

# 聚氯乙烯-聚乙烯醇的相容性及其复合多孔膜的结构与性能

朱军, 郭岳, 伍洋

(宜宾学院新材料产业技术研究院, 宜宾 644000)

**摘要** 通过溶液成膜法制备了聚氯乙烯-聚乙烯醇(PVC-PVA)复合多孔膜,从聚合物混合焓及分子之间相互作用的角度探讨了PVC和PVA两者之间的相容性,采用扫描电子显微镜(SEM)、接触角测量仪及平板超滤膜测试等分析了复合多孔膜的孔形貌、亲水性、过滤性能及力学性能.研究表明,在PVC-PVA复合体系中,大分子之间可形成氢键及偶极相互作用,混合焓随PVA在聚合物中质量分数的增大而呈现先增大后减小的趋势,PVC-PVA总体上为部分相容.与纯PVC膜相比,PVC-PVA复合多孔膜断面的“指状孔”特征减弱,而“海绵孔”特征增强,且纯水通量增大、耐污染性能改善、力学韧性增强.当PVA在聚合物中的质量分数为9%时,复合多孔膜的纯水通量是纯PVC膜的4倍,对PEG100000的截留率为80%,强度为3.5 MPa,断裂伸长率为26%,在水处理领域具有良好的应用前景.

**关键词** 聚氯乙烯; 聚乙烯醇; 相容性; 复合多孔膜

中图分类号 O631; TB324

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230479

## Compatibility of Polyvinyl Chloride-Polyvinyl Alcohol and Structure and Properties of Their Composite Porous Membranes

ZHU Jun\*, GUO Yue, WU Yang

(Material Technology Institute, Yibin University, Yibin 644000, China)

**Abstract** Polyvinyl chloride-polyvinyl alcohol (PVC-PVA) composite porous membranes were prepared by solution filming, the compatibility of PVC-PVA was analyzed from the perspective of mixing enthalpy and inter-molecular interactions. The pore morphology, hydrophilicity, filtration performance and mechanical properties of the composite porous membranes were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), contact angle measurement and plate ultrafiltration membrane test, etc. The research results show that hydrogen bonds and dipole interactions could be formed among macromolecules in PVC-PVA composite system, the mixing enthalpy show a trend of first increasing and then decreasing with the increase of the mass fraction of PVA in polymers, and PVC-PVA is generally partially compatible. Compared with pure PVC membrane, the “finger like pore” feature of the cross-section of PVC-PVA composite membrane became weaker, while the “sponge pore” feature became apparent, and the pure water flux of the composite prous membrane was increased, the pollution resistance was improved, and the mechanical toughness was enhanced. When the mass fraction of PVA in polymers was 9%, the pure water flux of the composite membrane was about 4 times that of pure PVC membrane, the retention rate of PEG100000 was 80%, the strength was 3.5 MPa, and the elongation at break was 26%, the composite has a good application prospect in the field of water treatment.

**Keywords** Polyvinyl chloride; Polyvinyl alcohol; Compatibility; Composite porous membrane

收稿日期: 2023-11-16. 网络首发日期: 2024-02-21.

联系人简介: 朱军,男,博士,工程师,主要从事高分子改性及功能高分子材料方面的研究. E-mail: zhujun840@163.com

基金项目: 宜宾学院科研启动项目(批准号: 2019QD01)资助.

Supported by the Scientific Research Initiation Project of Yibin University, China(No.2019QD01).

膜法水处理技术是利用膜材料的选择透过性,在一定的压力作用下,将水中不同尺寸的小分子、大分子、胶体、细菌和重金属等进行选择性分离,从而去除水中的有害物质和杂质,达到净化水的目的,具有高效、经济的特征,近年已经受到广泛的关注<sup>[1,2]</sup>。

聚氯乙烯(PVC)是世界五大通用热塑性塑料之一,具有优良的成膜性、耐酸碱腐蚀性及化学稳定性等性能优点,在水处理领域具有潜在的应用前景。但由于PVC的疏水性及力学脆性,导致纯PVC膜的水通量低,力学性能不足<sup>[3-5]</sup>。通过化学改性或共混改性,可以有效改进PVC膜的性能。采用聚氯乙烯-聚丙烯酸嵌段共聚物改性PVC膜可以使膜的指状结构增大,共聚物在膜表面的富集使得共混物复合膜的纯水通量随着聚丙烯酸链长的增加而增大,同时共混复合膜的渗透行为呈现可逆pH响应性<sup>[6]</sup>。Aji等<sup>[7]</sup>将PVC与醋酸纤维素共混制膜,以克服PVC膜的疏水性,改性膜的平衡含水率提高了19%,接触角降低了25%,纯水通量达到85 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>。

