉淀相转化结合干-湿法纺丝, 制备 PVC/PV-VM 共混中空纤维膜, 考察了纺丝参数以及添加剂纳米 Al₂O₃ 对膜结构及性能的影响, 旨在为超滤膜制备提供理论和实践依据。

2 实验

2.1 实验材料和器材

聚氯乙烯(PVC), 上海氯碱化工有限公司; 氯乙烯-醋酸乙烯-马来酸酐三元共聚物(PVVM), 昆山潘高化工有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)、CP, 牛

血清蛋白(BSA)、BR, 聚乙二醇-400(PEG-400)、CP, 均购于国药集团化学试剂有限公司; 吐温-20、CP, 甘油、CP, 汕头市西陇化工厂有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF)及 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、CP, 韩国三星生产; 纳米 Al₂O₃, 德国 Evonik Degussa 公司。

真空干燥箱, DZF-6050, 上海华连医疗器械有限公司; 水浴锅, HH-2, 国华电器有限公司; 纺丝装置、通量测试仪, 自制; 拉伸测试仪, 天水 WDS-5, 甘肃省天水红山测试仪器公司; 场发射扫描电子显微镜, LEO 1530, 德国 LEO 公司。

2.2 膜的制备

配置铸膜液: 将 PVC/PVVM 树脂(质量比为 3/1)和质量分数分别为 7% 和 1.5% 的 PEG-400 和 Al₂O₃ 在 60℃ 下共溶于 DMAc/DMF(质量比为 8/2)溶剂中, 过滤, 静置脱泡 12h 后, 转入料液罐。在铸膜液由高压 N₂ 从喷丝头中挤出的同时, 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。初生态中空纤维离开喷丝头后, 经过喷丝头和凝固浴槽之间一定距离的空气间隙, 进入凝固浴, 再卷绕成丝, 膜丝用纯水浸泡 48h 后, 待用。调整料液压力、芯液流速、卷绕速度、入水距离, 纺制不同性能的中空纤维膜。

2.3 膜性能测试

2.3.1 通量测试

以自制通量仪测定中空纤维膜水通量: 将 50cm 左右长的膜丝装在自制水通量测试仪上, 测定在水压 0.10MPa 时, 一定时间 t 内的纯水透过体积 V 。用下式计算膜通量 J (L/m²·h):

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

其中, V 是 t 时间内渗透液体积(L), A_m 是膜有效面积(m²), t 是渗透时间(h)。

2.3.2 截留率测试

测定膜试样对牛血红蛋白的截留情况。用下式计算截留率 R (%):

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

式中, C_F 为原液中牛血红蛋白的浓度(mol/L); C_P 为透过液中牛血红蛋白的浓度(mol/L)。

* 基金项目: 福建省科技合作计划重点资助项目(2010I0012)

