

新型聚乙烯醇超滤膜的制备、表观特性及应用^{*}

肖凯军 陈仁菊

(华南理工大学轻工与食品学院, 广州 510640)

摘要 采用戊二醛交联法, 通过用聚乙二醇(PEG-1000)和戊二醛交联剂对基膜进行亲水化预处理, 制备了一种新型聚乙烯醇(PVAL)超滤膜, 研究了 PVAL 含量、添加剂分子量及含量、交联时间、热处理时间对膜水通量和截留率的影响, 同时对膜的耐污染、耐高温及耐酸性进行了测定。实验结果表明, 制备出优良 PVAL 超滤膜的最佳工艺参数为: PVAL 质量分数 8%, 添加剂 PEG-1000:PVAL=1:1, 热处理 30 min, 交联 10 min。该 PVAL 超滤膜具有优良的耐污染、耐高温和耐酸性, 可获得广泛应用。

关键词 聚乙烯醇 超滤膜 制备

我国虽然在超滤膜材料和膜制备工艺研究方面发展较快, 但是与国外比还有很大差距, 国内的超滤膜市场几乎被国外公司垄断, 因此自主开发性能优良的超滤膜、研究超滤膜的分离过程有着重要的现实意义^[1]。

聚乙烯醇(PVAL)由聚乙酸乙烯酯经醇解反应而制得, 是一种含有大量羟基的聚合物^[2]。采用 PVAL 制备出的超滤膜具有高度亲水性、较好的耐酸性, 同时 PVAL 也是很好的制备复合膜超薄表层的膜材料。与其它膜材料相比, PVAL 有更好的抗蛋白污染性。但纯 PVAL 基膜易溶胀, 湿膜强度差。要获得强度高、水溶胀性低、分离效果好的 PVAL 分离膜, 就需对其进行改性。目前对 PVAL 分离膜改性的研究多为表面改性, 主要方法有热处理、缩醛化、共混改性、交联改性、杂化改性、界面聚合等^[2]。

利用 PVAL 膜材料制作的超滤膜在国外已经商品化, 在国内也有了一定的研究。笔者采用 PVAL 作为基本膜材, 研究了 PVAL 超滤膜的制备过程, 探讨了膜制备过程中各影响因素对膜截留率和水通量的影响, 得出了制备膜的最佳工艺条件, 介绍了该膜的应用前景。

1 实验部分

1.1 原材料

PVAL: 分析纯, 沈阳市化学试剂五厂;

基膜(无纺布): 上海天略纺织新材料科技公司;

聚乙二醇(PEG): PEG-400、600、800、1000、2000, 即分子量分别为 400、600、800、1000、2000, 化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司;

戊二醛: 含量 25%, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心;

无水硫酸钠: 分析纯, 广州化学试剂厂;

浓硫酸: 分析纯, 汕头市光华化学厂;

牛血清蛋白(BSA): FW-67000, 上海伯奥生物科技有限公司。

1.2 主要仪器

紫外可见分光光度计: UV-2102 PC 型, UNIC(上海)仪器有限公司;

静态杯式超滤测试装置: 自制;

傅立叶红外光谱(FT-IR)仪: Nicolet/Nexus670 型, 美国 Nicolet 公司;

电子分析天平: BS2202S 型, 德国 Sartorius 公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市英裕予华仪器厂;

蠕动泵: Master Flex77200-60 型, 美国 Coleparmer 仪器公司;

超纯水机: Synthesis-A10 型, 美国 Millipore 公司;

刮膜机: 150-J 型, 天津华威机械厂;

循环水多用真空泵: SHB-3 型, 郑州杜甫仪器厂;

数显恒温水浴锅: HH-S 型, 江苏省金坛市医疗仪器厂;

台式高速离心机: TG-WS 型, 长沙湘仪离心机仪器有限公司;

鼓风干燥箱: DHG-9145A 型, 上海一恒科技有限公司;

数显电力搅拌器: 上海达本模型厂。

^{*} 国家 863 计划重点项目(2007AA100405)、东莞市科技攻关项目(2006014)

收稿日期: 2009-08-18

1.3 PVAl 超滤膜的制备

将基膜浸泡于质量分数 1% 的 PEG - 1000 和体积分数 1% 的戊二醛交联剂溶液中 0.5 ~24 h, 然后将 PVAl 制备成铸膜液, 再加入适当添加剂, 搅拌均匀后真空脱泡 2 h. 然后将基膜铺在洁净的玻璃板上用铸膜液均匀涂膜, 干燥后再与交联剂、催化剂反应, 最后放在纯水中洗净备用。