聚乙烯醇(PVA)是一种具有多羟基结构的亲水性高分子,具有良好的成膜性及成纤性,可用于制造薄膜、纤维及生物材料等<sup>[8,9]</sup>。在分离膜领域,PVA目前已用于气体分离膜<sup>[10]</sup>和反渗透膜的制备及超滤膜的亲水改性研究<sup>[11-13]</sup>。在PVC-PVA复合材料的研究中,较成功的是PVA-PVC复合纤维(维氯纶)<sup>[14]</sup>,主要用于纺织及阻燃领域。Yang等<sup>[15]</sup>通过溶液浇铸法制备了一种PVA/PVC复合微孔膜,通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射分析(XRD)及热失重分析(TGA)等方法表征了复合膜的性能,结果表明PVA/PVC复合微孔膜具有优异的热性能、尺寸稳定性和离子电导率,是一种潜在的电容器材料。Muhammad-Ismayil等<sup>[16]</sup>通过非溶剂致相转换法制备了PVC/PVA共混复合膜,差示扫描量热分析(DSC)结果表明PVC和PVA具有混溶性,复合膜的孔隙率、亲水性和黏附性使其能够用作分离红珠树叶提取物中胡萝卜素和叶绿素的色谱片。

目前,关于PVC-PVA复合多孔膜在水处理领域的应用尚缺少深入研究;同时,相容性是决定PVC-PVA复合材料性能的关键因素之一。本文采用溶液成膜法制备了PVC-PVA复合多孔膜,从聚合物混合焓及分子之间相互作用的角度探讨了PVC和PVA的相容性,并研究了复合多孔膜的孔结构、亲水性、过滤性能及力学性能,分析了相容性与复合多孔膜的结构和性能之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚氯乙烯(PVC,平均聚合度1000),山西榆社化工股份有限公司;聚乙烯醇(PVA,平均聚合度1700),中国石油化工集团重庆川维化工有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;聚乙二醇(PEG,分子量分别为10000,100000,300000),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;碘(I<sub>2</sub>)和碘化钾(KI),分析纯,天津市津北精细化工有限公司;二水合氯化钡(BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O),分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

NDJ-8S型旋转黏度仪,上海昌克地质仪器有限公司;SU8010型扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;CAMB3型接触角测试仪,上海轩准仪器有限公司;TYLG-18型平板超滤膜测试仪,山东博纳生物科技集团有限公司;UV-1800PC型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),翱艺仪器上海有限公司;XLW-L型智能电子拉力试验机,济南赛成电子科技有限公司。

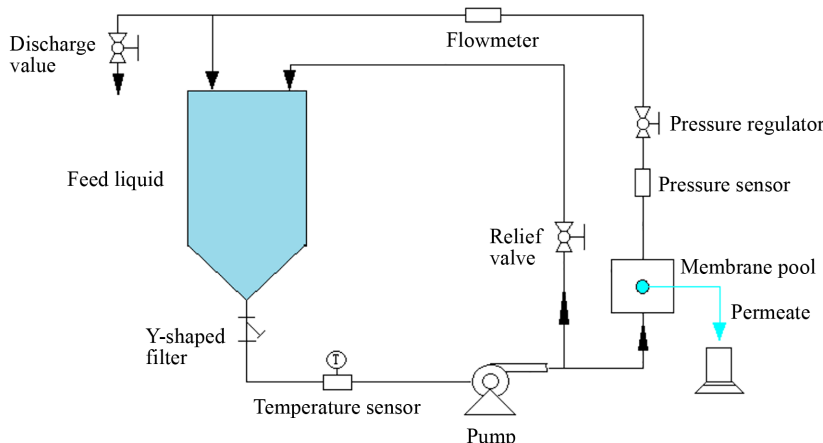
### 1.2 膜的制备

先将计量的PVA及DMAC加入到三角烧瓶中,在90~95 °C的水浴温度下进行搅拌,直到PVA完全溶解。然后将水浴温度调节到70 °C,向PVA溶液中缓慢加入PVC树脂,继续搅拌3 h左右,直到PVC完全溶解形成均匀溶液;按计量配制出聚合物质量分数为13%,PVA在聚合物中的质量分数分别为0,3%,6%,9%,12%和15%的PVC-PVA共混溶液,将溶液在恒温条件下静置12 h进行脱泡,备用。

将一定量的共混溶液倒在洁净玻璃板上,采用专用制备器将溶液在玻璃板上刮涂成膜(液膜约300 μm),然后将玻璃板放入含水凝固浴中,待膜固化后取出,将成型的复合膜放入去离子水中浸泡48 h以除去残留的溶剂,最后将复合膜在室温下晾干,备用。

### 1.3 膜的过滤性能测试

采用平板超滤膜测试仪测试复合多孔膜的纯水通量及过滤性能, 工艺流程图如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 The filtration process diagram

采用死端过滤方式测试复合膜的纯水通量. 先将膜样品在 0.2 MPa 压力下预压 10 min, 然后将压力调节到 0.1 MPa 稳压 10 min 后开始收集透过液. 记录透过液体积和实验时间, 按下式计算纯水通量 [ $J$ ,  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ]:

$$J = V/(St) \quad (1)$$

式中:  $V(L)$  为透过液体积;  $S(m^2)$  为膜的面积;  $t(h)$  为时间.

