

粒子增强 PAN 支撑膜的研究

葛继均 周花** 崔永芳 张志英

(天津纺织工学院材料科学系, 天津, 300160)

摘要 对无机粒子填充的 PAN 渗透蒸发支撑膜进行了初步的研究。考察了不同填充量和填充体系及拉伸热定型的后处理工艺对膜通量和粘弹性的影响。结果表明, 不同填充量和填充体系对膜通量及粘弹性的影响不明显; 而拉伸和热定型的后处理工艺条件对膜通量和粘弹性有较大的影响。随拉伸比的提高, 膜通量迅速增大, 膜的稳定性变好, 具有很好的耐热性, 而膜的截流率却几乎不变。此外, 还就膜的耐热机理进行了初步探讨。

关键词 聚丙烯腈, 无机粒子, 支撑膜, 耐热性机理

聚丙烯腈 (PAN) 是一种优良的膜材料, 但是用相转化法制得的 PAN 膜, 会产生所谓的“干燥致密化”问题^[1~4], 到目前还未见有令人满意的解决办法^[5~9], 限制了其在复合膜中的应用。

本文从复合材料的角度出发, 采用无机粒子填充 PAN, 制得复合膜, 并结合拉伸热定型的后处理工艺条件, 获得了通量较高、耐热性能较好的渗透蒸发基膜。本文考察了不同粒子填充量和粒子填充体系对膜通量及形态稳定性的影响, 特别是对不同后处理工艺条件进行了细致的研究, 并初步探讨了膜耐热性的原因。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚丙烯腈: 秦皇岛腈纶厂产品, 分子量为 $30\,000 \pm 5000$ 二甲基甲酰胺 (DMF): 北京市昌平石鹰化工厂产品, 分析纯 偶联剂 (二甲基二乙烷基硅烷): 天津市化学试剂一厂产品, 分析纯 PEG: 分子量 10 000 进口分装, 分析纯 无机粒子: SiO_2 小于 200 目, 层析用, 德国生产 (E. Merck Damstadt); TiO_2 小于 200 目, 分析级, 天津市化学试剂厂产品

1.2 实验方法

1.2.1 制膜液的制备: 将一定量的 PAN 在 DMF 中溶胀 30 min, 搅拌溶解至澄清透明液, 然后将称好的无机粒子加入, 强烈搅拌 3 h 以上, 脱泡备用。若加偶联剂, 则将偶联剂及粒子先用适量的 DMF

混合好后再倒入 PAN 溶液中。

1.2.2 制膜: 用相转化法制备膜

1.3 膜性能的评价

1.3.1 膜的水通量: 采用天津纺织工学院膜研究所的超滤评价装置进行评价。

1.3.2 截流率: 用分子量为 10 000 的 PEG, 采用 721 型分光光度计进行评价。

1.3.3 耐热性: 用烘箱对膜进行热干燥, 考察其宏观形态的变化。

1.3.4 粘弹性: 用日本 RHEOU BRON = DDV - II - EA 型动态粘弹仪测定。其升温速率为 $2^\circ C / min$ 频率为 1 Hz。

1.3.5 膜微观结构: 用 HITACHI S-450 扫描电镜进行观察。

2 结果与讨论

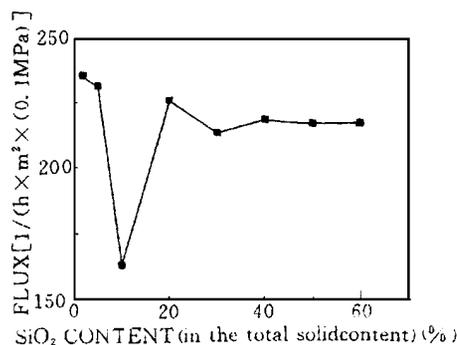


Fig 1 The relationship between SiO_2 content and the flux in the particle-filled PAN membranes

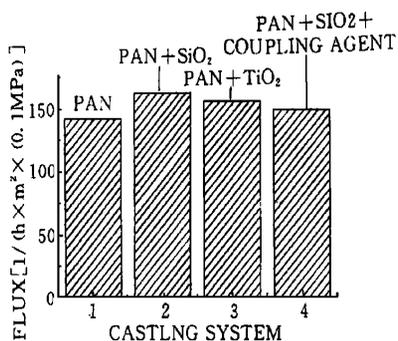


Fig 2 The flux of membranes prepared from different casting system

2 1 粒子填充量的影响

同样采用 SiO₂ 作填充剂, 改变填充量, 从 2% ~ 60%, 考察其对膜水通量及膜粘弹性的影响, 结果见 Fig 1 从 Fig 1 中可以看出, 除在 5% ~ 20% 这一范围内膜通量急剧下降外, 当填充量较小 (小于 5%) 或填充量大于 20% 时, 粒子的加入对通量的影响并不太明显。这可能是因为填充量较少时粒子的存在并不影响膜的形成及其形态结构。粒子在聚合物中呈单个的均匀分散, 被聚合物团团包围住, 与聚合物紧密结合。当填充量大于 20% 时, 此时粒子在膜中固含量的比例增大, 粒子不能均匀分散, 而以团聚体或凝聚体的形式存在。若再加入粒子, 则只是团聚体或凝聚体的增大增多, 因而其通量不再变化或

