



## PVC/PVB 共混超滤膜性能研究及应用

赵梓年, 张楠

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 通过将两种羟基含量相同、黏度不同的PVB, 分别与PVC进行共混制备微孔膜, 可以改善PVC膜性能. 利用扫描电镜 (SEM) 对PVC/PVB共混膜进行了微观结构分析, 并测试了PVC/PVB共混膜水通量和截留率. 结果表明: 加入PVB后改变了铸膜液的分相过程, 从共混膜SEM照片的断面结构可见其皮层厚度增加, 指状孔减少, 且形成较多的界面微孔; 两种PVC/PVB共混膜性能有一定的改善, 水通量及截留率均有不同程度的提高. 并且利用制备的PVC/PVB膜对造纸黑液进行了处理.

**关键词:** 聚氯乙烯; 聚乙烯醇缩丁醛; 超滤膜; 共混

**中图分类号:** TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2007) 03-0036-04

### Study on the Performance and Application of Hybrid PVC/PVB Ultrafiltration Membrane

ZHAO Zi-nian, ZHANG Nan

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

**Abstract:** By selecting two grades of PVB resins with same hydroxyl content, but different viscosity, the PVB resins were blended with PVC respectively to form the microporous membrane. The performance of hybrid PVC/PVB membrane could be modified. The micro structure of PVC/PVB membranes were analyzed via SEM. The pure water flux and retention of membrane were evaluated. The results showed that the solution of PVC blended with PVB, the phase separation process was modified during casting film. Meanwhile, the surface was thicker, the quantity of finger pores decreased and interface pores increased simultaneously. The performance of two kinds of hybrid PVC/PVB membranes, that is the pure water flux and retention of membrane, were modified in certain. The sample membrane of hybrid PVC/PVB also applied in treatment the paper-making black liquor.

**Keywords:** PVC; PVB; ultrafiltration membrane; blend

聚氯乙烯 (PVC) 具有价格低廉、耐菌、耐酸碱等良好的性能<sup>[1]</sup>, 是一种值得推广的膜材料<sup>[2,3]</sup>. 目前聚氯乙烯微滤膜已经商品化, 超滤膜的研究也时有报道. 但PVC材料容易自发收缩起皱, 亲水性和成膜性能不甚理想. 聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 具有良好成膜性和抗冲击性能, 而且PVB分子存在部分亲水性的羟基基团, 因此可以利用PVB对PVC进行改性, 以得到性能较佳的PVC共混超滤膜<sup>[4,5]</sup>.

随着近 20 年来膜分离技术的快速发展, 超滤、反渗透技术在造纸工业制浆废水 (黑液) 处理中已实现了工业化应用, 去除木质素、纤维素、半纤维素和分子

质量较大的糖类等. 该方法是黑液综合治理的一条新途径, 并逐步扩展到处理纸浆洗、漂废水. 本文分别制备了不同种类和用量的 PVB 共混改性 PVC 微孔膜, 分别进行了水通量和截留率的测试, 以及 SEM 微观结构分析, 在此基础上使用制备的 PVC/PVB 共混膜对造纸黑液进行了处理.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料及试剂

HP-3 型聚氯乙烯 PVC, 平均聚合度 2 500, 北京

收稿日期: 2006-12-25; 修回日期: 2007-03-10

基金项目: 天津科技大学引进人才科研启动基金资助项目 (20070424)

作者简介: 赵梓年 (1964—), 男, 天津人, 副教授, 博士.

化工二厂; N,N-二甲基乙酰胺 DMAC, 化学纯, 天津大学科威公司; 卵清蛋白, 市售; PVB 树脂, 市售, 分别表示为 PVB-1 和 PVB-2, 其羟基含量相同, 其中黏度值 PVB-1 大于 PVB-2, 其性能参数见表 1.

表 1 实验用 PVB 的性能参数

Tab.1 Properties of PVB resins

代号	羟基含量/%	熔体流动速率/(g/10min)
PVB-1	19.3	0.549 4
PVB-2	19.3	0.815 2

## 1.2 实验仪器

SCM-50 型超滤杯, 上海原子能物理研究所; 膜性能测试仪, 自制; UV-3000 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津; 723 型可见分光光度计, 上海第三分析仪器厂; QUANTA200 型扫描电子显微镜 (SEM), 荷兰 FEI 公司.

## 1.3 微孔膜制备

将 PVC 与 PVB 树脂、溶剂, 按照不同的配比进行混合, 加热搅拌溶解, 用相转化法在玻璃板上制作平板膜, 再将膜表面的溶剂洗净并在蒸馏水中浸泡 48 h 后待用.

## 1.4 膜性能的测定

本实验测定了膜的水通量和截留率, 并用扫描电镜对膜的微观结构进行了观察.

