聚丙烯腈原液膜的制备和性能*

蔡邦肖
（国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心，杭州 310012）

摘要 以溶液聚合的聚丙烯腈原液为铸模液，研究了溶液铸膜法工艺参数：铸膜液温度、凝胶水温度、铸膜液浓度等对膜性能的影响。结果表明，不存在蒸发时间的影响以及不需调整原液的组分和浓度是聚丙烯腈原液膜区别于其它膜制作技术的显著特点。调节有关制膜工艺参数即可获得特定用途的超滤分离膜。在具有三层结构、平均孔径为 5nm 的聚丙烯腈原液干膜上复合了聚乙烯醇(PVA)的 PVA/PAN 复合膜，分离醇水溶液的渗透汽化(PV)性能优良。用扫描电子显微镜观察了聚丙烯腈原液膜的形态结构，表明膜的结构与膜性能一致。

关键词 聚丙烯腈原液，聚乙烯醇，溶液铸膜法，分离膜，渗透汽化
中图分类号 O631

聚丙烯腈作为一种性能优良的膜材料，已被广泛地用来制备微孔过滤膜、超滤膜以及渗透汽化复合膜的支撑膜。这些膜几乎都是用水相沉淀聚合的二步法工艺路线合成的丙烯腈共聚物(粉末状聚丙烯腈)为材料，通过在溶剂中溶解、添加致孔剂、充分搅拌、过滤、脱泡，最后浇铸(或纺制)成膜。这种溶剂铸膜法的缺点是从聚合物成为溶液必须使用价高的溶剂、制膜工艺操作较繁以及对环境的影响。

近年来，国外有人进行了有关凝胶状的丙烯酸钠乳液成膜[1]，丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯共聚物的胶乳成膜[2]的实验研究。直接应用聚合物溶液成膜的溶液铸膜法较之溶剂铸膜法有许多优点：①容易在较宽的制膜工艺范围调整膜形态与膜性能，以适应不同的分离膜应用要求；②产生的环境问题要少得多，制膜过程更安全；③制膜工艺简化，成本降低。

事实上，已投入大规模工业化生产聚丙烯腈的工艺路线还有均相溶液聚合的一步法，这种工艺生产出的产品被称之为聚丙烯腈原液[3]。然而，迄今为止，关于直接采用聚丙烯腈原液制备分离膜的研究，除了作者的工作外[4]，尚未见到其它报道。

本文以溶液聚合的聚丙烯腈原液为铸膜液，研究溶液铸膜法的工艺参数对膜性能的影响，探讨聚丙烯腈原液膜对复合膜的渗透汽化性能的影响，用扫描电子显微镜观察膜的结构，制备分离性能优良的聚丙烯腈原液膜。

1 实验部分

1.1 膜材料与制备

聚丙烯腈原液(PAN－SS)：PAN 浓度为 12.8wt%，$\overline{M}_\eta = 65000$。粉末状聚丙烯腈

* 收稿日期：1996－07－06

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

(PAN): $\overline{M}_\eta$=58000，粒径 20~30μm。PAN－SS、PAN 均为上海石化股份有限公司产品。聚乙烯醇(PVA):日本产。

PAN－SS、二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂、有机物为添加剂的 PAN 溶液，均以聚酯织物为支撑材料，在玻璃板(除另有说明外)上浇铸成膜后，再经水浴凝胶制成 PAN 膜。PAN 干膜是将湿膜通过甘油处理方法获得。将含有交联剂的聚乙烯醇水溶液以玻璃板成膜方式复合到 PAN 干膜上，再经热处理得到 PVA/PAN 复合膜。

1.2 聚丙烯腈原液膜性能测定

PAN－SS 膜的性能用水通量和膜平均孔径表示。水通量(F)测定:杯形超滤器，有效膜面积 10cm^2，室温，氮气压力 0.3MPa。平均孔径($\bar{\gamma}$)测定:采用膜孔径测试仪，测得一定压力下水透过膜的流量，计算膜的平均孔径[5]。除另有说明外,测试用膜均未经干燥处理。