采用错流过滤方式测试复合膜对 PEG 水溶液的过滤性能. 回流速度 5.0 L/min, 在 0.1 MPa 稳压 10 min 后取进料液, 同时收集透过液, 记录实验时间. 将透过液及进料液稀释一定倍数, 采用碘液-氯化钡法测试溶液在波长 515 nm 处的吸光度, 通过 PEG 浓度-吸光度标线计算出 PEG 的浓度, 按式(2)计算溶液通量 [ $J_1$ ,  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ], 按式(3)计算截留率 ( $R$ , %):

$$J_1 = V_s/(St) \quad (2)$$

$$R = (C_f - C_p)/C_f \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $V_s(L)$  为透过液体积;  $C_f(mg/L)$  为进料液浓度;  $C_p(mg/L)$  为透过液浓度.

### 1.4 膜的孔隙率测试

采用排乙醇法测定复合多孔膜的孔隙率. 先测得多孔膜的质量 ( $m$ , g) 及表观体积 ( $V_0$ ,  $cm^3$ ). 将密度瓶装满无水乙醇, 测定其质量 ( $m_1$ , g), 然后将多孔膜剪成小块放入密度瓶中, 对密度瓶抽真空使瓶内产生一定负压, 使得乙醇快速进入多孔材料内部, 同时部分乙醇会挥发, 向密度瓶中再次装满乙醇, 测定其质量 ( $m_2$ , g). 通过下式计算孔隙率 (Porosity, %):

$$\text{Porosity} = \frac{V_0 - [m_1 - (m_2 - m)]/\rho}{V_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $\rho(g/cm^3)$  为乙醇的密度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVC-PVA 的相容性与混合焓

根据热力学理论, 不同聚合物共混时, 相容需要满足以下条件<sup>[17,18]</sup>:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5)$$

$$\left[ \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,p} > 0 \quad (6)$$

式中:  $\Delta G_m(J/mol)$  为混合自由能;  $\Delta H_m(J/mol)$  为混合焓;  $\Delta S_m[J/(mol \cdot K)]$  为混合熵;  $T(K)$  为温度;

$\varphi_2$ (%)为聚合物2的体积分数.

由于聚合物混合时的 $\Delta S_m$ 较小, $\Delta G_m$ 主要取决于 $\Delta H_m$ 的大小;聚合物之间的混合需要克服大分子之间强大相互作用力,其 $\Delta H_m$ 往往大于零,因此,降低 $\Delta H_m$ 有利于聚合物的共混相容.

研究人员在以上理论上进行了大量研究,提出了聚合物混合焓 $\Delta H_m$ 的计算方法,用于分析不同聚合物的相容性. Schneier<sup>[19]</sup>提出了可判断聚合物相容性的简化公式,陈建波<sup>[17]</sup>对该公式做了进一步修正,得到下式:

$$\Delta H_m = (x_1 M_1 \rho_1)^{0.5} \left| \delta_1 - \delta_2 \right| \left[ \frac{x_2}{(1-x_2)M_2\rho_2 + (1-x_1)M_1\rho_1} \right] \quad (7)$$

式中: $\delta_1$ 和 $\delta_2$ [(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]分别为聚合物1和聚合物2的溶度参数; $x_1$ 和 $x_2$ (%)分别为聚合物1和聚合物2的质量分数; $M_1$ 和 $M_2$ 分别为聚合物1和聚合物2结构单元摩尔质量; $\rho_1$ 和 $\rho_2$ (g/cm<sup>3</sup>)分别为聚合物1和聚合物2的密度.式(7)可用于表征聚合物在室温下的相容性.

由式(7)可知, $\Delta H_m$ 与聚合物溶解度参数差( $\delta_1 - \delta_2$ )及聚合物配比等有关.其中,溶解度参数差越小则 $\Delta H_m$ 越小,两种聚合物的相容性就越好.一般认为,溶解度参数差小于1.02 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>时,聚合物体系为完全相容,大于1.02 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>时,则为部分相容.聚合物的溶度参数 $[\delta, (J/cm^3)^{1/2}]$ 可通过其基团的摩尔引力常数进行计算<sup>[18]</sup>:

$$\delta = \frac{\sum F}{V_m} \quad (8)$$

式中: $F$ [(J·cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>·mol<sup>-1</sup>]为聚合物重复单元基团的摩尔引力常数; $V_m$ (cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>)为重复单元摩尔体积.

PVC为极性高分子,其分子之间存在偶极作用力,其溶度参数为19.4(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>;PVA分子的羟基之间存在强氢键作用力,其溶度参数为25.8 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>左右.PVC-PVA两者溶度参数差约6.4 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>,可判断PVC与PVA为部分相容.

另外, $\Delta H_m$ 的大小和两种聚合物的组分配比有关.将表1中PVC与PVA的物理参数带入式(7),分别假设聚合物1和聚合物2为PVA,计算出 $\Delta H_m$ 随PVA质量分数增加的变化(图1).

Table 1 Physical parameters of PVC and PVA\*

Polymer	$F/[(J \cdot cm^3)^{1/2} \cdot mol^{-1}]$			$\delta/(J \cdot cm^3)^{1/2}$	$M$	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$
	-CH <sub>2</sub> -	-Cl	-OH			
PVC	269.0	419.6	—	19.4	62.49	1.40
PVA	269.0	—	462.0	25.8	44.05	1.27

*F*: molar gravitational constant of groups;  $\delta$ : solubility parameter; *M*: molar mass of the structural unit;  $\rho$ : density of polymers.