收到初稿日期: 2012-05-15

收到修改稿日期: 2012-08-20

通讯作者: 何旭敏

作者简介: 王鹏飞 (1987-), 男, 河南新乡人, 在读硕士, 师承蓝伟光教授, 从事高分子膜材料研究。

2.3.3 拉伸实验测膜力学性能

选取长度为4cm膜丝样品,在拉伸速率为20mm/min下,室温测定膜的拉伸强度。每样测试6组,取平均值。

2.3.4 膜结构

选取膜丝,用酒精浸泡后晾干,干膜用液氮脆断后,用LEO1530型扫描电子显微镜测试膜的微观结

构。

3 结果与讨论

3.1 入水距离对膜结构与性能的影响

改变入水距离,控制其它纺丝参数不变,其中芯液流速为10mL/min,卷绕速度为0.2m/s,料液压力为0.12MPa,所得结果如图1所示。

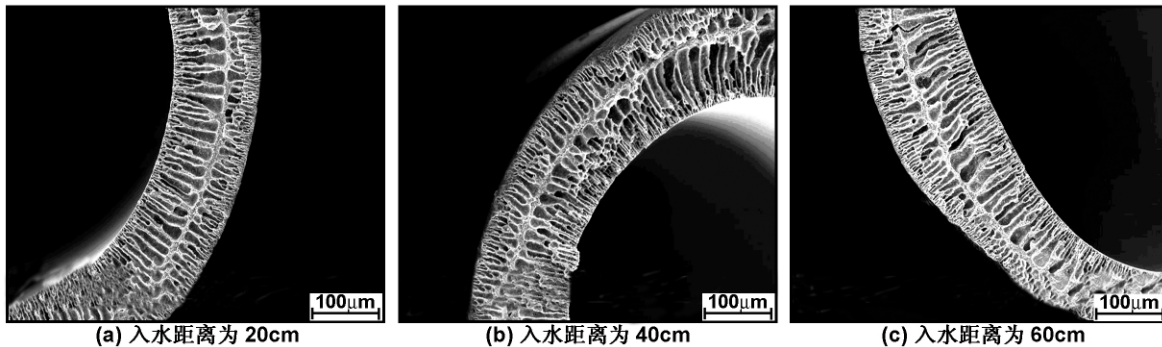


图1 入水距离分别为20、40、60cm而其它条件不变制得的膜的断面SEM图

Fig 1 SEM photographs of cross-section of PVC/PVVM hollow fiber membrane with different air gap

图1表明,入水距离由10cm增大到60cm,孔结构变得开放,内皮层孔的贯通性降低。系由于皮层下面溶剂扩散速度快,聚合物浓度降低,形成许多连通大孔的缘故。图2表明,入水距离由10cm增大到60cm,水通量减小,截留率增大。入水距离为60cm时,通量258L/(m²·h),为最小;截留率达87.3%,为最大。是因为在喷丝头到外凝固浴(纯水)液面的空气间隙阶段,初生态膜内外表面处于不同的介质中。处于空气中的外表面,其所含溶剂和/或非溶剂从膜表层挥发,蒸发比率取决于其挥发性,聚合物溶液、空气的温度等^[6]。

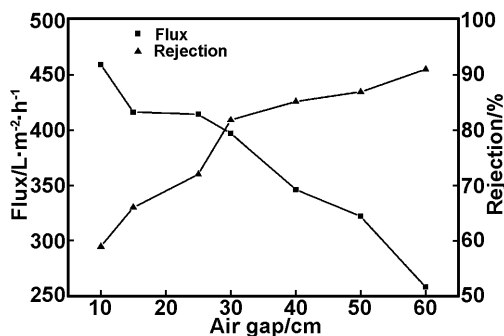


图2 不同入水距离对PVC/PVVM中空纤维膜通量和截留率的影响

Fig 2 Effect of air gap on the permeate flux and BSA rejection of PVC/PVVM hollow fiber membrane

膜外表层DMAc/DMF分子的挥发快,导致局部聚合物富集,从而形成相对较致密的外皮层。而与芯液(纯水)充分接触的内表层,其所含溶剂DMAc/DMF能与水完全混溶,芯液向膜中的快速扩散,导致聚合物浓度降低,因此形成了许多连通的大孔^[7]。随入水距离的增大,初生纤维膜在空气中停留时间变长,

一则溶剂从膜外表面快速挥发,外表层聚合物富集;二则铸膜液经由喷丝头挤出,在喷丝孔处所产生的毛细管压(依赖于铸膜液中溶剂或溶剂混合物的表面张力)影响下,初生纤维膜-空气界面处聚合物发生凝聚,毛细管压力使膨胀的聚合物富相发生形变,有助于膜外表面孔洞的消除^[8],从而使得膜皮层孔隙率下降,致密度增大,截留率增大。当入水距离为30cm时,共混膜通量和截留率综合性能最好。

3.2 芯液流速对膜结构与性能的影响

改变芯液流速,控制其它纺丝参数不变,入水距离为30cm,卷绕速度为0.2m/s,料液压力为0.12MPa,所得结果如图3所示。

由图3可以看出,芯液流速增大,膜内层指孔状结构减少,且变得不规则,还可观察到纳米级的小孔,随芯液流速的增大孔的数量越来越多。表1可知,随着芯液流速的增加,通量增加,截留率下降,壁厚减小,内径增大,力学性能变好。

表1 不同芯液流速对PVC/PVVM中空纤维膜性能的影响

Table 1 Effect of speed of bore fluid on the performance of PVC/PVVM hollow fiber membrane