PAN 膜的电镜照片委托杭州大学中心实验室用日立 S570 型扫描电子显微镜拍摄。

1.3 聚乙烯醇/聚丙烯腈复合膜的渗透汽化性能测定

复合膜的渗透汽化(PV)性能测试是在有效膜面积为 22cm^2 的本中心加工制作的测试装置上进行。试验的料液含乙醇浓度 92~97wt%，用 ZDZ－2 型低真空计(北京仪表厂生产)测定实验时膜下游压力(＜3000Pa)，渗透物经液氮冷凝收集。料液和冷凝液的组分及其浓度用气相色谱分析[6]，用 A4700 数据处理工作站处理色谱数据。渗透汽化分离性能由渗透通量 J(g/m^2·h)值以及由下式表示的分离因子 α 值给出:

$$\alpha_{w/e} = \frac{Y_w / Y_e}{X_w / X_e}$$

式中 Y、X 分别表示渗透物、原料液的浓度(wt%)，下标 w、e 分别表示组分水、乙醇。

2 结果和讨论

2.1 聚丙烯腈原液的特性

工业生产 PAN－SS 是将一定比例的丙烯腈(AN)、丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯磺酸钠(MAS)三单体在硫氰酸钠(NaSCN)溶液中共聚而成。这种原液纯度较高、单体含量低、无机械杂质，作为溶剂的硫氰酸钠不挥发且无毒[3]，气泡法测定原液粘度为 100s，适合用于直接成膜。表 1 给出了本研究所用的丙烯腈共聚物及其原液的组成。

Table 1 Composition of acrylonitrile copolymer and PAN－SS

composition(wt%)	PAN	AN	MA	MAS	NaSCN	H_2O
co－PAN		91.45	7.8	0.75		
PAN－SS	12.8				44	43.2

原液中的 NaSCN 是属于溶胀盐的一种无机盐,在成膜过程中可以起到一种良好致孔剂的作用,且以 PAN－SS 的制膜液结构看,溶胀盐在溶液中将导致形成更大的 PAN 高分子网络[7]。由此可知,PAN－SS 是能被制成孔径较大的、性能优良的超滤膜和微孔过滤膜。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

2.2 制膜工艺参数对聚丙烯腈原液膜性能的影响

2.2.1 铸膜液温度的影响　将经在各种环境温度中恒温的 PAN－SS 在该温度下浇铸成薄膜，测试结果示于图 1。图 1 显示，膜的水通量与平均孔径随着铸膜液温度的升高而增加。实验表明，PAN－SS 的温度低于 18 ℃后，铸膜液不宜成膜。这是由于浓 NaSCN 溶剂在温度低于 15 ℃会结晶[3]，导致 PAN－SS 在较低的环境温度中粘度徒增，成为不能铸膜的 PAN 凝胶。

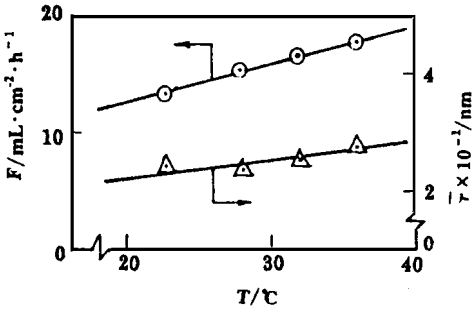

Fig. 1　Effect of temperature of casting solution on PAN－SS membrane performance.

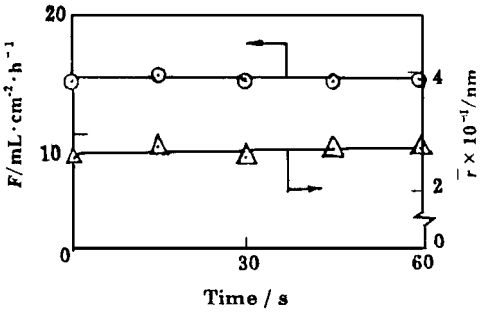

Fig. 2　Effect of evaporation time on PAN－SS membrane performance.

