

文章编号: 1007 - 8924(2008)06 - 0018 - 05

# 氯化锂对聚乙烯醇/聚醚砜膜透湿性能的影响

王元元, 张立志\*, 项 辉

(华南理工大学 化工与能源学院, 传热与节能教育部重点研究实验室, 广州 510640)

**摘 要:** 把 LiCl 当作添加剂加入到聚乙烯醇(PVA)铸膜液中,以聚醚砜膜(PES)作为支撑层,制备 PVA/PES 复合膜.测试了复合膜的透湿性能.结果表明:由 X 射线衍射图得 LiCl 的加入降低了 PVA 膜的结晶度. PVA/PES 复合膜与水的接触角随着 LiCl 含量的增加而逐渐减少,即随着 LiCl 含量的增加,复合膜的亲水性增强.这是由于 LiCl 具有强吸湿性.在保持铸膜液中 PVA 含量为 8%,交联剂(苹果酸)、催化剂(乙酸)浓度不变的情况下,改变 LiCl 的含量,膜的水蒸气总传质系数、渗透速率和湿交换效率随着 LiCl 含量的增加呈上升趋势,数据趋势与 X 射线衍射图、接触角等现象相符合.添加 LiCl 所制的复合膜不仅不能透过 CO<sub>2</sub>,而且还具有良好的水蒸气渗透性能.

**关键词:** 聚乙烯醇;非对称膜;碱金属;复合膜

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A

近年来随着膜技术研究的发展,利用膜的选择透过性进行除湿,这使得空气除湿方法有了重大发展,它与传统方法相比有许多优点:除湿过程连续,无腐蚀问题,无需阀门切换,无运动部件,系统可靠性高,易维护,能耗小<sup>[1]</sup>.除湿膜一般是采用亲水性膜.由于聚乙烯醇(PVA)具有严格的线型结构,其化学性质稳定,分子之间的氢键使其具有足够的热稳定性,分子链上大量的羟基使其具有高度的亲水性;且具有良好的成膜性及耐污染性,因而被广泛用作制备亲水膜的材料<sup>[2-4]</sup>.但是 PVA 膜易于溶胀乃至溶解,因此一般还需对其进行改性处理,如热处理、缩醛化、共混改性等<sup>[5-8]</sup>;也可加入少量金属盐对其进行改性,但对这方面的研究报道较少.本文的研究表明,PVA 铸膜液中加入 LiCl 可改善膜的结构和性能,选择适宜的铸膜液配方和成膜条件,从而得到优良的 PVA/PES 复合膜.

## 1 实验

### 1.1 原料和仪器

聚乙烯醇(PVA - 124),水解度 97 以上

(MOL %)进口分装,广州天马精细化工厂分装;无水氯化锂(LiCl),分析纯(AR),分子量 42.39,天津市科密欧化学试剂开发中心;L-苹果酸,上海伯奥生物科技有限公司;冰乙酸,AR,天津市百世化工有限公司;聚醚砜(PES),北京九鼎高科,孔径 0.45,厚 100 μm;真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司,DZF-6050 型;扫描电镜,PHILIPS,型号 XL-30;全自动 X 射线衍射仪,日本理学公司,型号 D/max-III A;扫描探针显微镜,本原纳米仪器公司,型号 CSPM-2003;视频光学接触角测量仪,德国 Dataphysics 公司,型号 OCA20.

### 1.2 膜的制备

用 PVA、乙酸、水和 L-苹果酸、无水氯化锂按一定配方制成铸膜液,采用涂敷法在聚醚砜膜上制成亲水膜,其中乙酸为交联反应的催化剂.

首先取一定量的 PVA 配成水溶液,在 80 ℃ 下搅拌 2 h,使其完全溶解.然后加入苹果酸、乙酸和不同质量的氯化锂,使其搅拌均匀.按照上述制备工艺,在保持铸膜液中 PVA 含量为 8%,交联剂(苹果酸)、催化剂(乙酸)浓度不变的情况下,改变添加剂

收稿日期: 2007 - 05 - 25; 修改稿收到日期: 2007 - 06 - 19

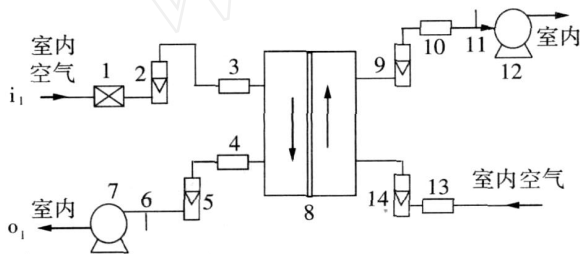
作者简介: 王元元(1983 - ),女,河南省南阳市人,硕士生,研究方向为传热与节能. \* 通讯联系人 lzzhang@scut.edu.cn

LiCl 的含量分别为 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 与 2.5%, 制得六种不同 LiCl 含量的 PVA 铸膜液. 静置脱泡, 在聚醚砜膜上涂敷 PVA 铸膜液, 然后将复合膜置于 100 °C 的烘箱使皮层 PVA 交联.

