

聚氯乙烯/热塑性聚氨酯中空纤维膜的研制及应用

徐淑红 马春燕 戎 静 奚旦立

(东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要 以聚氯乙烯(PVC)和热塑性聚氨酯(PUR-T)为原料,制备了PVC/PUR-T共混中空纤维膜,研究了铸膜液浓度、PVC与PUR-T配比、铸膜液添加剂、纺丝温度对PVC/PUR-T共混中空纤维膜性能的影响。结果表明,PVC/PUR-T配比为80/20,其质量分数为15%~16.5%,添加剂为PEG 600,纺丝温度为90℃时制取的PVC/PUR-T共混中空纤维膜性能较好。

关键词 聚氯乙烯 热塑性聚氨酯 中空纤维膜 发展 应用

聚氯乙烯(PVC)具有良好的化学稳定性和力学性能,将PVC溶解在适当的溶剂中所制得的涂层,能经受酸、碱、盐、油类、酯类及大气的腐蚀^[1~2],同时PVC成膜性能较好,且价廉易得,但由于其具有一定的疏水性,因此,在一定程度上限制了其在纤维膜材料上的应用。热塑性聚氨酯(PUR-T)具有较高的张力、拉力、强韧性和耐老化的特性,并具有较强的亲水性能^[3],将PVC与PUR-T共混制得的纤维膜具有良好的酸碱稳定性及抗水力冲击能力,且制膜成本较低,分离效率较高,在膜生物反应器中有较好的应用前景。因此笔者在前人研究PVC平板膜和中空膜的基础上,研制了PVC/PUR-T共混中空纤维膜,并将其应用于生活污水的处理研究中。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC: 相对分子质量30 000~60 000, 上海天原化工厂;

PUR-T: RE-FLEX585-XU, 澳大利亚Twin-send 化学公司;

聚乙二醇(PEG): PEG600和PEG1000, 北京市海淀会友精细化工厂;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP): 合肥健坤化工有限公司;

吐温-80(Tween-80): 上海申宇医药化工有限公司;

次氯酸钠: 市售;

盐酸: 市售。

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV型, 日本Jeol公司;

电子天平: 上海精密化学仪器设备厂;

超滤器: 自制;

膜生物反应器: 自制;

化学需氧量(COD)测定仪: DRB200型, 美国哈希公司。

1.3 PVC/PUR-T共混中空纤维膜的制备

将PVC、PUR-T、PEG(或PVP、Tween-80)按一定比例混合均匀组成纺丝液,在设定的温度下搅拌至溶液中无气泡时为止,将溶液静置待用。将纺丝液过滤、脱泡后放入储料罐中,以0.2~0.3 MPa压力的氮气作为压力源,采用干-湿法纺丝,将经过计量的铸膜液从喷丝头挤出,同时芯液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作为支撑物和内凝固介质。铸膜液经过喷丝头和凝固浴槽之间的空气间隙进入凝固浴槽,充分凝固成型后经导丝、绕丝,收集,再漂洗干化处理,制得PVC/PUR-T共混中空纤维膜。

1.4 性能测试、结构表征

将膜洗脱溶剂和添加剂,经脱水处理后在液氮中冷冻以保持断面平整,真空喷金后,在SEM下观察膜的断面形态或内外表面形态;膜性能通过测定水通量、截留率、孔隙率表征。

2 结果与讨论

2.1 铸膜液浓度对膜结构和性能的影响

为了获得性能优良的分离膜,确定最佳铸膜液浓度非常重要。膜液浓度太低,溶液中单位体积内的聚合物含量低,制得膜的强度较差;而若铸膜液浓度太高,PVC/PUR-T的粘度随浓度的增加而迅速增大,其结果使PVC/PUR-T的溶解性能变差,溶液的流动性下降,导致制膜困难,膜的均匀性、分离性能也受到影响。

表1示出添加剂质量分数为5.5%时,不同的

PVC/PUR-T 配比及含量对 PVC/PUR-T 共混中空纤维膜性能的影响。从表 1 可以看出,在不同的 PVC/PUR-T 配比下,铸膜液中 PVC/PUR-T 总浓度对中空纤维膜的分离性能影响很大且作用较相似。在研究范围内,随着铸膜液总浓度的提高,截留率提高而透水率下降。这主要是由于随着 PVC/PUR-T 含量的增加,铸膜液的粘度迅速增大,单位体积内的大分子数目增多,大量聚集,不仅增加了网络孔的密度,而且增加了相邻微胞间的缠绕。在铸膜过程中,高的 PVC/PUR-T 浓度有利于 PVC/PUR-T 的起始缔合,形成小而均匀的凝胶相畴,膜的网络孔及微胞孔的平均孔径下降,孔隙率也下降。当 PVC/PUR-T 含量较高时,有利于形成海绵状结构,该结构的膜有高的截留率及较低的水通量;当 PVC/PUR-T 含量较低时,有利于指状孔的生成,该结构的膜具有较高的水通量,而截留率较低。