2.2.2 蒸发时间的影响　图 2 表示 PAN－SS 的初生态膜在空气中暴露的时间即蒸发时间对膜性能的影响。图 2 的结果清楚表明，延长蒸发时间，膜的水通量和平均孔径没有变化。这是由于 PAN－SS 中没有易挥发组分存在的缘故(见表 1)。因此，PAN－SS 膜不会如溶剂法浇铸的初生态膜那样必然存在一个敏感的溶剂蒸发时间。

初生态膜在凝胶水浴中的沉淀速率即动力学是制备 PAN－SS 膜的一个重要参数。从图 3 可见，当凝胶水浴温度升高，PAN－SS 膜的水通量和平均孔径迅速上升，且在凝胶水的温度差为 20 ℃时，膜的平均孔径可有 20nm 的变化。这些变化规律与溶剂法浇铸的 PAN 膜性能[8]不尽相同。即使不改变其它制膜工艺参数，只要向凝胶水的高温区或低温区延伸，就可从 PAN－SS 分别获得大孔径结构的微孔过滤膜和较小孔径结构的超滤膜。当凝胶膜在较高温度胶凝时，PAN－SS 中的 NaSCN 与水浴中的水交换速率增大，同时在 PAN 的大分子链段网络空间形成较大尺寸的网络孔，并且随着胶凝过程的进行，若干高分子网络聚集形成较大尺寸的胶束聚集体，相邻的胶束聚集体的空间则构成了较大尺寸的胶束聚集体孔，由此导致凝胶水温度较高时膜的孔径较大。

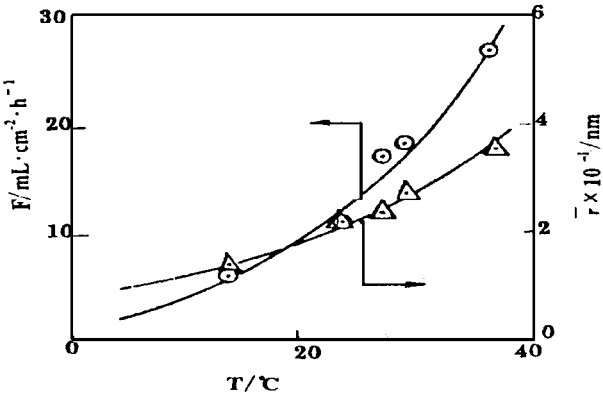

Fig. 3　Effect of temperature of coagulation bath on PAN－SS membrane performance.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

2.2.4 铸膜液浓度的影响

在 PAN－SS 中添加不同量的 NaSCN 溶液，获得一系列不同 PAN 浓度的铸膜液。图 4 表明，当 NaSCN 含量增加时，无论是湿态膜或干燥过的膜，其水通量逐渐增加，相应的膜平均孔径也随之增加。这是由于溶剂量的增加，导致铸膜液的结构改变以及凝胶过程不同的相分离。

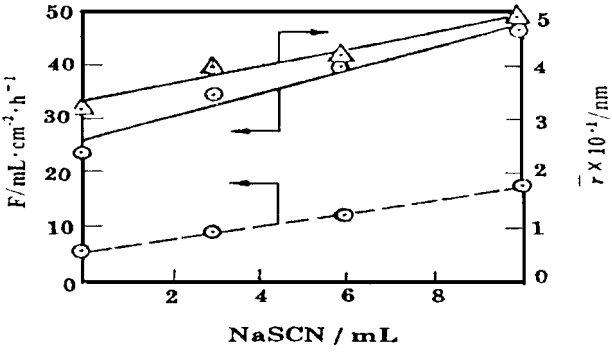

Fig 4　Effect of concentration of castion solution on PAN－SS membrane performance. ——— for PAN－SS dry membrane

从图 4 可以看出，没有添加 NaSCN 的 PAN－SS 可以制备成孔径小至 32 nm 的湿态膜以及 5 nm 的干膜。在实验范围内，干膜的水通量比湿膜的小 60～80%。而原液中 PAN 浓度高的膜透水性损失较少。这是高浓度 PAN 的原液膜由于孔径较小，在干燥过程中，膜孔发生收缩、闭合程度远小于大孔径膜的结果。

实验发现，采用表 1 所示组分浓度的 PAN－SS，最宜于浇铸分离膜，NaSCN 浓度低于或高于一定值 PAN－SS 是制不成好膜的。因为 PAN 在 NaSCN 浓度为 44%时溶解度最高，原液粘度最低；在 NaSCN 浓度低于 40%时，其溶解性能大大降低，有产生凝胶的可能；而在 NaSCN 浓度高于 46%时，原液粘度徒增，且与空气接触的原液表面层会吸湿结成带浅红色的胶膜，使原液的稳定性降低[3]。

2.3 聚丙烯腈原液膜对复合膜渗透汽化性能的影响

用 PAN－SS 制备的 PAN 膜与以 DMF 为溶剂浇铸得到的 PAN 膜一样，复合上 PVA 超薄膜后，能获得具有优良 PV 分离性能的 PVA/PAN 复合膜，结果见表 2。