芯液流速 (mL/min)	通量 (L/m ² ·h)	截留率 (%)	壁厚 (mm)	内径 (mm)	拉伸强度 (N/m ²)	断裂伸长率 (%)
5	313	91.5	0.26	0.93	7.8	93.4
8	395	83.0	0.24	0.97	11.1	97.1
10	397	74.5	0.22	1.03	13.1	101.3
13	406	67.4	0.21	1.06	14.8	102.9
15	433	50.9	0.18	1.11	15.1	106.5
20	487	32.8	0.15	1.15	18.2	112.5

当芯液流速增大到20mL/min时,膜水通量、拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,此时膜的韧性和强

度都比较好;但截留率降到最小值,为 32.8%。芯液流速的增加,膜内腔压力随之增大,导致中空纤维膜膨胀,膜的壁厚减小,而内径增大;同时膜内表面与芯液

界面处溶剂和凝固剂的浓度差也随之增大,成膜速度加快,导致膜的孔隙率和孔径均增大,水通量上升,截留率下降^[10]。

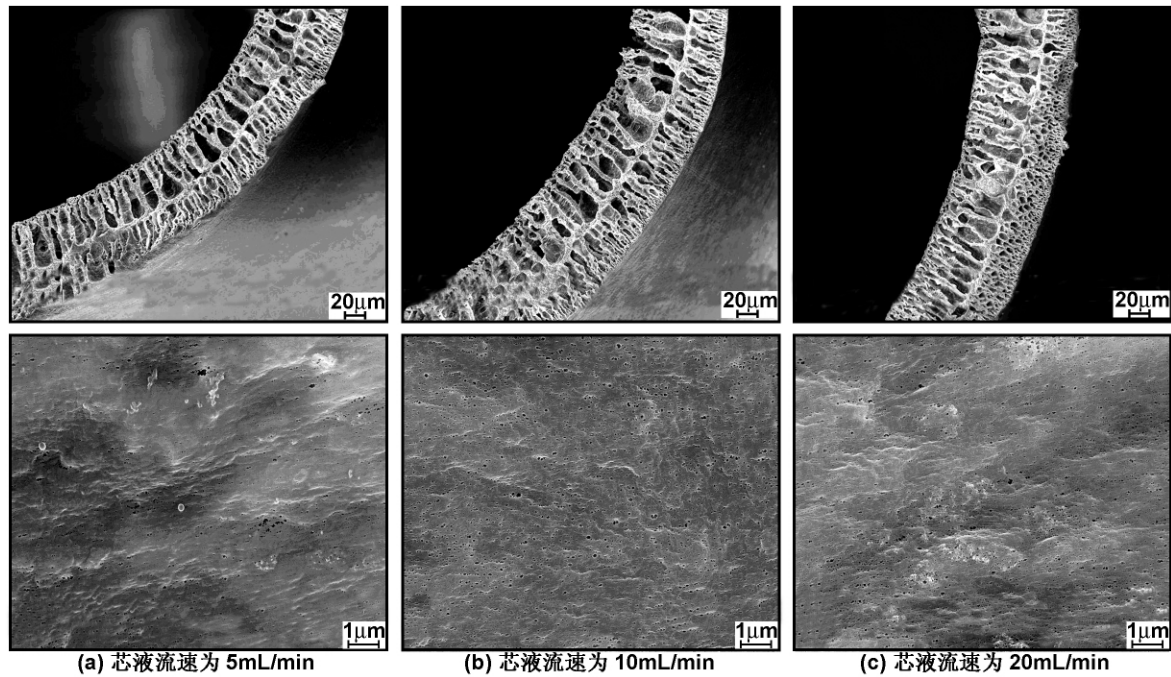


图 3 芯液流速分别为 5、10 和 20 mL/min 而其它条件不变制得的膜的断面及内表面 SEM 图

Fig 3 SEM images of cross-section and internal surface of PVC/PVVM hollow fiber membrane with different speed of bore fluid

3.3 料液压力对膜性能的影响

改变料液压力,控制其它纺丝参数不变,其中芯液流速为 10 mL/min,卷绕速度为 0.2 m/s,入水距离为 30 cm,所得结果如表 2 所示。

表 2 不同料液压力对 PVC/PVVM 中空纤维膜性能的影响

Table 2 Effect of dope pressure on the performance of PVC/PVVM hollow fiber membrane