### 1.4.1 水通量测定

水通量的测定是使用自制的膜性能测试仪. 测试压力恒定为 0.15 MPa, 测试前先预压 10 min, 待滤过水流量稳定后, 再测试膜在一定时间内的纯水滤过量, 按照下列计算公式计算其水通量:

$$J = V / (A \cdot t)$$

式中:  $J$  为水通量,  $L / (m^2 \cdot h)$ ;  $V$  为滤过的纯水体积,  $L$ ;  $A$  为分离膜的有效导通面积,  $m^2$ ;  $t$  为获得  $V$  体积滤过水所需的时间,  $h$ .

### 1.4.2 截留率的测定

截留率的测定是使用超滤杯, 测定膜试样对卵清蛋白溶液的截留百分比, 其截留率的计算公式如下:

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

式中:  $R$  为截留率, %;  $C_F$  为原液中被分离物质的浓度,  $mol/L$ ;  $C_P$  为透过液中被分离物质的浓度,  $mol/L$ .

### 1.4.3 扫描电镜 (SEM) 样品的制备

将待测样品在 50% 丙三醇溶液中浸泡 48 h 后取出晾干, 然后在液氮中脆断, 再将其表面及断面喷金, 用扫描电镜观察并拍照<sup>[6]</sup>.

### 1.4.4 化学耗氧量 (COD) 去除率的测定

测定膜对待处理液 COD 的去除率时, 先利用测试截留率的方法处理待测液, 按照国标 GB11914-1989 标准方法, 分别测定待处理液和滤过液的 COD 值, 最后将所得值按下式计算膜对 COD 的去除率.

$$\mu = (COD_{Cr} - COD'_{Cr}) / COD_{Cr} \times 100\%$$

式中:  $\mu$  为 COD 去除率,  $COD_{Cr}$  为原液的 COD 值,  $COD'_{Cr}$  为滤过液的 COD 值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVB 对 PVC 成膜能力和韧性的影响

两种相同羟基含量但不同黏度的 PVB-1 和 PVB-2, 分别以不同的用量与 PVC 共混, 制备的 PVC/PVB 共混膜的外观和韧性状况见表 2.

表 2 PVB 对 PVC/PVB 共混膜性能的影响

Tab.2 Influence of PVB on the performance of PVC/PVB hybrid membrane

$m(\text{PVC})/m(\text{PVB})$	纯 PVC	9/1	8/2	7/3	6/4
膜表面平整性	一般	较好	较好	好	较好
膜韧性	一般	一般	较好	较好	较好

从表 2 中可见, 添加 PVB 后, PVC 的成膜能力和韧性得到较大改善, 其中 PVC/PVB 共混比为 9/1、8/2、7/3 时, 制得的微孔膜外观和韧性较佳.

### 2.2 PVB 对 PVC/PVB 共混膜性能的影响

不同 PVC/PVB 配比的共混膜水通量和截留率的变化曲线见图 1 和图 2.

从图 1 和图 2 中可以看出, 加入 PVB 后, 共混 PVC/PVB 膜的水通量明显增大, 而对膜的截留能力影响不大. 随着 PVB 在共混膜中的含量进一步增加, 在截留

率保持较好水平的前提下, PVC/PVB 共混质量比为 8/2 时, 共混膜的水通量达到最大值. 这是因为在凝胶过程中, 由于 PVC 与 PVB 具有不同的凝胶速度, PVC 先于 PVB 完成凝胶<sup>[7]</sup>. PVB 含量较少时, PVB 会在 PVC 收缩时以溶液形式均匀分散和填充于 PVC 凝胶后形成的空隙间, 随后沉淀附着于 PVC 上, 形成较多的界面微孔. 当 PVB 含量增大, 其自聚集倾向增加, 分子链间的相互作用力减弱, 后沉淀的 PVB 不能连续、均匀地分布于先沉淀的 PVC 之间, 造成凝胶过程中先沉淀

的PVC形成较大的相畴,与后沉淀的聚合物产生相分离,导致水通量有一定程度的降低<sup>[8]</sup>.

当PVB的黏度即流动能力不同时,在相同配比和制膜条件下,不同黏度的PVB与PVC共混,两体系形成的微孔膜的水通量相差不大,而添加黏度较低的PVB的PVC/PVB-2体系的截留率明显高于PVC/PVB-1体系.由于该体系黏度较低,在该铸膜液体系中分散较好,PVC大分子可以和PVB大分子形成更均匀的溶液体系,膜中也就形成更多的、分布区间更窄的孔.其结果得到水通量和截留率都提高的微孔膜.在PVC/PVB-1体系中,大分子链可能有自身聚集成胶束的倾向,使该体系不均匀,形成的两相相畴不均匀,不利于形成微孔均匀分布的膜.

