



## 添加剂对 PVDF/PU 复合膜成膜速度、结构与性能的影响

沈惠玲, 廖桦

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 研究成孔添加剂聚乙二醇(PEG)和 LiCl 对聚偏氟乙烯(PVDF)/聚氨酯(PU)铸膜液体体系的成膜动力学以及膜性能的影响。结果表明:加入 PEG、LiCl 均能加快成膜速度,膜的水通量有很大程度的提高,而截留率下降。不同相对分子质量 PEG 对成膜的影响略有不同。相对分子质量越大,黏度因素起到的作用越大,使得成膜速度随相对分子质量增加而稍有降低;相对分子质量越大,截留率下降得越明显;相对分子质量为 4 000 时,PVDF/PU 复合膜的综合性能最好。

**关键词:** 成膜动力学; 添加剂; 亲水性; 相对分子质量

中图分类号: O633.14

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2009)03-0017-05

### Effects of Additives on Membrane Forming Velocity, Structure and Performance of PVDF/PU Composite Membranes

SHEN Hui-ling, LIAO Hua

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The dynamics of membrane formation and performance of PVDF/PU/DMAc/Additive system was studied. The additive was PEG or LiCl respectively. The results show that the rate of membrane formation could be accelerated by the addition of PEG and LiCl. The membrane pure water flux was also improved to a great extent. But the retention decreased. The effect of PEG molecular weight had a little difference on the rate of membrane formation. The larger of molecular weight, the more greatly the viscosity factor acted. And the rate of membrane formation decreased slightly with the increase of PEG molecular weight. The larger of molecular weight, the more obviously the retention decreased. And the proper molecular weight was 4 000 that had the best properties.

**Keywords:** dynamics of membrane formation; additive; hydrophilily; relative molecular mass

聚偏氟乙烯(PVDF)由于具有良好的化学稳定性、耐热性和耐候性,而且机械性能优良,室温下不被酸碱、强氧化剂和卤素所腐蚀,对脂肪烃、芳香烃、醇和醛等有机溶剂很稳定,已广泛应用于膜蒸馏、渗透汽化、气体分离、微滤、超滤等膜分离领域。但 PVDF 的表面能很低,疏水性很强,导致其在成膜过程中非溶剂水很难浸入膜内部而造成延时分相。因此,如果没有合适的添加剂,其膜的应用就会受到很大的限制。

Yeow<sup>[1]</sup>等人研究了乙醇、甘油、氯化锂、高氯酸锂和水作为添加剂对膜结构的影响。Lin<sup>[2]</sup>等人研究了添加高氯酸锂对 PVDF 膜形态和膜结晶结果的影响。Wang<sup>[3]</sup>等人则考察了水/氯化锂,正丙醇/氯化锂

等复配添加剂对膜形态和性能的影响。由于添加剂的加入可降低或重新调整溶剂的溶解能力,促进形成大量多孔的聚合物网络和胶束聚集,从而形成膜孔结构。而亲水性添加剂的加入能改善膜的亲水性,有利于非溶剂向膜内部扩散,促进分相的发生,加快成膜速度,从而有利于生成大孔结构<sup>[4]</sup>。本文考察了聚乙二醇(PEG)和氯化锂两种添加剂的加入对成膜速度的影响以及对膜结构和性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

PVDF(纤维级)、PU(1190 纤维级),天津市大邱

收稿日期: 2008-10-16; 修回日期: 2008-12-03

作者简介: 沈惠玲(1964—),女,天津人,副教授,hlshen@tust.edu.cn.

庄泡沫塑料有限公司; PEG ( $M_r=1\ 000$ 、 $4\ 000$ 、 $6\ 000$ 、 $10\ 000$ )、LiCl(化学纯)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC),天津市江天化工技术有限公司;卵清蛋白( $M_r=43\ 000$ ),市售。

### 1.2 膜制备

将 PVDF、PU、添加剂和 DMAC,分别按一定比例加入到三口瓶中,加热至一定温度并持续搅拌至完全溶解得到铸膜液.待铸膜液温度降至室温后将其真空脱泡至无气泡产生,在洁净的玻璃板上用玻璃棒刮膜并立即浸入水中,待膜从玻璃板上脱落后,用水将膜表面的溶剂洗净并在蒸馏水中浸泡 48 h 后待用.不同样品的实验配方如表 1 所示.