料液压力 (MPa)	通量 (L/m ² ·h)	截留率 (%)	壁厚 (mm)	内径 (mm)	拉伸强度 (N/m ²)	断裂伸长率 (%)
0.08	228	51.4	0.17	1.02	9.7	88.7
0.10	277	62.7	0.20	1.03	12.6	96.2
0.12	397	74.5	0.22	1.03	13.1	101.3
0.14	210	80.2	0.25	1.03	21.7	110.2

由表 2 可以看出,料液压力增大,壁厚增大而内径变化不大,通量先增后减,截留率增大,拉伸强度和断裂伸长率均增大,力学性能变好。料液压力从 0.08 MPa 增大到 0.12 MPa,膜通量由 228 L/(m²·h) 增到 397 L/(m²·h) (最大值),然后减小。料液压力达到 0.14 MPa 时,截留率、拉伸强度和断裂伸长率三者均达到最大值,分别为 80.0%、21.7 N/m² 和 110.2%。

可能是由于随着挤出压力的增大,纺丝速度增加,其与不变的芯液流速之间的比值增大,导致膜外径和壁厚增加;此外,聚合物溶液在喷丝头中流动时产生的剪切应力随料液压力的增大而增大^[9],使聚合物分子链的取向度提高,排列更加紧密。

3.4 卷绕速度对膜性能的影响

改变卷绕速度,控制其它纺丝参数不变,其中芯液流速为 10 mL/min,入水距离为 30 cm,料液压力为 0.12 MPa 所得结果如表 3 所示。

表 3 不同卷绕速度对 PVC/PVVM 中空纤维膜性能的影响

Table 3 Effect of winding speed on the performance of PVC/PVVM hollow fiber membrane

卷绕速度 (m/s)	壁厚 (mm)	内径 (mm)	通量 (L/m ² ·h)	截留率 (%)	可纺性
0.20	0.22	1.03	397	74.5	好
0.25	0.21	1.01	313	78.8	好
0.30	0.21	1.00	285	80.6	较好
0.40	0.20	0.99	291	92.0	较好
0.50	—	—	—	—	差
0.60	—	—	—	—	差

由表 3 可以看出,卷绕速度的增大,壁厚和内径均稍有减小,但变化幅度不大。膜纯水通量呈先减小后增大趋势,而截留率均呈增大趋势,可纺性逐渐变差。卷绕速度由 0.2 m/s 增大到 0.4 m/s,膜水通量降到最小值 216 L/(m²·h),随后又呈增大趋势;而截留率则是一直递增,并在卷绕速度为 0.4 m/s 时达到最大值 92.1%。纤维膜所受的拉伸力增大,聚合物分子链取向度提高,无定形区域减少^[10],导致孔隙率减小,通量下降;膜的结构趋于规整、致密,纤维膜内大孔缩小,截留率上升。

3.5 添加纳米 Al_2O_3 对膜结构和性能的影响

控制芯液流速为 $10\text{mL}/\text{min}$, 入水距离为 30cm , 卷绕速度为 $0.2\text{m}/\text{s}$, 料液压力为 0.12MPa 纺丝制膜, 分别考察了不添加 Al_2O_3 和添加 Al_2O_3 (1.5%) 对 PVC/PVVM 膜结构和性能的影响, 所得结果如图 4 所示。

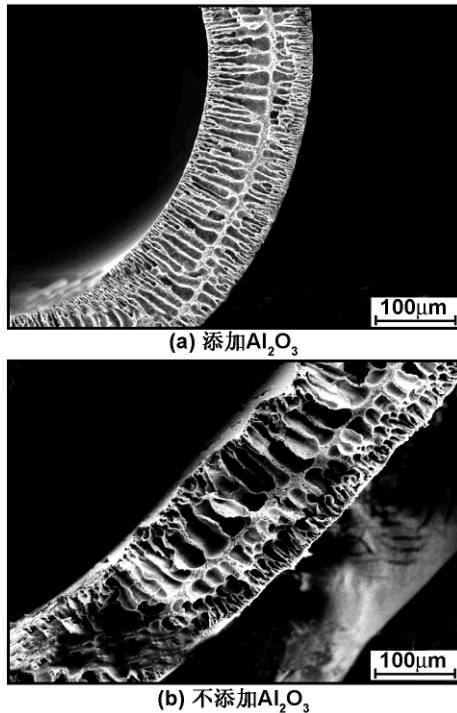


图 4 分别添加 Al_2O_3 和不添加 Al_2O_3 的膜横截面 SEM 图

Fig 4 SEM images of cross-section of PVC/PVVM hollow fiber membrane with and without Al_2O_3

