

小截留分子量 PVDF 超滤膜的制备研究

郑炳云¹, 杜邵龙², 董声雄²

(1. 福建师范大学福清分校应用化学系, 福建 福清 350300; 2. 福州大学化学工程系, 福建 福州 350002)

摘要: 以聚偏氟乙烯粉、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和添加剂为原料, 用相转化法制备出对维生素 B₁₂ 注射液的截留率超过 90% 的超滤膜, 研究了制膜液组成和其他制膜工艺条件对超滤膜的水通量、截留率和平均孔径的影响。

关键词: 超滤膜; 制备; 截留分子量; 聚偏氟乙烯

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

随着膜分离技术越来越广泛的应用, 对膜材料的品种和性能提出了新的要求, 尤其是小截留分子量(MWCO < 10 000)的超滤膜商品在国内的需求越来越大. 聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜是一种优良的新型超滤膜, 具有极强的耐气候性和化学稳定性, 强度高, 韧性好, 使用温度范围宽, 尤其适用于有机物体系的过滤、提纯和浓缩. 亲水性的 PVDF 膜表面受蛋白的污染减轻且通量增加, 更适用于生化、医药、饮料、净水等领域^[1]. 董声雄等已经制备出大截留分子量(MWCO ≥ 20 000)的亲水性 PVDF 超滤膜^[2]并应用于生产. 本文在此工作的基础上进一步研究小截留分子量 PVDF 超滤膜的制备过程中某些因素的影响, 获得了较佳工艺条件, 为工业化制备小截留分子量超滤膜提供了重要的参数.

1 PVDF 超滤膜的制备和性能测定

1.1 材料

聚偏氟乙烯(PVDF)粉, 上海有机氟研究所. 二甲基甲酰胺(DMF), 上海化工厂. 二甲基乙酰胺(DMAc), 上海化工厂. 维生素 B₁₂注射液, MW = 1 350, 泉州海峡制药厂. 其他添加剂均为 CP 级.

1.2 仪器

D/max-IIIc 型 X 射线粉末衍射仪, 日本理学电机公司. 7530G 型紫外/可见光分光光度计, 惠普上海分析仪器有限公司. SS-14A 型杯式超滤器, 上海亚邦仪器厂.

1.3 制膜

用 L-S 相转化法制备 PVDF 超滤膜. 把 PVDF 和其他添加剂按一定的比例溶于混合溶剂中, 经充分搅拌溶解, 静置脱泡后在玻璃上刮膜. 初生态膜经过一定的蒸发时间后, 浸入凝胶液(水)中固化成膜.

1.4 膜平均孔径(r_{ave})的测定

收稿日期: 1999-11-08

作者简介: 郑炳云(1964-), 男, 讲师.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E97005)

方法 1: 用小角 X 射线散射法(SAXS 法), 测定超滤膜的孔径大小及其分布, 并求出平均孔径^[3].

方法 2: 用滤速法, 先测定在 0.1 MPa 下超滤膜的纯水通量 J , 然后用叶凌碧的修正公式^[4] 计算平均孔径.

1.5 膜截留率(R)的测定

用一定浓度的维生素 B₁₂ 溶液, 经过膜过滤, 在 360 nm 下测定原液和滤液的吸光度. 截留率的计算公式如下:

$$R = \left[1 - \frac{\text{滤液吸光度}}{\text{原液吸光度}} \right] \times 100\%$$

1.6 膜孔隙率(Pr)的测定

膜孔隙率(Pr)的测定采用重量法.

2 结果与讨论

2.1 溶剂对 PVDF 超滤膜性能的影响

用 DMAc 与 DMF 的混合溶剂. 溶剂对聚合物的溶解取决于聚合物分子之间的内聚力、聚合物的极性以及聚合物分子和溶剂分子之间的作用力. 聚合物的溶解度参数跟混合溶剂的溶解度参数相差越小, 越容易溶解. 另外, 还要考虑在凝胶固化过程中溶剂从初生态膜中扩散出来同凝胶介质交换速度的大小. 一般认为, 溶剂与凝胶介质的交换速度快, 在膜表面容易形成较大的孔. 从表 1 可知, 随着混合溶剂中 DMAc 的比例增加, PVDF 超滤膜的水通量减少而截留率提高, 当混合溶剂中 DMAc 占 50% 时, 超滤膜的综合性能较好.