表 1 实验配方  
Tab.1 Experimental formula

标号	配方
0#	PVDF/PU
1#	PVDF/PU/PEG-1000
2#	PVDF/PU/PEG-4000
3#	PVDF/PU/PEG-6000
4#	PVDF/PU/PEG-10000
5#	PVDF/PU/LiCl

注:固含量为 13%;PVDF 与 PU 质量比为 90 : 10;添加剂用量为样品总质量的 2%.

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 膜性能测定

水通量用自制的膜性能测试仪,0.15 MPa 下测试;截留率用超滤杯测定膜试样对卵清蛋白溶液的截留百分比;孔隙率用自制简易装置和分析天平采用称重法测定,孔隙率=(湿重-干重)/(湿重-浮重) $\times 100\%$ ;根据文献[3],利用 Hagen-Poiseuille 定律计算获得膜平均孔径.

#### 1.3.2 动力学测定

根据文献[5]的介绍,利用自制的动力学测试仪,测定了膜的成膜动力学过程.通过测试铸膜液透光率的变化来确定分相发生所需的时间.自制动力学测试仪把成膜过程透光率与成膜时间的关系通过连有稳压电源的光敏电阻,转化为电压与成膜时间的关系.采用相关软件对曲线进行回归拟合处理得到了有关电压与成膜时间的关系曲线,即为本文中的动力学曲线.动力学曲线的斜率大小反映了成膜速度的快慢.

#### 1.3.3 膜结构观察

待测样品在体积分数为 50%丙三醇溶液中浸泡 48 h 后取出晾干,然后用液氮脆断并将表面喷金后置于 JSM-6380LV(日本电子公司)扫描电镜中观察并拍照.

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加剂对 PVDF/PU 复合膜成膜速度的影响

添加剂对成膜速度的影响如图 1 所示.

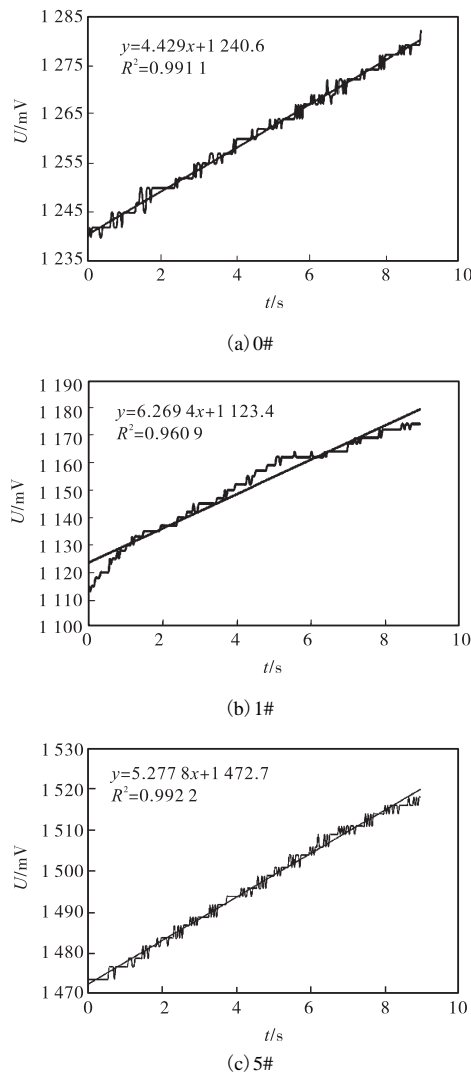


图 1 不同添加剂对 PVDF/PU 复合膜成膜动力学曲线的影响  
Fig.1 Effect of different additives on kinetics curves of PVDF/PU composite membranes