表 1 PVC/PUR-T 配比及含量对膜性能的影响

PVC/PUR-T 配比	PVC/PUR-T 质量分数 /%	水通量 / $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	截留率 / %	孔隙率 / %
80 / 20	12.0	355	73.6	67.5
80 / 20	15.0	284	84.8	66.3
80 / 20	16.5	234	91.9	64.9
80 / 20	18.0	132	94.1	62.2
66.7 / 33.3	12.0	217	81.5	64.2
66.7 / 33.3	15.0	156	87.6	63.6
66.7 / 33.3	16.5	85	93.9	62.9
66.7 / 33.3	18.0	69	94.5	60.8

2.2 PVC/PUR-T 配比对膜结构与性能的影响

保持铸膜液中溶剂和添加剂的组成和含量不变、PVC/PUR-T 的质量分数为 16.5%,改变 PVC/PUR-T 的配比,采用相转化法制备了几种 PVC/PUR-T 共混中空纤维膜,分别测定膜的水通量、截留率和孔隙率,其结果如表 2 所示。

表 2 PVC/PUR-T 配比对膜性能的影响

PVC/PUR-T 配比	水通量 / $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	截留率 /%	孔隙率 /%
100 / 0	90	93.9	60.2
95 / 5	123	93.3	61.9
90 / 10	159	92.7	62.8
80 / 20	234	91.9	64.9
75 / 25	197	91.6	64.1
70 / 30	127	91.4	63.2
66.7 / 33.3	85	93.9	62.9
60 / 40	73	95.3	60.5
50 / 50	68	94.8	53.5

由表 2 可知,PVC/PUR-T 共混中空纤维膜的水通量随着共混体系中 PUR-T 的含量不同而有较大的差异。在 PUR-T 的质量分数低于 20% 时,随着

PUR-T 含量的增加,膜的水通量不断增加。这是由于加入 PUR-T 后铸膜液的热力学不稳定性增强,凝胶值下降,形成的膜较为疏松,又由于 PUR-T 与 PVC 具有较好的相容性,使膜微孔之间的连通性较好,膜的水通量增大。图 1 和图 2 分别为 PVC/PUR-T 不同配比的中空纤维膜的 SEM 照片。由图 1、图 2 可见,较好的相容性使得共混膜表皮致密,截留率变化不大。当共混体系中 PUR-T 质量分数达到 20% 时,膜的水通量达到最高,而后随着 PUR-T 含量的进一步增加,膜的水通量不断下降。这主要是由于膜的粘度升高较快,改变了制膜体系中聚合物的溶解状态和铸膜液在凝胶浴中的凝胶过程,溶剂与非溶剂交换速度下降,导致孔隙率下降,膜的孔结构发生变化。

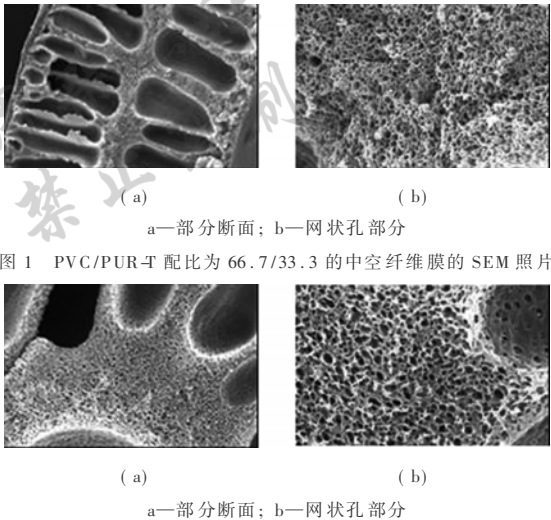


图 1 PVC/PUR-T 配比为 66.7/33.3 的中空纤维膜的 SEM 照片

图 2 PVC/PUR-T 配比为 80/20 的中空纤维膜的 SEM 照片

2.3 不同添加剂对膜结构和性能的影响

添加剂对 PVC/PUR-T 共混中空纤维膜的影响很大,如果将不含任何添加剂的铸膜液制成中空纤维膜,此膜的水通量很低。除了聚合物材料自身的浓度、种类等因素可能影响孔的形成之外,添加剂也会对膜的结构和性能产生影响^[4]。表 3 列出 PVC/PUR-T 的配比为 80 / 20、其质量分数为 16.5% 的条件下,不同添加剂对 PVC/PUR-T 共混中空纤维膜性能的影响。