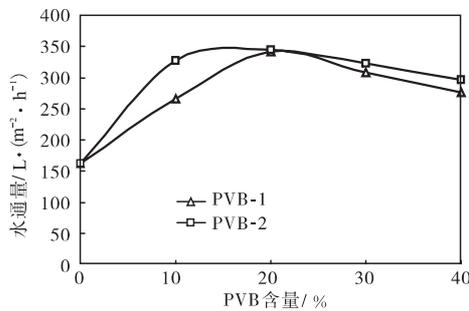


图1 不同黏度的PVB对PVC膜水通量的影响

Fig.1 Influence of PVB with different viscosity on the water flux of PVC membrane

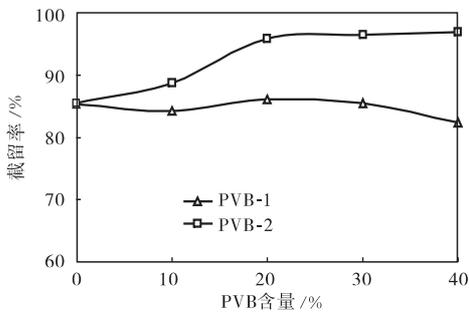


图2 不同黏度的PVB对PVC膜截留率的影响

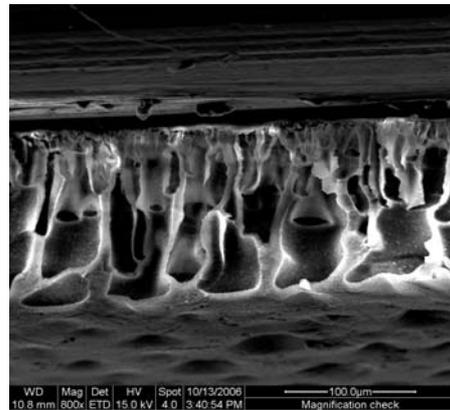
Fig.2 Influence of PVB with different viscosity on the retention of PVC membrane

### 2.3 PVC/PVB共混膜结构分析

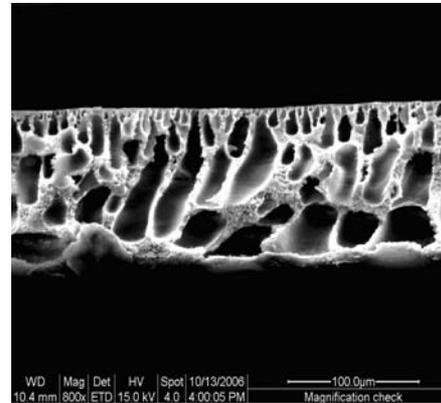
图3所示为纯PVC、PVC/PVB-1和PVC/PVB-2共混膜(8/2配比)断面的SEM照片.由图3可见,纯PVC膜皮层较薄,在靠近皮层处有指状孔,孔穴较大,而PVC/PVB共混膜皮层较厚,在靠近皮层处有较多的指状孔,大孔穴减少.

通过传统的相转化机理制备的微孔材料,形成的膜孔主要有三种类型,即网络孔、聚集体堆积孔和相分离孔<sup>[9]</sup>.而在PVC/PVB共混体系中,由于分散相

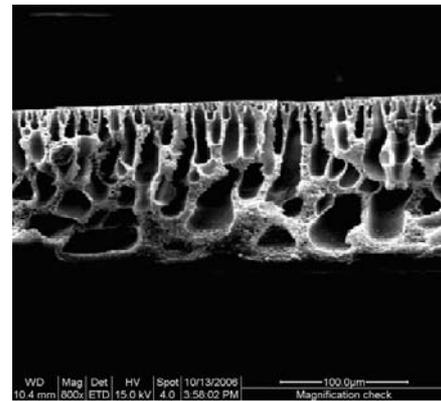
PVB与基质相PVC在一定配比时相容较好,共混物界面处发生了相分离,形成了界面微孔,增加了网络孔的数量,有利于膜水通量的提高.



(a) PVC



(b) PVC/PVB-1 (8/2)



(c) PVC/PVB-2 (8/2)

图3 PVC膜和PVC/PVB共混膜的SEM照片

Fig.3 Scanning electron micrographs of PVC and PVC/PVB hybrid membrane

与PVC/PVB-1相比,由于PVB-2的黏度较小,形成的两相相畴均匀,可细化微孔,还有利于提高微孔分布的均匀性,PVC/PVB-2共混膜的指状孔较多,大孔穴较少.这与上述共混膜样品之间水通量和截留率性能的对比测试结果是一致的.