1.4 性能测试

(1) 水通量和截流率测定

将膜用去离子水洗净后, 用自制的静态杯式膜性能评价装置在 0.1 MPa 压力下测定水通量 J :

$$J = \frac{\text{透过液体积}}{\text{膜的有效面积}} \times \text{液体透过时间}$$

用 0.1% 的 BSA 溶液测定截留率 R :

$$R = \frac{\text{料液的浓度} - \text{透过液的浓度}}{\text{料液的浓度}} \times 100\%$$

(2) FT-IR 分析

将膜液用涂层法制样, 采用 FT-IR 仪分析基膜和 PVAl 超滤膜表面的基团结构。

(3) 膜耐污染性能测定

配制浓度为 1.0 g/L 的 BSA 溶液, 取一定面积的 PVAl 膜片放置在溶液中 24 h, 取出膜用纯净水冲洗数次后在超滤膜装置上测定膜的纯水通量。

(4) 膜耐酸性能测定

耐酸性能按 GB 1970 - 1980 测定。将具有一定纯水通量和截留率的膜片放在含 4% 硫酸的溶液中室温下浸泡一定时间后, 测其纯水通量和截留率, 比较前后数值的变化。

(5) 膜耐高温测定

将具有一定纯水通量和截留率的膜片放在 80℃ 恒温水中, 放置 2 h 后测定膜的纯水通量和截留率。

2 结果与讨论

2.1 基膜预处理的 FT-IR 分析

高分子共混时, 不同高分子间存在相互作用力, 有关基团会产生红外吸收谱带频率移动及峰型的不对称加宽变化, 这些可作为判断不同高分子相互作用及相容性的依据^[3]。图 1 为基膜预处理前后的 FT-IR 谱图。从图 1 可以发现, 预处理前, 3 400 cm^{-1} 附近 O—H 键的伸缩振动峰和 1 700 cm^{-1} 附近—CHO 键的伸缩振动峰都比较微弱, 说明基膜亲水基团比较少, 是一种疏水性的材料; 而预处理后, 上述两处吸收峰变得十分明显, 这说明预处理基膜

的亲水性得到了很好的改善, 成为一种有较好亲水性的膜材。

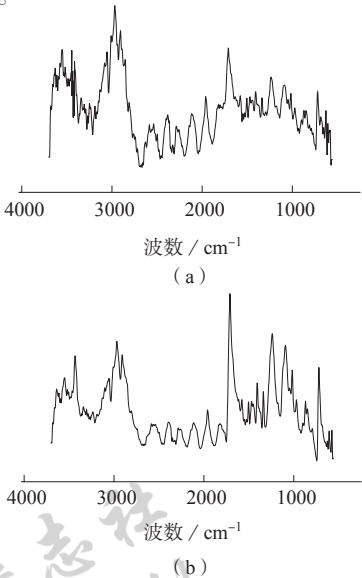


图 1 基膜预处理前后的 FT-IR 谱图
a—预处理前; b—预处理后

2.2 PVAl 含量对超滤膜性能的影响

PVAl 超滤膜的表层膜孔由基膜的网络孔和 PVAl 胶束聚集体组成, 在其它条件相同的情况下, 改变 PVAl 的含量, 考察其对超滤膜性能的影响, 结果见表 1。

表 1 PVAl 含量对超滤膜性能的影响

PVAl 质量分数 / %	水通量 / $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	截留率 / %
6	342	0
7	148	20
8	66	60
9	40	62
10	23	80
11	0	

由表 1 可以看出, 随着 PVAl 含量的增加, 超滤膜的水通量下降速度由快变慢, 在 PVAl 质量分数从 6% 增加至 7% 时下降速度最快; 添加至 11% 时水通量为零。而截留率则随着 PVAl 含量的增加而上升, 当 PVAl 质量分数为 8% ~9% 时, 截留率变化不大, 保持稳定; 而在质量分数达到 11% 时, 截留率无法测定, 这是因为 PVAl 含量增多时其集合在膜孔表层, 导致膜孔越致密, 孔径变小。

2.3 添加剂 PEG 分子量对 PVAl 超滤膜性能的影响

采用不同分子量的 PEG 作为添加剂, 固定 PVAl 质量分数为 8%, 且保持 PVAl 与 PEG 质量比为 1 4, 考察 PEG 分子量对 PVAl 超滤膜性能的影响

响, 结果见表 2。

表 2 PEG 分子量对 PVAL 超滤膜性能的影响

PEG 分子量	水通量 / $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	截留率 / %
400	67	38
600	77	40
800	86	54
1000	112	61
2000	76	50