由图1可知,随着PVA质量分数的增加, $\Delta H_m$ 先增大后减小.在PVA质量分数较低时, $\Delta H_m$ 较小,此时体系相容性较好;当PVA质量分数为30%~50%时, $\Delta H_m$ 达到高值,此时体系混合难度较大,相容性变差.理论上,当 $\Delta H_m < 41.9 \times 10^{-3}$  J/mol时,聚合物体系为完全相容体系<sup>[19]</sup>.PVC-PVA体系的 $\Delta H_m$ 基本是大于 $41.9 \times 10^{-3}$  J/mol,说明两者很难达到高相容性;在PVA含量较低时, $\Delta H_m$ 曲线仍然与临界值 $41.9 \times 10^{-3}$  J/mol有交点,因此PVC-PVA体系为部分相容体系.

## 2.2 PVC-PVA共混溶液的状态及黏度

以DMAC为溶剂,配制了PVC-PVA共混溶液,观察了共混溶液在不同温度(8.5, 20及35 °C)和不

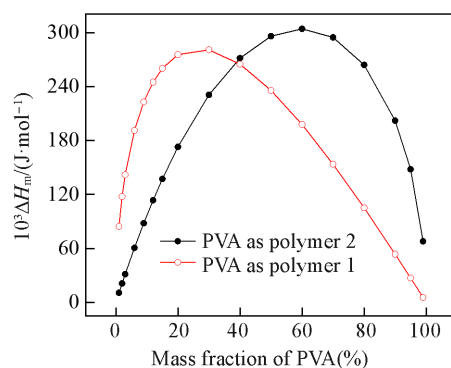


Fig. 1 Dependence of mixing enthalpy on PVA mass fraction

同浓度下的状态. 结果表明, 在实验条件下, 体系混容性较好, 不存在分相及凝胶现象. 但在温度低于 8 °C, PVA 在聚合物中的质量分数高于 15% 以后, 体系相容性开始变差, 共混溶液出现凝胶和分相, 这是因为 PVA 浓度高于一定值以后, 体系中的氢键密度增大, 导致 PVA 分子聚集形成凝胶.

图 2 示出了 PVC-PVA 共混溶液的黏度曲线. 由图 2 可见, 溶液黏度随 PVA 在聚合物中的质量分数的增加而增大, 主要是由于分子之间相互作用发生了变化, PVA 分子之间及 PVA 与 DMAC 分之间的强氢键作用力将导致溶液黏度增大. 随温度升高, 分子运动加剧, 分子之间的次价键相互作用力减弱, 因此溶液黏度减小. 研究人员提出了黏度法判断两种聚合物相容性的方法<sup>[20,21]</sup>, 当聚合物共混体系处于完全相容时, 黏度-共混比呈线性关系; 当混合体系为完全不相容时, 黏度-共混比曲线呈 S 型. 由图 2 可知, 当 PVA 质量分数较低时, 共混溶液的黏度曲线接近线性特征, 说明 PVA 浓度较低时, 相容性较好. PVA 在聚合物中的质量分数高于 9% 以后, 黏度出现陡增的现象, 这也是相容性变化的体现.

### 2.3 PVC-PVA 复合多孔膜的孔结构

图 3 示出了 PVC-PVA 复合多孔膜表面及断面的 SEM 照片. 由图 3(A<sub>1</sub>)~(A<sub>3</sub>)可知, 复合膜的表面比较致密, 膜表面的微孔尺寸很小, 纯 PVC 膜表面孔的大小在 20 nm 及以下, 少量 PVA 的加入使得膜表面的孔径有所减小. 但当 PVA 在聚合物中的质量分数高于 12% 以后, 复合膜表面出现少数大孔, 可能是由于 PVC-PVA 相容性变差, 导致成膜过程中 PVC 与 PVA 出现分相, 从而在复合膜中形成了界面孔或缺陷. 由图 3(B<sub>1</sub>)~(B<sub>3</sub>)可见, 复合膜的断面呈现大孔与小孔共存的结构, 其中纯 PVC 膜的断面呈现垂直于膜表面的“指状孔”, 在“指状孔”的孔壁上存在部分小孔. 当 PVA 在聚合物中的质量分数为 6% 时, 复合膜的“指状孔”结构特征减弱, 出现“海绵状”孔; 当 PVA 在聚合物中的质量分数为 12% 时, 指状孔特征进一步减少, 海绵孔特征增强. 复合膜的孔形貌与成膜过程中聚合物-溶剂相分离的速度有关, 其中快速相分离容易产生大孔结构, 延时相分离易形成小孔结构<sup>[22,23]</sup>. 由于 PVA 与 DMAC 之间存在氢键作用, PVA 与 DMAC 之间的氢键作用力往往强于 PVC 与 DMAC 之间的偶极相互作用力, 因此成膜过程中 DMAC 脱离 PVA 的速度更慢, 即 PVA 的存在使得成膜过程中的相分离速度减缓, 使得复合膜断面的指状大孔减少.