由图 4 可以看出, 含有 Al_2O_3 的 PVC/PVVM 共混膜, 其非对称性结构减弱, 皮层变厚, 指状孔减少, 膜断面形态变好, 孔分布更均匀, 中间支撑层亦变得密实。

表 4 为不同 Al_2O_3 含量对 PVC/PVVM 中空纤维膜性能的影响。

表 4 不同 Al_2O_3 含量对 PVC/PVVM 中空纤维膜性能的影响

Table 4 Effect of the content of Al_2O_3 on the performance of PVC/PVVM hollow fiber membrane

Al_2O_3 含量 (%)	通量 ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	截留率 (%)	拉伸强度 (N/m^2)	断裂伸长率 (%)
0	79	32.2	8.1	34.8
1.5	397	74.5	13.1	101.3

由表 4 可以看出, 添加纳米 Al_2O_3 后, 膜通量、拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 402% 、 131% 、 62% 和 191% , 而截留率略微增大。截留率的提高, 一则是由于添加 Al_2O_3 后铸膜液黏度增大, 聚合物贫相核的发展受到抑制, 非溶剂扩散速度大大减弱, 发生了延迟

相分离, 凝胶速度减慢, 阻碍了表层下部的溶剂与水的交换, 使得孔壁中指状孔减少, 向网络状或海绵状结构转化^[11]; 二则采用干-湿法纺丝制膜过程中, 微孔的形成归因于铸膜液中溶剂和凝胶浴中的水交换时所产生的应力^[12], 添加纳米 Al_2O_3 有助于内应力的消除, 也阻碍了指状孔的形成和发展^[13,14]。水通量提高, 一则是由于纳米 Al_2O_3 穿插在聚合物溶液中, 使聚合物聚集态结构发生变化, 无机相和有机相之间产生过渡相界面, 当凝胶固化时, 在无机和有机两相之间产生空隙^[14]; 二则纳米 Al_2O_3 颗粒具有很强的亲水性, 亲水性的提高促进了水在膜表面和膜内的传递, 可提高膜的通量^[13]。力学性能的提高, 是由于纳米 Al_2O_3 表面严重的配位不足、比表面积大, 有极强的活性, 纳米颗粒分布在高分子链的空隙中, 使其表现出很高的流链性^[13], 导致聚合物分子链结合更紧密, 使膜的韧性和拉伸强度提高。

4 结 论

通过对纺丝参数的控制, 可制备不同性能的 PVC/PVVM 共混中空纤维膜; 干-湿法纺丝制备 PVC/PVVM 共混膜, 入水距离、芯液流速、料液压力和卷绕速度分别控制在 30cm 、 $5 \sim 10\text{mL}/\text{min}$ 、 0.12MPa 和 $0.2\text{m}/\text{s}$ 时, 膜的综合性能较好; 添加纳米 Al_2O_3 可以显著改善膜亲水性和力学性能。在所研究的范围内:

- (1) 入水距离增加, 膜通量减小, 截留率增大。
- (2) 芯液流速增加, 通量增加, 截留率下降, 拉伸强度、断裂伸长率均增大。但过大的芯液流速将导致膜壁变薄, 膜的承压能力急剧下降。
- (3) 料液压力增大, 外径、壁厚增大, 通量先增后减, 截留率增大, 拉伸强度、断裂伸长率均增大。
- (4) 卷绕速度增大, 通量先减后增, 截留率增大。
- (5) 添加纳米 Al_2O_3 可改善膜结构, 显著提高水通量和力学性能, 但最优添加量尚待进一步研究。

参考文献:

- [1] 宫美乐, 袁国梁. 我国微孔滤膜研究现状与发展[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 186-189.
- [2] Zhang X Z, Chen Y S, Konsowa A H, et al. [J]. Sep Purif Technol, 2009, 70: 71 - 78.
- [3] 叶 晓, 钱 英, 余 军, 等. 聚氯乙烯膜分离材料改性研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2002, 22(4): 71-74.
- [4] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 398.
- [5] 王 铮, 戴海平, 王建臣, 等. 高截留能力中空纤维超滤膜的研制 [J]. 净水技术, 2000, 18(2): 6-9.
- [6] Wang Dongliang, Li K, Teo W K. Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems [J]. J Membr Sci, 1996, 7115: 85-108.