由表 2 可以看出, 随着 PEG 分子量的增大, 超滤膜的水通量和截留率都呈现先增大后减小的趋势。这可能是因为分子量较小时, PEG 很难破坏 PVAL 分子之间的作用力, 干燥成膜时得到较小的聚集胶束, 从而形成较小的膜孔径, 水通量也就相应较小。从膜的截留率与水通量综合考虑, 采用分子量为 1 000 的 PEG - 1000 时形成的膜比较理想。

2.4 PEG - 1000 含量对 PVAL 超滤膜性能的影响

PEG 是一种常用的有机添加剂, 它主要通过调节铸膜液中高分子的状态来影响膜的结构。表 3 示出 PEG - 1000 含量对 PVAL 超滤膜性能的影响。由表 3 可见, PVAL 含量一定时, 随着 PEG - 1000 含量的增加, 膜的纯水通量呈现逐渐增加趋势, 截留率逐渐减少。当 PVAL:PEG - 1000 < 1:1 时, 膜的水通量急剧增大, 达到 $525 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 同时膜基本没有截留率; 当 PVAL:PEG - 1000 > 1:1 时, PEG - 1000 含量越少, 水通量越小, 截留率越大。这主要因为 PEG 能抑制指状孔的产生, 提高膜的孔间连通度和膜的孔隙率。但随添加剂含量的继续增加, 高分子膜孔隙率变大, 水通量变大, 但是截留率却减小, 可见, 控制一定的添加剂含量对控制膜的性能是很重要的。

表 3 PEG - 1000 含量对 PVAL 超滤膜性能的影响

PVAL:PEG - 1000	水通量 / $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	截留率 / %
1:3	525	
1:2	362	
1:1	112	61
2:1	92	62
3:1	80	64

2.5 交联时间对 PVAL 超滤膜性能的影响

在 PVAL 质量分数为 8%, PVAL:PEG - 1000 = 1:1, 其它制备条件相同的情况下, 考察交联时间对 PVAL 超滤膜性能的影响, 结果见表 4。

从表 4 可以看出, 随着交联时间的延长, 超滤膜的水通量逐渐降低, 截留率有所上升, 交联 5 min 时水通量很大, 基本没有截留, 交联 10 min 时水通量为 $122 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 而交联 20 min 以后, 只有极小的水

表 4 交联时间对 PVAL 超滤膜性能的影响

交联时间 / min	水通量 / $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	截留率 / %
5	过分吸水	
8	272	40
10	122	60
15	40	66
20	20	82

通量, 截留率变大。这是因为 PVAL 含有较强的亲水基团, 制膜过程中 PVAL 与戊二醛交联, 交联时间越长, 反应越充分, 则交联程度越大, 在膜孔附近形成的亲水聚合物材料越多, 使膜孔越致密。从而导致了截流率的逐渐上升和水通量的逐步下降。

2.6 热处理时间对 PVAL 超滤膜性能的影响

当 PVAL 含量一定时, 复合膜的截留率较低, 进行热处理可提高膜的分离性能。在 PVAL 质量分数为 8%、PVAL:PEG - 1000 = 1:1、交联时间为 10 min 时, 60℃下加热不同时间, 考察水通量和截留率的变化, 结果见表 5。

表 5 热处理时间对 PVAL 超滤膜性能的影响

热处理时间 / min	水通量 / $\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	截留率 / %
20	220	20
30	116	58
50	86	62
80	43	70

由表 5 可看出, 随着加热时间的延长, 超滤膜的水通量逐渐下降, 而截留率却逐渐升高。加热 20 min 时水通量很高, 达到 $220 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 但是截留率很低, 只有 20%; 加热 30 min 时水通量急剧下降, 截留率急剧上升, 膜性能逐渐达到理想状态, 加热时间再长, 膜表面溶剂蒸发太多, 导致膜表面形成的功能层太过致密, 水通量很小。

热处理称为第二凝胶过程^[5], 其目的是使膜的微孔进一步定型, 提高膜的分离性能。经第二凝胶处理, 膜脱水收缩, 形成较致密的表层, 显示出低水通量和高截留率的特性。另外, 热处理时涂敷法的某些缺陷可能在进一步的反应中得到改善。

2.7 PVAL 超滤膜的耐污染、耐高温及耐酸性能

根据以上得出的最佳条件制备出新型 PVAL 超滤膜, 即: PVAL、PEG - 1000 质量分数均为 8%, 交联时间为 10 min, 热处理时间为 30 min, 对制备出的膜进行耐污染、耐高温和耐酸性能测定。

(1) 耐污染性能

表 6 示出由 PVAL 超滤膜与商品化的 PES50K 膜作蛋白质污染清洗恢复实验结果。由表 6 可知, PVAL 超滤膜的平均恢复率为 95.4%, 远远大于