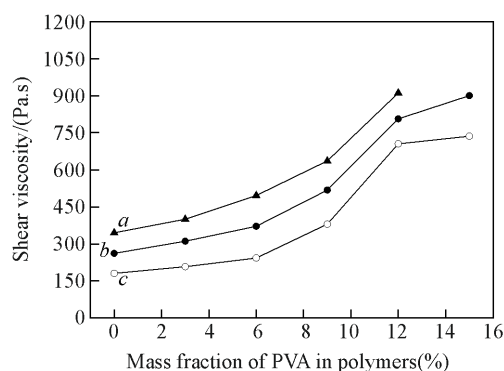


Fig. 2 Viscosity curves of PVC-PVA blend solution at 8.5 °C(a), 20 °C(b) and 35 °C(c)

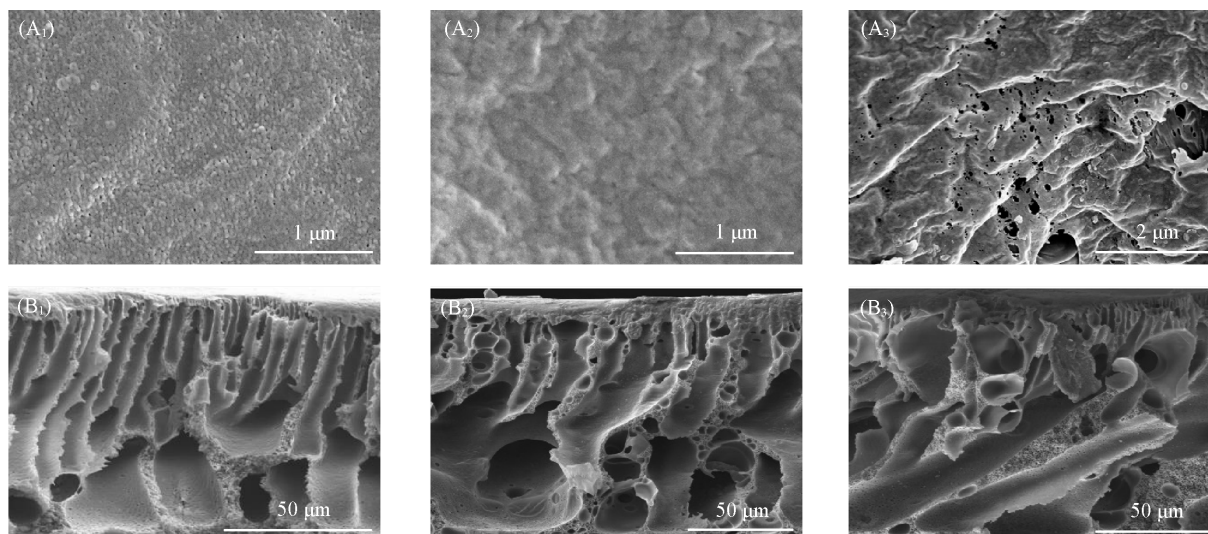


Fig. 3 Surface(A<sub>1</sub>—A<sub>3</sub>) and cross section(B<sub>1</sub>—B<sub>3</sub>) SEM images of PVC-PVA composite porous membranes with PVA mass fraction of 0(A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>), 6%(A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>) and 12%(A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>)

表2示出了PVC-PVA复合多孔膜的孔隙率. 纯PVC膜的孔隙率在61.7%左右, 随着PVA在聚合物中的质量分数的增加, 膜的孔隙率有所增大, 当PVA在聚合物中的质量分数为9%时, 复合多孔膜的孔隙率为69.7%, 比纯PVC膜增大13%; 随PVA在聚合物中的质量分数继续增大, 复合多孔膜孔隙率的变化不大. 孔隙率的变化归因于PVC-PVA共混溶液黏度及相容性的变化, 一般认为溶液黏度增大使得成膜传质速率减缓, 大孔数量减少, 但小孔的数量增大, 同时PVA-PVC两相界面的形成会导致空隙率增大. PVA在聚合物中的质量分数高于12%时, 溶液黏度迅速增大, 虽然有小孔和界面孔产生, 但指状大孔数量减少, 复合膜的整体孔隙率变化不大.

Table 2 Porosity of PVC-PVA composite membranes

PVA mass fraction in polymers (%)	0	3	6	9	12	15
Porosity (%)	61.7±1.5	62.5±1	65.3±1.2	69.7±1.5	70.3±2.0	70.5±1.8

#### 2.4 复合多孔膜的亲水性及纯水通量

图4(A)示出复合多孔膜表面的动态水接触角. 纯PVC膜的接触角在85°左右, 其接触角随时间的变化很小, 说明其对水的浸润性不好, 表现出疏水性. 随PVA含量的增加, 复合多孔膜的起始接触角减小, 当PVA质量分数为15%时, 起始接触角降低到70°左右, 说明复合多孔膜的亲水性增强. 随着时间的延长, 复合多孔膜的水接触角不断降低, 且PVA含量越大, 接触角降低的趋势越明显, 说明PVA的加入有利于水对复合膜的浸润. 成膜过程中, 亲水性的PVA大分子易于在膜表面富集, PVA大分子具有多羟基结构, 有利于水分子的浸润, 从而使得PVC-PVA复合多孔膜的亲水性增强, 这对于复合膜的水通量及过滤性能具有积极的作用.