表 1 溶剂对 PVDF 超滤膜性能的影响

混合溶剂中 DMAc 比例 / %	$J / \text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$R / \%$
0	7.89	74.4
20	4.69	82.0
50	3.83	92.6
80	2.93	93.0
100	2.40	94.2

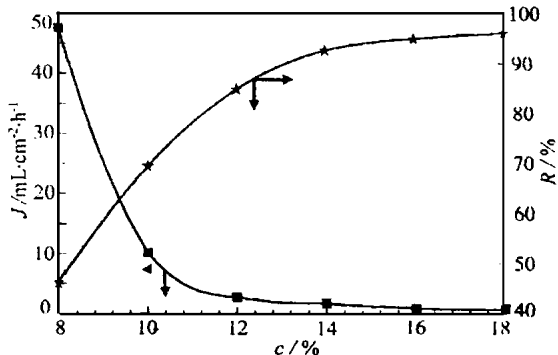


图 1 聚合物浓度对超滤膜性能的影响

2.2 聚合物浓度对 PVDF 超滤膜性能的影响

聚合物浓度是影响超滤膜性能的最主要因素之一. 从图 1 可以看出, 当浓度在 8% ~ 12% 之间增加时, 膜的水通量明显下降而截留率明显增加; 当浓度在 14% ~ 18% 之间增加时, 膜的水通量和截留率变化不大.

2.3 添加剂种类对 PVDF 超滤膜性能的影响

根据相转化法制膜的机理, 制膜液中两种状态的高分子最终形成两种类型的孔径与孔径分布: 一是高分子链段网络状态, 网络空间形成的网络孔(net texture pores)尺寸较小而数量多; 二是由若干网络聚集形成的胶束聚集状态, 相邻胶束聚集体的空间形成的胶束聚集孔(micelle aggregation pores)尺寸较大而数量较少. 通过调整制膜液中溶剂、聚合物和添加剂的种类及比例, 可以影响溶液中胶束聚集状态和网络状态的比例及尺寸. 同时, 添加剂的

加入,也影响了混合溶剂的溶解度参数和化学位,影响了凝胶过程中水与混合溶剂的交换扩散速度.这些都影响到膜形成后的孔径大小及其分布和膜的孔隙率.本工作采用 5 种添加剂 A、B、C、D、E(质量分数都为 5%),分别进行了实验,结果见表 2.可以看出,不同的添加剂对 PVDF 超滤膜的水通量、维生素 B₁₂截留率以及空隙率都有较大的影响.添加剂 A 和 C 较适合于制备小 MWCO 的 PVDF 超滤膜.

表 2 添加剂种类对 PVDF 超滤膜性能的影响

添加剂	$J / \text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$R / \%$	$Pr / \%$
A(无机酸)	1.72	92.6	72.6
B(酮类)	0.52	88.6	57.7
C(醇类)	1.02	93.3	72.7
D(聚合物)	7.02	31.7	80.5
E(酯类)	0.67	84.8	52.8

表 3 添加剂用量对 PVDF 超滤膜性能的影响

$W_A / \%$	$J / \text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$R / \%$	$Pr / \%$
2	1.02	96.8	67.27
4	1.28	94.7	72.42
6	2.32	91.6	72.79
8	5.54	85.2	71.30
10	19.83	82.8	70.94

2.4 添加剂用量对 PVDF 超滤膜性能的影响

在超滤膜的制膜液中加入添加剂的主要作用是作为致孔剂.表 3 给出了不同用量的添加剂 A 对 PVDF 超滤膜性能的影响.可以看出,超滤膜的孔径随着添加剂 A 用量 W_A 的增多而增大,因而水通量也增加;当 W_A 在 2%~6%之间时,超滤膜的截留率都可达到 90%以上.