Table 2　Characteristices of composite membranes supported by PAN－SS dry membrane

PAN membranes			PV performances of PVA/PAN composite membranes			
Casting solution	Casting method	$\bar{r}$(nm)	Feed conc. (wt.% EtOH)	Temp. (℃)	Permeate rate (g/m²·h)	$\alpha_{w/e}$
12.8%(wt.) PAN in PAN－SS	glass plate	5	96.6	30	388	∞
10.6%(wt.) PAN in PAN－SS	glass plate	18	96.6	34	310	∞
PAN solution of DMF as solvent	glass plate		92.98	33	381	9447
PAN solution of DMF as solvent	casting machine		94.24	39	650	∞

从表 2 可以看出，以PAN 浓度较高的原液膜为支撑层的 PVA/PAN? 复合膜的渗透汽化分离性能要优于 PAN 浓度较低的原液膜的复合膜，这显然是由于 PAN 浓度较低的原液膜具有较大的孔径，导致超薄的 PVA 复合层难以完全良好复合(复合状况有待于进一步研究)，从而使复合膜的分离性能下降。尽管它们两者的 PV？性能与溶剂法浇铸的 PAN 膜的复合膜相比还是令人满意的，但是要制备性能更为优良的复合膜，应选用孔径较小的三层结构的

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

PAN－SS 膜为支撑层。

2.4 聚丙烯腈原液膜的形态结构

用扫描电子显微镜(SEM)定性分析了 PAN－SS 膜结构，SEM 照片见图 5。图 5(a)显示膜存在顶层致密的活性层、中间较为疏松的过渡层以及底部是完全开放孔的多孔支撑层的三层结构。图 5(b)显示仅由活性层和多孔支撑层二层构成的膜结构。膜具有二层和三层结构形态的差别，可以认为是由于不同聚合物浓度的高分子溶液的不同热力学性能以及凝胶过程的相分离差异所造成[5]。由图 5 可知，聚合物浓度较高的 PAN－SS 膜的结构较为致密，表现在膜的水通量和平均孔径都较小，结合图 4 和表 2 结果可以认为，PAN－SS 膜的性能变化与膜的结构有良好的一致性。

Fig. 5 SEM photography of PAN membranes mede of PAN－SS. (a). 12.8wt.% PAN in PAN－SS; (b). 10.6%(wt.) PAN in PAN－SS 1. active layer; 2. sub－layer, 3. support layer

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

参 考 文 献

1. E Ruckenstein, H. H. Chen, Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 2429
2. Yi Wei, R. Y. M. Huang, Journal of Membrane Science, 1993, 82: 27
3. 任铃子, 丙烯腈聚合及原液制备, 纺织工业出版社, 北京, 1981
4. 蔡邦肖, 一种聚丙烯腈膜的制造方法, 中国专利, 94116066.1
5. 高以 , 叶凌碧, 膜分离技术基础, 科学出版社, 北京, 1989
6. 蔡邦肖, 水处理技术, 1996, 22(5): 282
7. J. Vinit et al, Desalination, 1974, 15: 267
8. 高从 等, 水处理技术, 1985, 11(5): 38

Study of a New Membrane Made of Polyacrylonitrile Spinning Solution

Cai Bangxiao
(The Development Center of Water Treatment Techaology, State Oceanic Administration, Hangzhou, 310012)

Abstract The effects of the process parameters for the solution castiog technology, such as temperature of castiog solution, temperature of coagulation bath, concentration of casting solution, etc. on membrane performances were studied with polyacrylonitrile spinning solution (PAN—SS) through the solution polymerization. It was indicated that productive process of PAN—SS membrane possesses remarked features in no evaporation step, no needing to adjust the spinning solution concentration in comparision with that of other's. The PAN—SS membrane for different usage can be acquired by changing related process parameter. The PVA/PAN composite membrane supported by the PAN—SS dry membrane with three—layer, 5nm of average pore size manifested superior pervaporation performance in separating alcohol aqueous solution. The morphology of the PAN—SS membrane was abserved by SEM, which corroborated the uniformity of structure and performance of the PAN—SS membrane.

Key words Polyacrylonitrile spinning solution, Polyvinyl alcohol, Separation membrane, Solution casting technology, Pervaporation

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c