PES50K 膜,表明具有良好的耐污染性能。

表 6 膜的耐污染性能测定结果

膜种类	未污染膜初始水通量/ $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	污染膜水清洗后水通 量/ $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	恢复率/ %
PES50K	82	51	62.1
PVAL 膜	116	111	95.4

(2) 耐高温性能

在较高温下,膜材料会发生化学变化,如环化、交联和降解反应等,使膜的强度和性能受到削弱。表 7 示出 PVAL 超滤膜耐高温性能的测定结果。由表 7 可以看出,高温处理后 PVAL 超滤膜没有发生明显变形,水通量和截留率基本保持不变。可见,PVAL 超滤膜具有良好的耐高温性能。

表 7 PVAL 超滤膜的耐高温性能测定结果

项目	高温处理前		高温处理后	
	水通量/ $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	截留率/ %	水通量/ $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	截留率/ %
数值	115	56.2	114	56.2

(3) 耐酸性能

PVAL 超滤膜的耐酸性能测定结果见表 8。由表 8 可以看出,PVAL 超滤膜在 4% 的硫酸中浸泡一段时间后,其水通量和截留率与浸泡前变化不大。由此可以认为 PVAL 超滤膜有很好的耐酸性能;同时也为膜材料的清洗提供了一种很好的方法。

表 8 PVAL 超滤膜的耐酸性能测定

项目	浸泡酸前		浸泡酸 5 天后	
	水通量/ $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	截留率/ %	水通量/ $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	截留率/ %
数值	115	56.2	115	56

2.8 PVAL 超滤膜的应用

该新型超滤膜可应用于蛋白质、多糖及药物等小分子物质的分离中,在超纯水的预处理、废水中有

用物质的回收,食品和发酵工业如果汁、肉汁的浓缩中有广泛应用。实验室中曾用此超滤膜作为膜组件通过多级膜浓缩提取鼻炎康提取液^[6]中的有效成分。

3 结论

(1) 采用戊二醛交联法用质量分数 1% 的聚乙二醇(PEG-1000)和体积分数 1% 的交联剂对基膜进行亲水化预处理,FT-IR 分析表明,对基膜进行预处理可以提高膜的亲水性。

(2) 通过对生产过程中各工艺条件进行分析,得出了制备具有较高水通量和截留率的新型 PVAL 超滤膜的最佳工艺参数: PVAL 质量分数 8%,添加剂 PEG-1000:PVAL=1:1,热处理 30 min,交联 10 min。

(3) 通过对膜的耐高温性、耐酸性和耐污染性等性能的测试,得出此 PVAL 超滤膜具有优良的耐高温性、耐酸性和耐污染性。

参考文献

[1] 赵静,黄阳,刘振鸿,等. 聚醚砜超滤膜的制备及其工艺条件研究[J]. 环境科学与管理,2008,33(11):65-68.

[2] 马彩连,等. PVA 基膜的研究及应用现状[J]. 应用化工,2009,38(3):435-438.

[3] Baker R W. Membrane separation system-recent development and future directions[M]. New Jersey: Noyes Data Corporation,1991:4-93.

[4] 李慧琴. 改性聚乙烯醇亲水性超滤膜的研究[D]. 天津:天津工业大学,2001.

[5] 李治强. 新型聚芳醚酮超滤膜及复合纳滤膜的研究[D]. 大连:大连理工大学,1999.

[6] 罗吉,钟美好,肖凯军,等. 多级膜浓缩鼻炎康提取液的研究[J]. 中国中药杂志,2008,33(17):2108-2112.

PREPARATION, APPARENT CHARACTERISTICS AND APPLICATION OF
NEW PVAL ULTRAFILTRATION MEMBRANE

Xiao Kaijun, Chen Renju

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT By using glutaraldehyde crosslinking method, the basement membrane was pretreated by polyethylene glycol (PEG-1000) and crosslinking agent, and then a new kind of polyvinyl alcohol (PVAL) ultrafiltration membrane was prepared. The membrane structures were characterized by means of SEM and infrared spectrum. The effects of concentration of polyethylene glycol, kinds of additives, additive (P-10) content, crosslinking time, heat treatment time on the membrane water flux were studied, and the pollution resistance and acid resistance of the membrane were determined. The results showed that the optimum process parameters for making PVAL ultrafiltration membrane were: PVAL concentration 8%, additive PEG-1000:PVAL=1:1, heat treatment time 30 min, crosslinking time 10 min. The PVAL ultrafiltration membrane had good quality of high temperature resistance, acid resistance and contamination resistance.

KEYWORDS PVAL, ultrafiltration membrane, preparation