(1) PEG 对膜结构和性能的影响

由表 3 看出,随着 PEG 含量的增加,越来越多的 PEG 阻碍了聚合物在皮层的团聚,降低了皮层中聚合物的浓度,因此水通量增加,截留率下降。PEG 可能也起到溶胀剂的作用,当 PEG 含量增加到一定程度时,在凝胶过程中形成的多面体微胞壁变薄而

表 3 不同添加剂对膜性能的影响

名称	添加剂质量 分数/%	水通量/ $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	截留率/%	孔隙率/%
PEG1000	3.0	161	92.5	64.9
PEG1000	5.5	234	91.9	65.5
PEG1000	8.0	276	91.6	68.3
PEG1000	10.0	325	91.9	70.6
PEG1000	15.0	218	92.8	69.8
PEG600	3.0	235	91.1	64.6
PEG600	5.5	268	92.3	65.4
PEG600	8.0	280	91.6	65.2
PEG600	10.0	337	93.9	71.7
PEG600	15.0	223	92.5	68.3
PVP	10.0	210	37.4	74.6
Tween-80	10.0	141	90.7	63.9

容易破裂,使得开放孔所占比例大幅上升,因而膜的水通量大为提高。图 3 为不同添加剂所制膜结构的 SEM 照片。由图 3 可知,以 PEG1000 为添加剂的膜皮层和过渡层较薄;而以 PEG600 为添加剂的膜皮层和过渡层较厚。这是由于以 PEG600 作为添加剂时,铸膜液的热力学稳定性比以 PEG1000 作添加剂的好,导致凝胶速度减慢,因而形成的皮层较为疏松,膜的水通量较大。

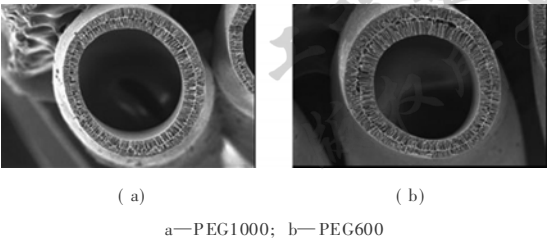


图 3 PEG1000 及 PEG600 对膜结构影响的 SEM 照片

(2) PVP 对膜结构和性能的影响

PVP 是一种亲水性聚合物,可以提高膜的亲水性。由于 PVP 与铸膜体系相容性较差,形成的膜断面结构不均匀,膜的不对称性降低,网状结构增多,出现了不规则的大孔。图 4 为 PVP 对膜结构影响的 SEM 照片。由图 4 可见,PVP 的加入使溶液的相容性变差,膜液不稳定,膜的断面不均匀。由于 PVP 在铸膜液中不溶,膜凝胶后在水中溶解形成大孔,最终导致膜的水通量不高,而且截留率最低。

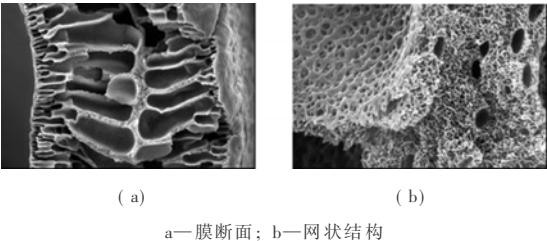
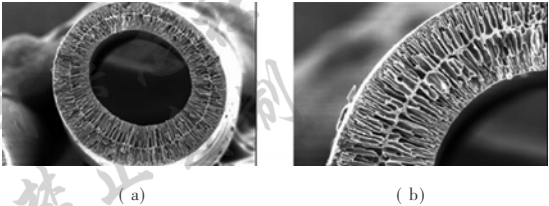