由图可知,添加了 PEG-1000 和 LiCl 后,成膜动力学曲线的斜率都增加了.这就表明添加两种不同添加剂后,成膜速度都提高了.这是由于 PEG 是亲水性高分子添加剂,它的加入改变了 PVDF 的表面能很低、疏水性很强的表面性质,有利于非溶剂向膜内部扩散,促进了分相的发生,加快成膜速度,从而有利于生成大孔结构. LiCl 分子本身并不具有亲水性,对膜的疏水性几乎没有影响.但无机盐加入到溶剂中以后具有强烈的盐效应,所解离的  $Li^+$ 降低了聚合物分子间作用力,有利于其分散<sup>[6]</sup>.此外,铸膜液中的 LiCl

降低了溶剂的化学势,使溶剂的蒸发减少,并减缓溶剂从膜向凝胶介质的扩散,促使凝胶介质向膜内的扩散.因而 LiCl 的存在能够使得成膜动力学曲线斜率增加.

2.2 添加剂对 PVDF/PU 复合膜性能的影响

图 2 为添加 PEG-1000 和 LiCl 对膜性能的影响. 添加了 PEG-1000、LiCl 后膜的水通量都有很大程度的提高,孔隙率增大(如表 2 所示),截留率下降.

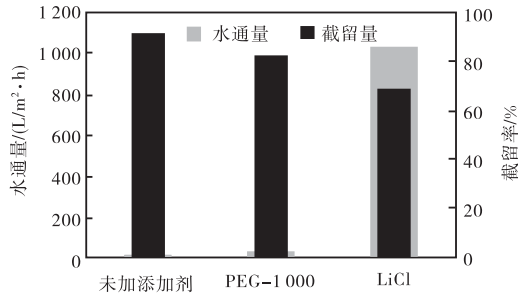


图 2 添加剂对 PVDF/PU 复合膜性能的影响  
Fig.2 Effect of additives on properties of PVDF/PU composite membranes

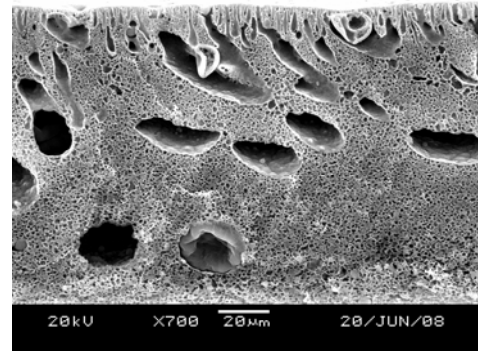
表 2 添加剂对 PVDF/PU 复合膜的孔的影响

Tab.2 Effect of different additives on pores of PVDF/PU composite membranes

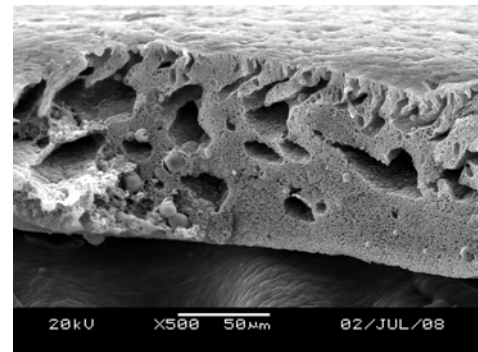
添加剂	孔隙率/%	平均孔径/ $\mu\text{m}$
未添加	76.62	0.381 9
PEG-1000	77.25	0.797 1
LiCl	80.27	3.429

PEG 添加到 PVDF/PU 铸膜液中后,成膜动力学曲线斜率增大,说明 PEG 的加入能较好地改善铸膜液的亲水性,加快溶剂-非溶剂的交换,促进分相的发生,从而有利于生成大孔结构,有助于膜通量的增加.而且加入 PEG 后,形成的膜表面孔的数目增多而且孔径增大<sup>[7]</sup>,从而导致所得复合膜的水通量上升而截留率下降.如图 3(b)所示,可以看到,添加 PEG 后,大孔结构明显比图 3(a)增多.