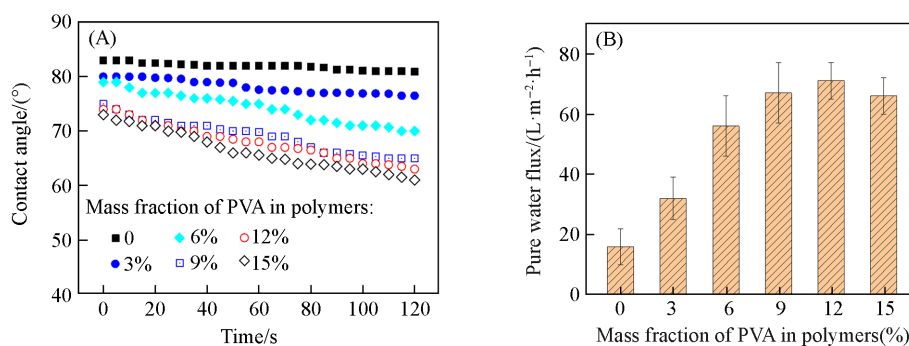


Fig. 4 Water contact angle(A) and pure water flux(B) of PVC-PVA composite porous membranes

图4(B)示出PVC-PVA复合多孔膜的纯水通量. 纯PVC膜具有疏水性, 而且膜表面较致密, 膜表面孔径极小, 因此PVC膜的纯水通量很小, 实验条件下PVC膜的纯水通量为16 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>左右. 随着PVA质量分数的增加, 复合多孔膜的亲水性增强, 孔隙率增大, 纯水通量逐渐增大; 当PVA在聚合物中的质量分数为9%时, 纯水通量为64 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, 比纯PVC膜增大了3倍. 随着PVA在聚合物中的质量分数进一步增大, 纯水通量的增幅变缓, 可能是由于膜断面的指状孔减少所致. 表3示出几种PVC复合过滤膜的纯水通量. 不同复合膜的水通量差异较大, 其值在15~539 L/(m<sup>2</sup>·h)之间, 其中文献[27]报道的已商业应用的PVC复合超滤膜纯水通量为30.2 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>. PVC-PVA复合多孔膜的纯水通量为16~71 L/(m<sup>2</sup>·h), 其数值可以通过改变PVA含量等进行调节.

Table 3 Comparison of pure water flux(J) of different composite membranes

Membrane type	J/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Ref.	Membrane type	J/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Ref.
PVC/Ag/TiO <sub>2</sub>	41—58.6	[24]	PVC/KH792	46—539	[26]
PVC/CA	36—85	[7]	PVC alloy film	30.2	[27]
PVC/PVC-g-PHEMA	15—113.6	[25]	PVC-PVA	16—71	This study

CA: Cellulose acetate; PHEMA: Hydroxyethyl methacrylate; KH792: Trimethoxysilane.

#### 2.5 复合多孔膜的过滤性能

通过错流过滤的方式测试了复合多孔膜对不同分子量PEG的截留率[图5(A)]. 复合多孔膜对PEG的截留率均随PEG分子量的增大而增大, 这是因为PEG的分子尺寸随其分子量增大而增大; 据文

文献报道, PEG10000, PEG100000 及 PEG300000 的水力学直径分别为 5.66, 20.39 及 37.61 nm<sup>[28,29]</sup>. 纯 PVC 膜对 PEG100000 和 PEG300000 的截留率可达到 90% 以上, 由于 PVC 膜的表面比较致密, 膜面孔径小. 当 PVA 在聚合物中的质量分数为 6%~9% 的时, 复合膜对 PEG100000 和 PEG300000 的截留率保持在 80% 以上. PVA 含量高于 12% 以后, 由于相容性变差, 成膜过程中 PVC 和 PVA 分相明显, 导致复合多孔膜表面产生了部分缺陷, 复合多孔膜的孔隙率增大, 导致截留降低. 图 5(B) 示出复合膜对 PEG100000 水溶液的过滤通量. 过滤通量随 PVA 在聚合物中的质量分数的增大而增大, 这与纯水通量相似, 主要是由于复合膜亲水性的改善. 在连续过滤 120 min 内, 纯 PVC 膜的过滤通量有所降低, 120 min 时的过滤通量与 20 min 时的相比降低约 20%, 可能是由于 PEG 在膜表面沉积所致, 说明纯 PVC 膜存在膜污染问题. PVC-PVA 复合多孔膜在连续过滤 120 min 内的过滤通量变化很小, 说明膜污染小. 在 PVA 在聚合物中的质量分数 9% 左右时, 复合多孔膜的过滤通量较纯 PVC 膜明显增大, 耐污染性能改善, 同时对 PEG100000 的截留率为 80%, 此时复合多孔膜的过滤性能较好.