图 4 PVP 对膜结构影响的 SEM 照片

(3) Tween-80 对膜结构和性能的影响

Tween-80 是一种亲水性的非离子型表面活性剂,亲水性较强。Tween-80 的加入有利于降低铸膜液的表面张力,加快溶剂 DMAC 与凝胶剂水的双向扩散,既能加快凝胶速率,又能使孔隙均匀。图 5 为加入 Tween-80 的膜结构的 SEM 照片。另外,由于表面活性剂有独特的疏水-亲水基团结构,能改变聚合物微相界面的表面能,在铸膜液中起到增容增塑的作用,使膜的拉伸性能较好,在制膜及成膜过程中,可提高铸膜液的稳定性,使成膜的再现性较好。Tween-80 拥有较大的分子结构,并含有醚键,与 PUR-T 的相容性较好,使 PVC 与 PUR-T 的相容性增加,形成膜微孔结构比较均匀。但它可使膜表面孔收缩,水通量降低,截留率上升。



a—膜断面全景; b—部分断面

图 5 Tween-80 对膜结构影响的 SEM 照片

2.4 纺丝温度对膜结构和性能的影响

纺丝原液温度直接影响到相转化法制备中空纤维膜时溶剂与沉淀剂的交换速率,从而影响溶剂的扩散系数。同时纺丝液的温度与共混膜液中聚合物之间的相容性及铸膜液的粘度也密切相关。表 4 列出 60、90℃两种纺丝温度对膜性能的影响。

表 4 纺丝温度对膜性能的影响

纺丝温度/ ℃	PVC/PUR-T 配比	水通量/ $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$	截留率/ %	孔隙率/ %
60	80/20	194	86.2	69.5
60	66.7/33.3	67	89.5	67.8
90	80/20	234	91.9	79.9
90	66.7/33.3	85	93.9	79.9

由表 4 可见,纺丝温度升高,水通量及截留率均升高。纺丝温度对膜结构和性能的影响比较复杂。在低温下,PVC 与 PUR-T 之间的相容性不好,热力学不稳定性增强,铸膜液粘度很大,流动性差,纺丝制膜时,膜液的脱溶剂速度较低,制成的膜表面粗糙,皮层结构较为疏松,膜网状结构较多,膜的不对称性降低,含水率低,水通量不高,截留率较低。当升高铸膜液的温度时,虽然 DMAC 溶解于水中是放热过程,升高温度不利于水与 DMAC 的互溶,使凝胶速度有降低的趋势;但是温度升高时,膜液粘度较

低, 分子之间的扩散增强, 在蒸发阶段溶剂的蒸发速度增大, 在凝胶初期阶段铸膜液脱溶剂与非溶剂的交换速度加快, 导致表面聚合物浓度迅速增加, 形成致密的皮层。皮层下, 由于非溶剂大量入侵, 使聚合物浓度低, 非溶剂浓度高, 因此形成了较大的指状孔, 断面空洞增多, 因而水通量增加且截留率升高。

3 PVC/PUR-T 共混中空纤维膜的应用

使用自制的 PVC/PUR-T 共混中空纤维膜构成膜组件的一体化装置对生活污水中污染物的去除效果进行了试验研究。生物反应器是自制的一体化装置中的一部分, 经过生物反应器处理后的上清液进入膜组件, 处理后即为出水 COD。图 6 示出当水力停留时间(HRT)为 5、10、15 h 时膜出水及反应器上清液 COD 浓度的变化。从图 6 可以看出, 上清液 COD 浓度随不同水力停留时间的延长而减少, 当 HRT 为 5 h 时, 上清液 COD 浓度的变化范围为 115.4 ~ 125.7 mg/L, 而经过自制的一体化装置处理后, 出水 COD 浓度为 35.8 ~ 56.1 mg/L, 并随着

运行时间的延长而降低。当 HRT 为 10 h 及 15 h 时, 上清液 COD 浓度出现了一定波动, 但整体仍为持续下降的趋势, 出水 COD 浓度稳定控制在 26.8 ~ 47.1 mg/L 之间。在整个试验期间, 未观察到反应器上清液 COD 浓度持续上升的情况, 特别是当 HRT 为 10 h 和 15 h 时, 当生物反应器运行长时间后, 上清液 COD 浓度出现了明显下降的趋势, 这说明当微生物适应很长的时间后, 在生物反应器内积累的微生物代谢产物逐渐能够被微生物所利用。总体来看, 不同水力停留时间下生物处理单元对系统的 COD 去除率较高, 生物处理单元 COD 最大去除率为 84% 左右, 膜单元 COD 平均去除率约为 58%, 系统的总 COD 平均去除率近 94% 左右。