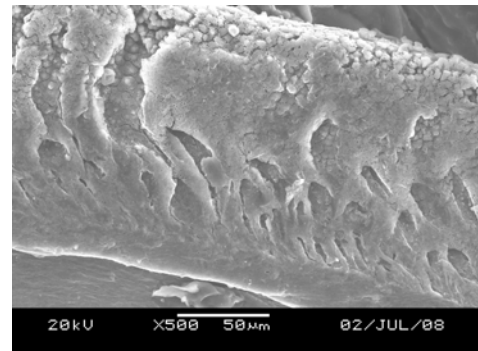
通常认为无机盐在铸膜液中的作用是增容<sup>[6]</sup>.无机盐 LiCl 加入到铸膜液中以后,由于溶剂化作用使 LiCl 以离子形式存在.当铸膜液与沉淀剂接触发生凝胶时,LiCl 的离子效应使沉淀剂水向膜内迁移速率提高.聚合物分子还未发生充分伸展时,便由于“冻结”作用而固化,与无 LiCl 加入时相比,形成更为开放的多孔结构,增大了膜孔径.此外,LiCl 从铸膜液中析出后会在膜孔中留下许多微孔,提高了膜的孔隙率(如图 3(c)).因而添加了 LiCl 后膜的水通量有较大程度的提高,而截留率下降.



(a) 0#



(b) 1#



(c) 5#

图 3 不同添加剂的复合膜断面 SEM 图  
Fig.3 SEM micrographs of membrane section

2.3 不同相对分子质量 PEG 对 PVDF/PU 复合膜成膜速度的影响

不同相对分子质量 PEG 对 PVDF/PU 复合膜成膜速度的影响如图 4 所示.添加 PEG 后,成膜动力学曲线的斜率均增加,这说明 PEG 促进了分相的发生,但由于 PEG 相对分子质量的差异,对成膜速度的影响也略有不同.随着 PEG 相对分子质量的增加,成膜动力学曲线的斜率有所下降.这是由于 PEG 相对分子质量增加了,其黏度因素对成膜速度的影响也越来越大,使得非溶剂向膜内扩散速率有所下降,因而斜率值减小.但由于 PEG 的亲水性,其值仍大于未添加 PEG 的成膜动力学曲线的斜率.

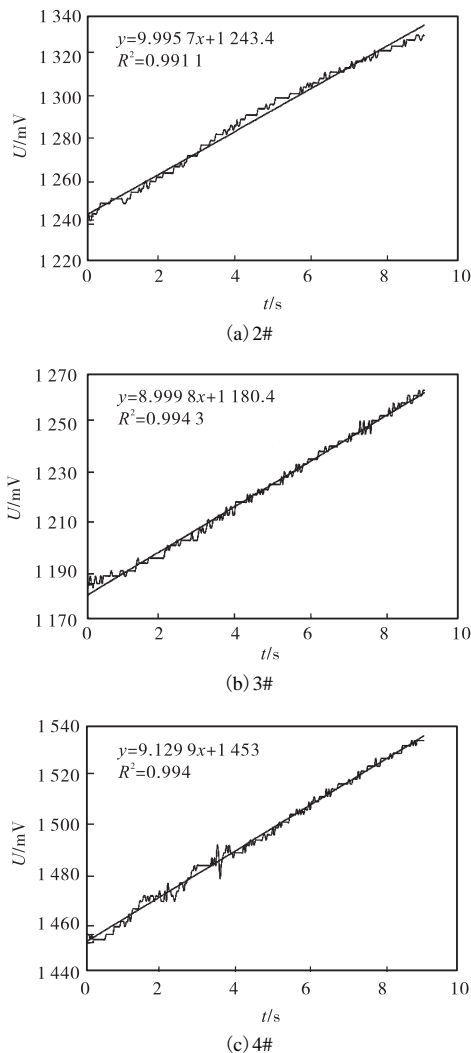


图4 不同相对分子质量 PEG 的复合膜成膜动力学曲线图  
Fig.4 Kinetics curves of composite membranes adding different PEG