## 2.4 PVC/PVB共混膜在造纸黑液处理中的应用

通常在造纸黑液中含有悬浮物、胶状物、微生物、无机盐以及易氧化的金属离子等,它们会堵塞膜孔,从而造成膜的透水性能降低,运行期缩短<sup>[10]</sup>。这也是微孔膜在过滤应用中所面临的最大问题。为了防止膜孔堵塞,应尽量减少待处理黑液中悬浮物的含量,并调节酸碱度,因此先对黑液进行离心沉降、分离的预处理,从而可以有效防止膜过滤过程中的堵塞,保证了膜过程的正常运行<sup>[11]</sup>。

表3 PVC/PVB膜对造纸黑液处理结果

Tab. 3 Treatment result black liquor by PVC/PVB hybrid membrane

膜材料	<i>m</i> (PVC)/ <i>m</i> (PVB)	COD 去除率 /%	色度去除率 /%
PVC/PVB-1	8/2	73.1	89.8
	7/3	73.7	87.6
PVC/PVB-2	8/2	90.1	92.9
	7/3	91.7	92.2

表3为PVC/PVB共混膜处理造纸黑液的测试结果。从表3中的数据可以看出,PVC/PVB-1共混膜对造纸黑液中COD的去除率高于70%,色度去除率可以达到87%以上。而PVC/PVB-2共混膜的COD去除率和色度去除率均较高,COD去除率高于92%,色度去除率在90%左右的水平,与实测截留率的结果一致。

对比不同PVB含量的共混膜对造纸黑液的过滤处理效果,与PVC/PVB为7/3时的数据相比,PVC/PVB为8/2时,共混膜的截留能力相近而水通量较高,即相近的处理效果而能够得到更高的处理速度<sup>[12]</sup>。因此添加一定量的PVB,在提高水通量的基础上,得到较好的截留效果;而进一步增加PVB用量的作用不大。

表3中对黑液处理的数据,表明本次实验制备的PVC/PVB共混膜,对截留黑液中的深色有机物质和脱色有较明显效果。与PVC/PVB-1共混膜相比,使用黏度较低的PVB与PVC共混,其过滤效果更佳。

## 3 结 论

(1) 加入PVB后,PVC共混膜外表面光滑平整不易收缩起皱。

(2) 随着PVB用量的增加,PVC共混膜微孔的

连通性增加,水通量有较大幅度的提高;截留率PVC/PVB-1共混膜变化不大,而PVC/PVB-2共混膜有较大幅度增加。

(3) 扫描电镜照片上可见,PVB的引入使膜断面的指状孔数量明显减小,膜表面的致密层明显变厚。

(4) 对于羟基含量相同、黏度不同的两种PVB,黏度较小的PVB与PVC制备的共混膜在水通量相差不大情形下,截留率较高。

(5) 实验研制的PVC/PVB-2共混膜对造纸黑液处理效果较好,可使黑液中的COD、色度去除率达到90%以上。

## 参 考 文 献:

- [1] 李松林,黄柏云.粉末注射成形黏结剂组分相容性的热力学判据[J].中国有色金属学报,2001,11(3):441—444.
- [2] 高以恒,马炳伦,李佩珩,等.聚氯乙烯超滤膜及其稳定性[J].水处理技术,1998,14(5):278—283.
- [3] 高以恒,叶凌碧.膜分离技术基础[M].北京:科学出版社,2000:36—41.
- [4] Ho Bum Park, Chon Kim, Young Moo Lee. Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 204 (1-2): 257—269.
- [5] 朱长乐,刘茉娥.膜科学技术[M].杭州:浙江大学出版社,1991:124.
- [6] 隋燕,彭跃莲,钱英.聚氯乙烯共混超滤膜研究[J].膜科学与技术,2005,6(3):30—33.
- [7] 隋燕.聚氯乙烯改性超滤膜的研究及其应用[D].北京:北京工业大学,2004.
- [8] 丁马太,余乃梅,何旭敏,等. PVC/PAN共混超滤膜的研究(I) PVC/PAN相容性对共混超滤膜结构与性能的影响[J].水处理技术,1991,17(4):211—217.
- [9] 唐国民,何北海.新闻造纸过程水回用处理工艺初探[J].造纸科学技术,2004,3(4):1—4.
- [10] 王晓琳.膜的污染和劣化及其防治对策[J].工业水处理,2001,21(9):1—5.
- [11] 贾凤莲.荷电纳滤膜的制备及对蓝桉化学热磨机械浆废水的处理研究[D].广州:华南理工大学,2000.
- [12] Mika Mänttari, Teuvo Pekuri, Marianne Nyström. NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute[J]. Membrane Science, 2004, 242 (11): 107—116.