稍有下降。而在 5% ~ 20% 这一区域, 粒子将从单个的均匀分散过渡到团聚体或凝聚体阶段, 在 10% 这一点恰好是它们的转折点。在 5% ~ 10% 时随填充量的增大而下降。在 10% ~ 20%, 随粒子的加入, 团聚体和凝聚体的数目增加, 其通量也逐渐回升。

2 2 不同填充体系的影响

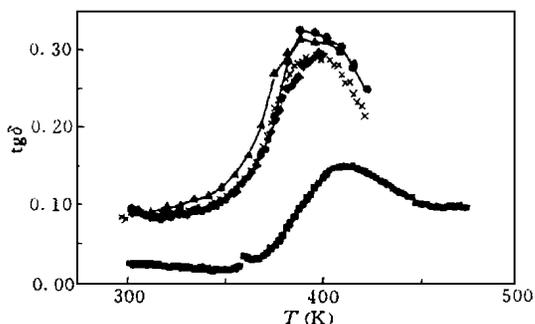
为了考察粒子与膜的结合情况, 可加入偶联剂, 使 PAN 与粒子间的结合变得更加紧密。通过对添加不同粒子及纯粹的 PAN 膜作比较, 其结果见 Fig 2 从 Fig 2 可以看出, 粒子及偶联剂的加入对膜通量的影响不是很大。只是加入粒子后略微有些升高, 这说明粒子与 PAN 之间结合得已相当紧密。这可能是由于 TiO₂ 及 SiO₂ 粒子本身就具有多孔结构, 有很大的比表面积, 表面能很大, 具有强吸附的特点。而 PAN 又有强极性的腈基, 很容易与粒子紧密结合。

2 3 不同后处理工艺条件的影响

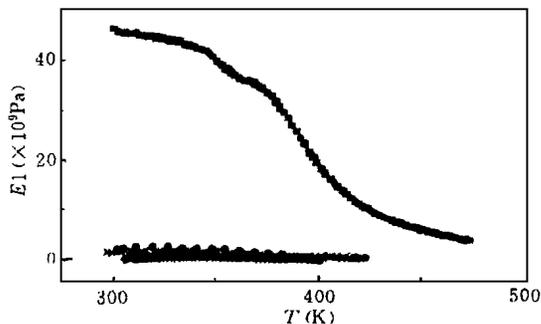
2 3 1 对膜宏观形态结构及粘弹性的影响: 选取未经任何处理及分别作定长热定型, 不同拉伸倍数后热定型的膜作比较, 在干态及高温下的稳定性结果见 Tab 1 即未经任何处理的膜, 在室温干燥时就卷缩成团, 无法再使用, 而经热定型处理后的膜均能保持较好的稳定性。这可从 Fig 3 的粘弹性图上得到解释。

Tab 1 The draw ratio influence on the macro-structure of the membrane

Treating condition	Untreated	Fixed heated	Draw n 150%, heated	Draw n 200%, heated	Draw n 250%, heated
Dimension	Room temp	Seriously	Smooth brittle	Smooth flexible	Smooth flexible
Stability	40°C	curved	Smooth brittle	Smooth flexible	Smooth flexible
	60°C	and	Little curved brittle	Little curved brittle	Smooth flexible
	80°C	brittle	Curved brittle	Curved brittle	Little curved brittle
					Smooth flexible



(a) The effect of temperature on the tgδ in SiO₂-filled PAN membrane with different draw ratio



(b) The effect of temperature on the storage modulus (E1) in SiO₂-filled PAN membrane

Fig 3 The post-treating condition influence on the Visco-Elastic properties of the filled membrane

从 Fig 3(a) 及 Fig 3(b) 中可以看出, 拉伸热定型对膜的粘弹性的影响非常显著。未经任何方式处理的膜的损耗角远远小于热定型处理后的膜, 但其弹性模量却大大超过了后者, 且前者的模量随温度的升高急剧下降, 而后者则比较平缓。当温度高于

450 K 时, 它们均趋于稳定且一致, 这可能就是热定型后膜结构稳定的原因。

从分子角度考虑, 未经任何处理的膜, 弹性模量大, 拉伸时不易产生变形。当膜发生失水干燥时, 表现为脆性破坏。而在经定长热定型处理过程中, 拉伸

使分子发生取向,分子间力增大;热定型使分子的活动性提高,大分子回缩。当收缩力与分子间力达平衡时,大分子将稳定在一个新的平衡态。此时对膜进行冷却,膜的形态结构被固定下来。随拉伸比和热定型温度的提高,这一过程进行得越完全,因而其耐热性和尺寸稳定性也越好。