4 结论

(1) 随着铸膜液中 PVC/PUR-T 含量的升高, 膜结构变得较为致密, 水通量降低, 截留率升高。当 PVC/PUR-T 的质量分数为 15% ~ 16.5% 时所制膜的膜性能较好。

(2) 当 PVC/PUR-T 的质量分数为 16.5% 时, 随着 PVC/PUR-T 配比的增加, 水通量先增加后减小, 变化范围为 68 ~ 234 L/(m² · h), 截留率变化不大, 为 91.4% ~ 95.3%, 孔隙率为 53.5% ~ 64.9%。

(3) 随着铸膜液中添加剂含量的增加, PVC/PUR-T 共混中空纤维膜的水通量在一定范围内迅速升高。PEG600 的质量分数为 10% 时, 最高水通量 337 L/(m² · h), 截留率 93.9%, 孔隙率 71.7%。

(4) 随着纺丝温度升高, 水通量和截留率均有一定程度升高, 当温度 90℃, PVC 与 PUR 配比为 80 : 20 时, 水通量达到 234 L/(m² · h), 截留率 91.9%, 孔隙率 79.9%。

(5) 不同水力停留时间下生物处理单元 COD 最大去除率为 84% 左右, 膜单元 COD 平均去除率约为 58%, 系统的总 COD 平均去除率近 94% 左右。

参考文献

- [1] Lachmund D O. Facts you should know about maintenance coatings [J]. Corros Contr Report, 1961, 12(2): 14-21.
- [2] Doolittle A. Case history report on long term coating performance [J]. Mater Prot, 1963, 2(11): 32-39.
- [3] 周媛, 奚旦立. 用于处理染料废水的 PVDF/PUR-T 共混中空纤维膜的制备[J]. 塑料工业, 2007, 35(1): 66-68.
- [4] 侯太平, 杨兰娜, 王志余, 等. 聚砜铸膜液体系有机添加剂作用规律的研究[J]. 水处理技术, 1990, 16(5): 359-367.

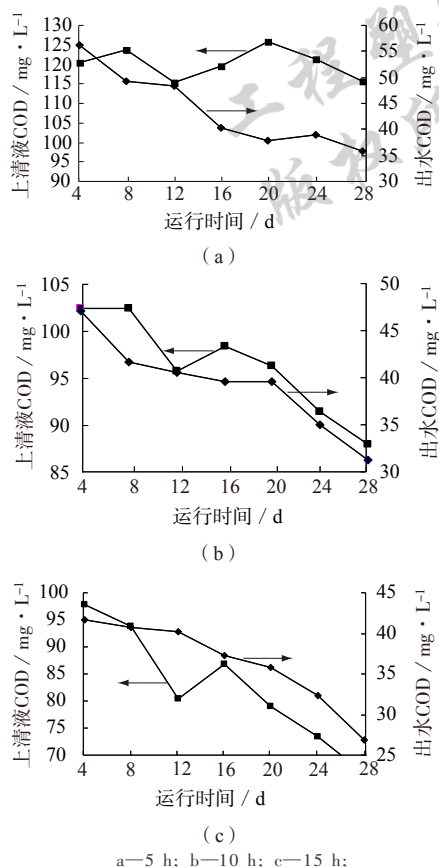


图 6 水力停留时间对 COD 去除的影响

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF PVC/PUR-T HOLLOW FIBER MEMBRANES

Xu Shuhong, Ma Chunyan, Rong Jing, Xi Danli

(College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT PVC/PUR-T hollow fiber membranes were prepared. The effects of polymer concentration, PVDF/PUR-T ratio, different additives and spinning temperature on the property of hollow fiber membranes were discussed. The results showed that when PVDF/PUR-T ratio was 80/20, polymer concentration was 15% ~16.5%, additive was PEG600 and spinning temperature was 90 °C, the integrated property of prepared membrane was the best.

KEYWORDS PVC, PUR-T, hollow fiber membranes, development, application

我国 PP 行业发展迎接新挑战

随着全球金融危机的蔓延,全球聚丙烯(PP)市场过剩的压力日益增大,业内人士认为,这正是我国发展 PP 的大好机遇,应乘势而上,加快步伐,做大做强,力争在三五年时间里见到成效,确立我国 PP 在国际上的话语权和主导地位。

(1) 国际地位日益提高

2007 年,世界聚丙烯的生产能力已达 4698.2 万 t,市场消费量达到 4435.1 万 t。我国聚丙烯总生产能力已达到 691 万 t,是仅次于美国的世界第二大生产国,已经基本上形成了溶剂法、液相本体-气相法、间歇式液相本体法、气相法等多种生产工艺并举,大中小型生产模式共存的生产格局。目前,我国聚丙烯产量来自乙烯联合生产企业的约占 40%,以炼油厂副产丙烯为原料的约占 60%。