2.4 不同相对分子质量 PEG 对 PVDF/PU 复合膜性能的影响

图 5 为不同相对分子质量 PEG 对 PVDF/PU 复合膜分离性能的影响. 与未加添加剂 PEG 的纯 PVDF 膜相比,水通量有明显的提高. 随着 PEG 相对分子质量的增加,PVDF/PU 复合膜的水通量是增加的. 添加 PEG-4000 时,水通量达到最大值,当相对分子质量为 6 000 和 10 000 时,水通量变化不大.

PEG 添加到 PVDF/PU 铸膜液中后,成膜动力学曲线斜率增加,表明 PEG 的加入改善了铸膜液的亲水性,加快溶剂-非溶剂的交换,促进分相的发生. 从而有利于生成大孔结构,有助于膜通量的增加. 因此添加 PEG 实际上起到了致孔的作用.

随着 PEG 相对分子质量的增加,膜的表面孔的数目增多而且孔径增大,从而导致所得复合膜的水通量上升而截留率下降<sup>[7-9]</sup>.

PEG 主要依靠调节铸膜液中高分子状态而影响膜结构. PEG 分子中羟基可以和溶剂分子因氢键作用而形成缔合分子,从而改变聚合物分子附近溶剂作用,导致铸膜液中聚偏氟乙烯聚氯乙烯分子的结构化程度增强. 添加剂分子和聚合物分子相互竞争溶解 DAMc 的结果,使溶液内出现不均匀性,形成了较大的胶束聚集体<sup>[10]</sup>. 从而使得孔隙率增加,截留率下降.

当 PEG 相对分子质量为 6 000 和 10 000 时,PEG 在铸膜液中的溶解性变差<sup>[7]</sup>. 未溶解的 PEG 在膜中起堵孔作用,在浸入凝胶浴后洗脱,形成更多的微孔结构,从而使膜的截留率减小. 并且相对分子质量越大,截留率下降得越明显. 由成膜动力学分析可知,体系的黏度大,非溶剂水进入膜内的阻力也变大,成膜速度变慢,不容易形成大孔结构,因而水通量略有下降.

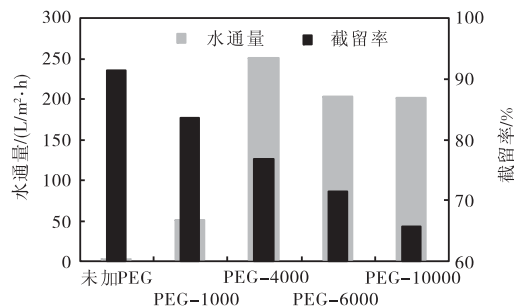


图5 不同相对分子质量 PEG 对复合膜性能的影响  
Fig.5 Effect of different PEG on properties of PVDF/PU composite membranes

3 结 论

(1) 添加剂 PEG 和 LiCl 的加入均能加快成膜速度,提高膜的水通量,降低截留率.

(2) 添加剂 PEG 相对分子质量越大,黏度因素起到的作用也越大,PVDF/PU 复合膜成膜速度稍有降低,截留率却明显下降. 当 PEG 相对分子质量为 4 000 时,PVDF/PU 复合膜的综合性能最好.