- [7] 王军,奚旦立,等. 聚氯乙烯中空纤维膜的研制[J]. 膜科学与技术, 2001, 4(22): 7-12.
- [8] Koros W J, Fleming G K. Membrane-based gas separation[J]. J Membr Sci, 1993, (83):51-56.
- [9] 高春梅,彭民建. 纺丝条件对PVDF/PVC中空纤维膜性能的影响[J]. 净水技术, 2008, 27(3): 61-64.
- [10] Li Qiang, Li Lei, Lin Hanyang, et al. Effects of spinning parameters on the membrane performance of PVC/PVB hollow fiber membrane[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(2):.
- [11] 孙秀丽,李伟英,等. TiO₂对PVDF超滤膜结构与性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2011, 4(31): 17-21.
- [12] 李健生,王连军,等. 纳米氧化物粒子对PVDF中空纤维膜结构与性能的影响[J]. 环境科学, 2005, 26(3):126-129.
- [13] 刘耀芳,马春燕,等. 无机添加剂对PVDF/PMMA/TPU中空纤维共混膜结构与性能的影响[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(3):73-76.
- [14] 闫勇,赵长伟,等. TiO₂纳米粒子对PVDF超滤膜结构与性能影响研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(8): 36.

Effects of spinning parameters on the structure and performance of PVC/PVVM hollow fiber membrane

WANG Peng-fei^{1, 2}, LUO Xiao^{1, 2}, TENG Shuang-shuang^{1, 2}, HONG Yu-bin³,
DING Ma-tai², HE Xu-min^{1,2}, LAN Wei-guang^{2, 3}

- (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)-poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-maleic acid) (PVVM) hollow fiber membrane was prepared by using immersion precipitation phase inversion. The spinning parameters, such as dope pressure, speed of bore fluid, speed of winding and air gaps, were examined to investigate their effects on the performance of the membrane. The results demonstrated that the inner diameter and wall thickness of membrane changed with the change of speeds of bore fluid and winding, as well as dope pressure. Meanwhile, the water flux and the rejection of bovine serum albumin (BSA) solution were significantly changed by adjusting the air gap. Furthermore, the pore structure of membrane was changed and the performance of the membrane was improved by using nano-Al₂O₃ as additive in the blend hollow fiber membrane.

Key words: PVC; PVVM; hollow fiber membrane; spinning parameter

(上接第 3048 页)

- [11] Liu W, Hoa S V, Pugh M. Fracture toughness and water uptake of high performance epoxy/clay nanocomposites[J]. Compos Sci Technol, 2005, 65 (15-16): 2364-2373.
- [12] Tang Yiren, Liu Li, Wang Xiaoming, et al. Research on hygrothermal aging ternary composites (OMMT/EP/CF) preparation[J]. Materials Science and Technology, 2011, 19(2): 70-74.

Study of nano-SiO₂ on properties of epoxy resin and its glass fiber reinforced composite materials

WANG Chun-qi, JIANG Da-zhi, XIAO Jia-yu

- (College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: By mechanical stirring or ultrasonic dispersion method, the nano-SiO₂ particles were dispersed in epoxy resin, and the effect of the nano-SiO₂ dispersion had been characterized through cross-section morphology of scanning electron microscopy. The mechanical properties of nano-SiO₂ particles modified epoxy resin and its glass reinforced composites were investigated. The results showed that the ultrasonic dispersion effect was obviously superior to the mechanical stirring; the nano-SiO₂ content had a significant impact on the dispersion and mechanical properties of epoxy resin; compared with the unmodified epoxy resin, through ultrasonic dispersion, the bending strength increased 21.2% for casting body modified by 1wt% SiO₂ and the flexural and tensile strength were increased by 9.7% and 7.9%, but the interlaminar shear strength was reduced by 10.6% for its glass fiber reinforced composites.

Key words: nano-SiO₂; epoxy resin; composite materials; mechanical properties