我国是 PP 的消费大国,高速增长的消费市场带来新的聚丙烯工业投资热潮。预计 2010 年前后,我国 PP 工业将进入新一轮投资高峰期,届时将有近 680 万 t 产能陆续投产(包括在建和扩建项目)。在这些新建装置中,除了少数几套规模 20 万 t 级外,绝大多数超过 30 万 t 级,达到世界级规模,抗风险能力强。若这些拟在建项目均能按期投产,2010 年我国 PP 生产能力将达到 1300 万 t。

(2) 存在问题不容忽视

我国 PP 还存在生产规模小、集约化程度低、产品档次和附加值低等问题,PP 工业的技术水平及生产能力与国外先进水平相比还存在一定的差距。

由于我国 PP 的消费量增长很快,而产量的增长幅度相对较小,因此导致通用牌号树脂供应多,而高中档产品空缺严重。在高端市场和部分中端市场占据垄断地位的国外生产商凭借地域和低成本优势,将继续扩大对我国出口。我国 PP 装置通常与乙烯厂和炼油厂配套建设,中小装置居多,装置布局过于分散。北方装置生产的 PP 除部分商品就地加工编织制品外,其余产品南运,运输成本过高。珠三角市场基本饱和,长三角市场潜力有限。由于竞争激烈,PP 行业重新洗牌不可避免,中小型装置逐步退出生产领域将成为必然结局。

(3) 加快发展迎接挑战

目前,全球 PP 市场将面临过剩的巨大压力。中东成为 PP 新建项目的热土,中东几套大型出口型装置投产后,廉价的产品将会大批量涌入我国,并将逐步取代韩、日等传统出

口大国的地位,届时我国的 PP 企业也将遭遇强烈的冲击。我国在建和扩建的 PP 新增产能也即将投产,市场供给量将快速增加。新增产能量大,行业重组加剧,但同时企业的原料成本又居高不下,这将迫使企业降低开工率,而整个 PP 行业的盈利能力也将受到不同的影响。由于新增产能过于集中,市场将重点消化扩能高峰期形成的产能,竞争进入白热化状态。对此,我国 PP 工业必须加快发展迎接挑战。

第一,加紧在建和扩建 PP 项目满足我国市场消费。2008 年以来,中原石化、茂名石化等 PP 成功投产,以及宁夏炼化等大型企业的拉开了新一轮在建和扩建序幕,促进了 PP 的国产化,提高了产品的质量,扩大了 PP 生产升级达到世界级规模,加大了项目整体优势和抗风险能力。

从产能格局来看,中石化新增产能绝大多数辐射到珠三角和长三角及环渤海地区,中石油装置全部建在东北老工业基地和西北开发地区。

第二,加紧行业重组和企业间并购,促使中国化工在市场竞争中取胜。国内化工企业应主要依靠提高生产规模、改进生产效率来降低生产成本,可以通过行业重组并购来推动国内化工企业的快速发展,改变以往成本居高不下的局面。即发展成为上游供应商,降低采购和营销成本;用技术创新来降低产品成本;用提高生产规模来降低产品环保成本。

第三,扩大国际出口贸易。目前世界 PP 市场的重心正在东移,印度与我国一起将成为全球 PP 消费增长的原动力。近年来印度经济出现快速增长的发展势头,可支配收入快速增长,这极大地刺激了消费的增长。印度还是亚洲巨大的汽车、各类器具和包装食品市场之一,加之印度正在大力改善基础设施,这一切都刺激了 PP 消费的强劲增长,届时还将有大量 PP 衍生物进口。我国 PP 行业要加快壮大实力,利用地域优势辐射邻邦,扩大国际出口贸易。(阿巴)

可生物降解“绿色聚酯”研发成功

埋进土里只需 3 个月就能达到国家标准中埋半年的降解率。上海石化最近研究出一种独创工艺的新型生物塑料——可生物降解聚酯,已完成中试,已批量生产。

这种由上海石化和中国石化北京化工研究院合作研发的可生物降解聚酯,采用了中国石化独创的生产工艺和催化剂。经国家塑料制品质量监督检验中心测试,经过 94 d 其降解率即达到 62.1%,符合国家标准对生物可降解塑料的定义。(中聚网)