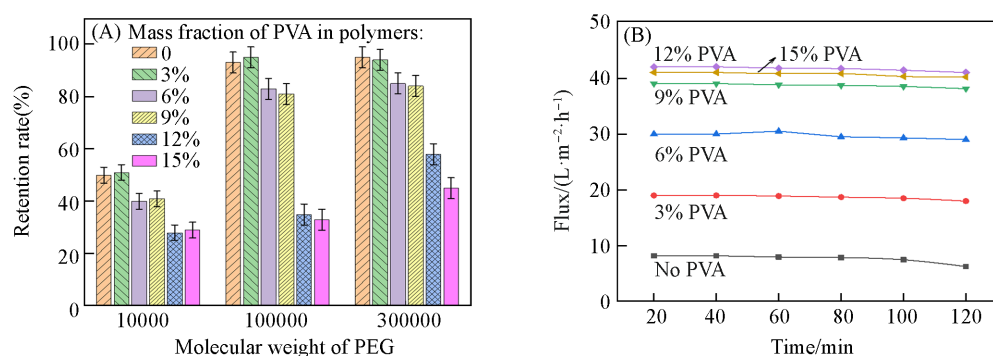


Fig. 5 Filtration performance of PVC-PVA composite porous membranes

(A) Rejection of PEG; (B) flux for PEG100000 solution.

## 2.6 复合多孔膜的力学性能

图 6 示出 PVC-PVA 复合多孔膜的拉伸强度及断裂伸长率. 随着 PVA 质量分数的增大, 拉伸强度和断裂伸长率均先增大后减小. 当 PVA 在聚合物中的质量分数 9% 左右时, 拉伸强度和断裂伸长率最好, 分别为 3.5 MPa 和 26%, 与纯 PVC 膜相比, 分别增大了 25% 和 73.3%, 说明复合多孔膜的力学韧性增强. 拉伸强度的增大可能是由于膜孔形貌的变化, PVA 的加入使得复合多孔膜断面的指状孔减少, 有利于拉伸强度的提高. PVA 具有很好的亲水性, 水分子通常以结合水的形式存在于 PVA 中<sup>[30-32]</sup>, 含结合水的 PVA 具有很好的韧性和弹性, 因此对 PVC-PVA 复合多孔膜起到增韧作用. PVA 含量高于 12% 以后, 拉伸强度和断裂伸长率下降, 主要是由于 PVC-PVA 相容性的变化使复合膜中产生了界面孔或缺陷, 因此力学性能开始下降.

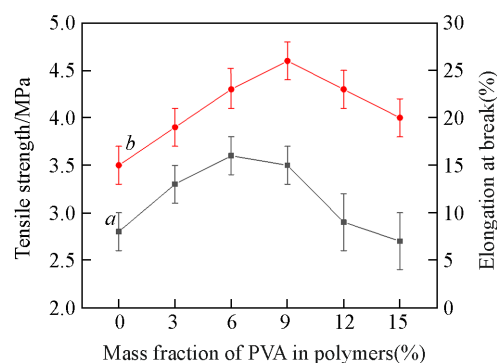


Fig. 6 Tensile strength(a) and elongation at break(b) of PVC-PVA composite membranes

## 3 结 论

通过溶液成膜法制备了 PVC-PVA 复合多孔膜. 相容性研究表明, PVC-PVA 共混体系中大分子之间可形成氢键及偶极相互作用, 混合焓随 PVA 含量增加呈现出先增大后减小的趋势, PVC-PVA 整体为部分相容体系. 结构与性能研究表明, 与纯 PVC 膜相比, PVC-PVA 复合多孔膜的“指状孔”特征减弱, 亲水性增强、水通量增大、耐污染性能改善、力学韧性增强. 当 PVA 在聚合物中的质量分数为 9% 时,