参考文献:

[1] Yeow M L,Liu Y T,Li K. Morphological study of poly(vinylidene fluoride) asymmetric membranes:Effects of the solvent,additive,and dope temperature [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3) :1782-1789.  
[2] Lin Dar-Jong,Chang Cheng-Liang,Huang Fane-Ming,et al. Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride)membranes by phase inversion

- from LiClO<sub>4</sub>/Water/DMF/PVDF system [J]. *Polymer*, 2003,44(2):413-422.
- [3] Wang Dongliang, Li K, Teo W K. Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000,178(1/2):13-23.
- [4] Chuang W -Y, Young T -H, Chiu W -Y, et al. The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly(vinyl alcohol) asymmetric membranes [J]. *Polymer*, 2000,41(15):5633-5641.
- [5] Reuvers A J, Smolders C A. Formation of membranes by means of immersion precipitation; Part II. the mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water [J]. *Journal of Membrane Science*, 1987,34(1):67-86.
- [6] 陈德强,董声雄. 高分子分离膜制备过程中添加剂的作用[J]. 福建化工,2002(1):32-33.
- [7] 曹晓春. 聚偏氟乙烯与纳米二氧化钛复合超滤膜的研制[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [8] 杨晓天,许振良,魏永明. 添加剂 PVP、PEG 对 PVDF / PVP(PEG) / DMAc 铸膜液扩散性质的影响[J]. 高校化学工程学报,2007,21(2):221-226.
- [9] Jung Bumsuk, Yoon Joon Ki, Kim Bokyoung, et al. Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004,243(1/2):45-57.
- [10] Xu Jian, Xu Zhen-Liang. Poly(vinyl chloride) (PVC) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared from PVC/additives/solvent [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002,208(1/2):203-212.

(上接第9页)

#### 4 结 语

本文应用代谢通量平衡模型和已知代谢途径,构建了木醋杆菌合成 BC 的代谢网络,通过 Lingo 线性规划得到发酵前期和后期的代谢通量分布并进行了对比. 发酵产物中副产物占有一定比例,影响了 BC 的合成,可通过基因工程、诱变或发酵条件的控制减少副产物的生成,使更多代谢流向合成 BC 方向迁移,从而高产 BC.

#### 参考文献:

- [1] Ross P, Mayer R, Benziman M. Cellulose biosynthesis and function in bacteria [J]. *Microbiological Reviews*, 1991,55(1):35-58.
- [2] 贾士儒. 细菌纤维素的生物合成及其应用 [J]. 化工科技市场,2001,24(2):21-23.
- [3] 史晋辉. 蛋白质复性 [J]. 生命的化学,2000,20(6):71-73.
- [4] Velasco-Bedr  n H, L  pez-Isunza F. The unified metabolism of *Gluconacetobacter entanii* in continuous and batch processes [J]. *Proc Biochem*, 2007,42:1180-1190.
- [5] 马霞. 发酵生产细菌纤维素及其作为医学材料的应用研究 [D]. 天津:天津科技大学,2003.
- [6] Vallino J J. Metabolic flux distributions in *Corynebacterium glutamicum* during growth and lysine overproduction [J]. *Biotech Bioeng*, 1992,41(6):633-646.
- [7] Ishikawa A, Matsuoka M, Tsuchida T. Increase in cellulose production by sulfaguanidine resistant mutants derived from *Acetobacter xylinum* subsp. *Sucofermentans* [J]. *Biosci Biotech Biochem*, 1995,59(12):2259-2262.
- [8] Christensen B, Nielsen J. Metabolic network analysis: a powerful tool in metabolic engineering [J]. *Adv Biochem Eng Biotechnol*, 2000,66:209-231.
- [9] 张星元,潘中明. 代谢网络刚性与代谢工程 [J]. 生物工程进展,1999,19(6):38-42.
- [10] Gulik W M van, Heijnen J J. A metabolic network stoichiometry analysis of microbial growth and product formation [J]. *Biotech Bioeng*, 2004,48(6):681-698.
- [11] Naritomi T, Kouda T, Yano H, et al. Effect of ethanol on bacterial cellulose production from fructose in continuous culture [J]. *Ferment Bioeng*, 1998,85:598-603.
- [12] Schramm M, Klybas V, Racker E. Phosphorolytic cleavage of fructose-6-phosphate by fructose-6-phosphate phosphoketolase from *Acetobacter xylinum* [J]. *Biochem*, 1958,233(6):1283-1288.