2.5 初生态膜蒸发时间对 PVDF 超滤膜性能的影响

初生态膜浸入凝胶液之前在空气中的蒸发时间 t 对超滤膜中孔的形成、孔径及其分布有较大的影响.从图 2 可见,随着 t 的延长,膜的平均孔径 r_{ave} 变小,水通量也减少.随着 t 的增加,由于溶剂的挥发,使初生态膜暴露于空气一侧的表面层中浓度局部增大,高分子—添加剂—溶剂的相互作用增强,所形成的超滤膜的表面层中的网络孔越小.本实验用的 SAXS 法能够测出极小的微孔(网络孔)所占的比例,因此计算出来的 r_{ave} 比用滤速法更真实地体现了比例最大的网络孔对平均孔径的贡献³⁾.所以,初生态膜的蒸发时间越长,本工作测出来的 r_{ave} 越小.

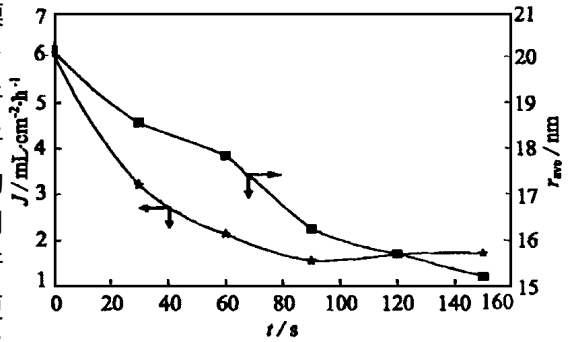


图 2 蒸发时间对 PVDF 超滤膜性能的影响

2.6 热处理温度对 PVDF 超滤膜性能的影响

经过凝胶,超滤膜的不对称孔结构已经形成,但尚未稳定.若将膜放在恒温水浴中热处理 15 min,再测定其性能,就有一些变化.从表 4 可见,热处理温度从 60℃ 提高到 90℃,PVDF 超滤膜的水通量下降大约 20%.这是因为,在热处理环境中,尚未稳定的超滤膜中 PVDF 的分子获得了一定的能量,运动加剧,高分子链段中的极性基团互相吸引,向更紧密、更稳定的

表 4 热处理温度对 PVDF 超滤膜性能的影响

$T / \text{℃}$	$J / \text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$Pr / \%$
60	3.32	70.2
70	3.00	68.7
80	2.62	66.5
90	2.57	65.3

网络状态转变,所以占最大比例的尺寸小而数量多的网络孔变得更小一点,这样平均孔径就变小了。

3 结语

1) 用适宜的制膜液体系和工艺条件,可以制得小截留分子量(对维生素 B₁₂注射液的截留率超过 90%)的 PVDF 超滤膜。

2) 适宜的制膜液体系为:DMAc:DMF=1:1 的混合溶剂,加入 2%—6% 的添加剂 A 或 C, PVDF 的浓度为 14%。

3) 初生态膜浸入凝胶液之前在空气中蒸发 30~60 s,或者凝胶固化后的超滤膜在 60 °C 水中浸泡 15 min,都可以提高 PVDF 超滤膜对维生素 B₁₂注射液的截留率。

参考文献:

- [1] 陈晓峰, 陈仕意, 刘光全, 等. 超滤膜的吸附污染研究[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(1): 37—41.
- [2] 董声雄, 洪俊明. 聚偏氟乙烯超滤膜的制备及亲水改性[J]. 福州大学学报(自然科学版), 1998, 26(6): 119—122.
- [3] 董声雄, 张金, 洪俊明. 小角 X 射线测定超滤膜孔径[J]. 福州大学学报(自然科学版), 1997, 25(3): 112—115.
- [4] 高以?, 叶凌碧. 膜分离技术基础[M]. 北京: 科学出版社, 1989.

On preparation of PVDF ultrafiltration membrane with small MWCO

ZHENG Bing—yun¹, DU Shao—long², DONG Sheng—xiong²

(1. Department of Applied Chemistry, Fuqing Branch, Fujian Teachers University, Fuqing, Fujian 350300, China; 2. Department of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: A new type of ultrafiltration membrane with small molecular weight cut—off (MWCO), with polyvinylidene fluoride (PVDF) powder, dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAc) and additive as its raw materials, was prepared by means of phase inversion method. The effects of casting solution components and other preparing conditions on water flux, vitamin B₁₂ rejection and average poresize were investigated. The results can be provided for the industrial production of small MWCO ultrafiltration membrane.

Keywords: ultrafiltration membrane; preparation; molecular weight cut—off; polyvinylidene fluoride