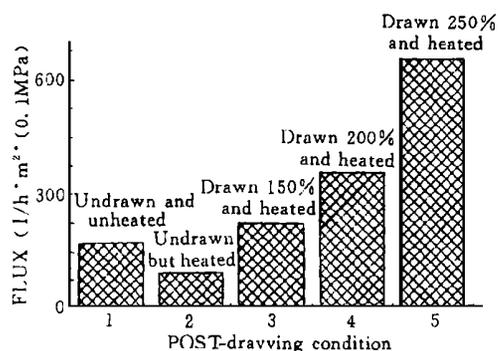
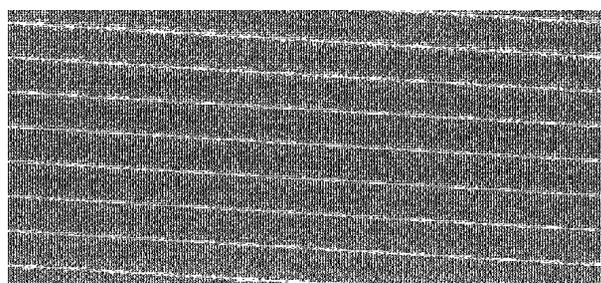


Fig 4 The post-treating condition influence on the membrane's flux



(a) Undrawn membrane (b) drawn membrane

Fig 5 The drawn influence on the surface SEM of particle-filled PAN membrane

2.3.2 对膜通量的影响:从 Fig. 4可以看出,拉伸热定型工艺对膜的水通量的影响也很大。对于未拉伸而只进行热定形的膜,其通量比未处理的膜几乎下降一半。随拉伸倍数的提高,膜的水通量迅速升高。这主要是由于膜孔被拉长拉细,孔的有效面积增大,同时也有因拉伸而生成的新孔,即所谓的“次生孔”的缘故,这可从 Fig. 5的电镜照片上观察到。

PARTICLE-FILLED PAN SUPPORT MEMBRANE

Ge Jijun, Zhou Hua, Cui Yongfang, Zhang Zhiying

(Department of Materials Science, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin)

ABSTRACT The effects of the filler amount, different casting system and post-treating conditions (draw ratio and heat setting) on the flux and visco-elastic property of inorganic particle-filled PAN support membrane used in pervaporation were primarily investigated. The results show that the filler amount and casting system have little effects on them. But the post-treating conditions affect them greatly. When the draw ratio increases, the flux of the membrane goes up markedly, the dimension stability improves and the membrane has excellent heat-resistant. The mechanism of it also discussed here.

Keywords polyacrylonitrile, inorganic particle, support membrane, heat-resistant mechanism

Fig. 5中,除了可以看到明显的被拉长拉细的孔以外,还可以清晰地看到微小裂纹似的小孔。这些小孔的存在对膜的通量也起到一定的贡献,导致了随拉伸比的提高,膜通量上升。

Tab 2 The draw ratio influence on the retention property of the filled membrane

Draw ratio	Untreated	Fixed heating	Drawn 150% heated	Drawn 200% heated	Drawn 250% heated
Retention	99.0%	98.7%	98.9%	99.0%	99.1%

2.3.3 截流率的影响:用分子量为 10 000 的 PEG 作截流实验,考察经不同拉伸倍数及热定型处理后膜的截流率,结果如 Tab. 2。从 Tab. 2 中可以看出,拉伸在实验范围内对截流性能几乎无影响。对于粒子填充的膜,由于粒子在膜孔中的支撑作用,将膜孔一分为二,相当于两孔,拉伸膜孔的有效孔径并未增大,因而截流率的影响要小得多。这可从电镜照片上膜孔中确实有粒子存在而得到证实。

参 考 文 献

1. Winston Ho W. S., Kamalish S. Kar K. Membrane Handbook. New York, 1992.
2. 日本公开特许. 7386163, 7592359, 78106769, 8393708.
3. 高从培 (Gao Chongkai), 鲁学仁 (Lu Xueren), 孔秀珍 (Kong Xiuzhen). 水处理技术 (Water Treatment Technology), 1985, 13(5): 38.
4. 王保国 (Wang Baoguo), 蒋维钧 (Jiang Weijun). 水处理技术 (Water Treatment Technology), 1989, 15(1): 33.
5. 高以煊 (Gao Yixuan), 叶凌碧 (Ye Lingbi). 膜科学分离技术 (Membrane Science and Separation Technology). 科学出版社 (Science Press), 1989.
6. 崔永芳 (Cui Yongfang), 凌德生 (Ling Desheng), 等. 膜科学与技术 (Membrane Science and Technology), 1993, 19(5): 266.
7. 高以煊 (Gao Yixuan), 叶凌碧 (Ye Lingbi). 膜科学分离技术 (Membrane Separation Science and Technology). 科学出版社 (Science Press), 1989.
8. DE 4021052(1992).
9. Yang M. C., Chiou M. T. J Membr Sci, 1996, 116: 279.