复合膜多孔的综合性能最好,在水处理领域具有良好的应用前景.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Shang E. H., Chen H. L., He M. M., Zhou X. L., Chen D. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(6), 20220705(尚尔慧,陈慧龄,贺苗苗,周昕来,陈冬菊. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(6), 20220705)
- [ 2 ] Yang Z., Zhou Y., Feng Z., Rui X., Zhang T., Zhang Z., *Polymers*, **2019**, *11*, 1252
- [ 3 ] Rabiee H., Vatanpour V., Farahani M. H. D. A., Zarrabi H., *Sep. Purif. Technol.*, **2015**, *156*, 299—310
- [ 4 ] Yong M., Zhang Y., Sun S., Liu W., *J. Membr. Sci.*, **2019**, *575*, 50—59
- [ 5 ] Ahmad T., Guria C., *J. Water Process Eng.*, **2022**, *45*, 102466
- [ 6 ] Yin X. D., Huang Z. H., Bao Y. Z., *J. Chem. Eng. Chinese Universities*, **2017**, *31*(4), 938—944(尹逊迪, 黄志辉, 包永忠. 高校化学工程学报, **2017**, *31*(4), 938—944)
- [ 7 ] Aji M. M., Narendren S., Purkait M. K., Katiyar V., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2019**, *8*(2), 103650
- [ 8 ] Yadav D., Karunanithi A., Saxena S., Shukla S., *Sci. Total Environ.*, **2022**, *822*, 153610
- [ 9 ] Deng J., Chen Q. J., Peng Z. Y., Wang J. H., Li W., Ding Q. M., Lin Q. L., Liu D. M., Wang S. S., Shi Y., Feng S. S., *Mater. Express*, **2019**, *9*(9), 985—992
- [ 10 ] Chen G. N., Chen C. L., Guo Y. N., Chu Z. Y., Pan Y., Liu G. Z., Liu G. P., Han Y., Jin W. Q., Xu N. P., *Science*, **2023**, *381*(6664), 1350—1356
- [ 11 ] Saxena, M., Chaudhri S. G., Das A. K., Singh P. S., Bhattacharya A., *Sep. Sci. Technol.*, **2019**, *54*(3), 343—359
- [ 12 ] Das P., Ray S. K., Kuila S. B., Samanta H. S., Singha N. R., *Sep. Purif. Technol.*, **2011**, *81*(2), 159—173
- [ 13 ] Mansor E. S., Abdallah H., Shaban A. M., *Mater. Sci. Eng. B*, **2023**, *289*, 116222
- [ 14 ] Zheng D. C., Cao L., Bao X. H., *Jinshan Oil Chem. Fib.*, **1995**, (4), 4—7(郑东朝, 曹连, 宝许宏. 金山油化纤, 1995, (4), 4—7)
- [ 15 ] Yang C. C., Wu G. M., *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, *114*(2), 948—955
- [ 16 ] Muhammad-Ismyail K. M., Manaf O., Sujith A., Rosy A., *Mater. Lett.*, **2019**, *252*, 321—324
- [ 17 ] Chen J. B., *Preparation of PVDF/PVC/PMMA Blend Membrane and Its Application to Waste Water Treatment*, Donghua University, Shanghai, **2006**(陈健波. PVDF/PVC/PMMA 共混膜的研制及其在污水处理中的应用研究, 上海: 东华大学, **2006**)
- [ 18 ] He M. J., Chen W. X., Dong X. X., *Polymer Physics*, Fudan University Press, Shanghai, **2000**, 108—118(何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理, 上海: 复旦大学出版社, **2000**, 108—118)
- [ 19 ] Schneier B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1973**, *17*, 3175—3188
- [ 20 ] Singh Y. P., Singh R. P., *Eur. Polym. J.*, **1983**, *19*(6), 535—541
- [ 21 ] Cakar F., Yazici O., Cankurtaran O., Karaman F., *Optoelectron. Adv. Mat.*, **2012**, *6*(11), 1153—1156
- [ 22 ] van de Witte P. J. D. P., Dijkstra P. J., van den Berg J. W. A., Feijen J., *J. Membr. Sci.*, **1996**, *117*(1), 1—31
- [ 23 ] Dastbaz A., Karimi-Sabet J., Ahadi H., Amini Y., *Desalination*, **2017**, *424*, 62—73
- [ 24 ] Haghghat N., Vatanpour V., Sheydaei M., Nikjavan Z., *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, *237*, 116374
- [ 25 ] Fang L. F., *Surface Modification and Properties of Polymer Porous Membranes*, Zhejiang University, Hangzhou, **2015**(方立峰, 聚合物微孔膜表面改性及性能研究, 杭州: 浙江大学, **2015**)
- [ 26 ] Chen X. L., She J. G., Gao H. F., Wang X., Wu C. R., Lv X. L., *Membr. Sci. Technol.*, **2023**, *43*(4), 21—27(陈小乐, 库景国, 高海富, 王暄, 武春瑞, 吕晓龙, 膜科学与技术, **2023**, *43*(4), 21—27)
- [ 27 ] Lian Z. L., Li X., Yu H. K., Yang Y. L., Ji H. J., Cai C. Y., *China Water & Wastewater*, **2018**, *34*(13), 1—6(连震雷, 李星, 于海宽, 杨艳玲, 纪洪杰, 蔡传义. 中国给水排水, **2018**, *34*(13), 1—6)
- [ 28 ] Hu N. E., Xiao T. H., Qiu H. Y., Liu Y. F., *J. Ningbo University(NSEE)*, **2017**, *30*(4), 110—115(胡宁恩, 肖通虎, 邱慧莹, 刘雁飞. 宁波大学学报(理工版), **2017**, *30*(4), 110—115)
- [ 29 ] Singh S., Khulbe K. C., Matsuura T., Ramamurthy P., *J. Membr. Sci.*, **1998**, *142*, 111—127
- [ 30 ] Gong Y. N., Wang Q., Wang H. L., Guan S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(9), 2078—2084(宫宇宁, 王奇, 王红蕾, 关爽. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(9), 2078—2084)
- [ 31 ] Song Y. X., Zhang S. M., Kang J., Chen J. Y., Cao Y., *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 28785—28796
- [ 32 ] Wu Q., Chen N., Li L., Wang Q., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, *124*(1), 421—428

(Ed.: W, K, M)