## 2 复合膜的性能评价

### 2.1 传质系数和渗透速率以及透湿效率

用全热交换器来测量膜的传质系数、渗透速率以及透湿效率. 一股室内空气在真空泵作用下经过电子除湿器除湿后形成一股低湿度的空气. 阀门 2 与旁通 6 用来控制除湿空气的流量. 另一股室内空气由阀门 14 与旁通 11 来控制流量. 两股具有湿度差的气流在膜的两侧进行逆时针, 会进行湿交换.



1. 电子除湿器; 2, 5, 9, 14. 转子流量计; 3, 4, 10, 13. 温湿度传感器; 6, 11. 旁通; 7, 12. 真空泵; 8. 全热交换器

图 1 水蒸气渗透性能测试装置示意图

Fig. 1 Schematic of test rig for water vapor permeations

### 2.2 湿传递系数的计算方法

为了计算方便, 对除湿空气在膜内的传质进行合理的假设:

- (1) 只有水蒸气透过膜.
- (2) 透过的水蒸气只影响膜空气出口的湿度, 不影响流量大小.
- (3) 两股气流的出口流量与进口流量均相等.

流经阀门 2 的除湿空气(以下简称气流 1), 进口处(用  $i_1$  表示)和出口处(用  $o_1$  表示)的含湿量(用  $w$  表示, kg/kg)以及流量(用  $V$  表示, mL/min)都可以测得, 气流 1 中水蒸气的变化量  $w_1$  (kg/s) 为:

$$w_1 = \left| \frac{V}{60 \times 10^6} (w_{1o} - w_{1i}) \right| \quad (1)$$

式中,  $\rho$  为除湿空气的密度 (kg/m<sup>3</sup>), 与温度以及含湿量有关, 考虑到是在常温下测量, 取干空气的密度为计算密度, 并且取  $\rho = 1.2$  kg/m<sup>3</sup>.

经阀门 14 的室内空气(以下简称气流 2), 进口处(用  $i_2$  表示)和出口处(用  $o_2$  表示)的含湿量(用

$w$  表示, kg/kg)以及流量(用  $V$  表示, mL/min)都可以测得, 气流 2 中水蒸气的变化量  $w_2$  (kg/s) 为:

$$w_2 = \left| \frac{V}{60 \times 10^6} (w_{2i} - w_{2o}) \right| \quad (2)$$

由式(1)、(2)得:

$$w = \frac{w_1 + w_2}{2} \quad (3)$$

水蒸气从空气到除湿气流中的总传质系数或者从除湿气流到空气的总传湿系数  $K$  (m/s) 的计算式为:

$$K = \frac{w}{a A w_m} \quad (4)$$

湿渗透速率  $P_e$  (kg/(m<sup>2</sup>·s)) 为:

$$P_e = \frac{w}{A} \quad (5)$$

式中,  $a$  为膜有效传递面积, m<sup>2</sup>.

$w_m$  是对数传递湿差 (kg/kg), 为:

$$w_m = \frac{(w_{2i} - w_{1o}) - (w_{2o} - w_{1i})}{\ln \frac{(w_{2i} - w_{1o})}{(w_{2o} - w_{1i})}} \quad (6)$$

湿交换效率  $\eta$  的计算式为:

$$\eta = \frac{(w_{2i} - w_{2o}) - (w_{1o} - w_{1i})}{2(w_{2i} - w_{1i})} \quad (7)$$

由于本试验在室内进行, 所以本文认为整个操作作为等温操作.

## 3 性能测试及表征分析

利用全热交换系统测量了六种不同 LiCl 含量的 PVA/PES 复合膜水蒸气渗透的总传质系数、渗透速率和湿交换效率; 利用改进的全热交换系统测量了复合膜的透湿和透 CO<sub>2</sub> 的性能; 利用扫描电镜 (SEM) 测量了具有代表性的复合膜的膜表面结构和断面结构; 利用接触角来测试不同 LiCl 含量对复合膜亲水性的影响; 通过 X 衍射对复合膜进行了微观上结构的了解和分析.

### 3.1 LiCl 对 PVA/PES 膜的结构的影响

对不同 LiCl 含量的 PVA/PES 膜的 X 衍射图进行了研究, 为了进行更好的作出对比, 特意对 PVA 粉末也作了 X 衍射图, 现举例进行分析, 见图 2.

由 X 射线衍射图看出, 制成 PVA 单层膜后 23°, 41° 处峰强度减弱, 结晶度略有下降. 交联后, 形成的交联网状结构限制了分子链的运动, 从而导致结晶度进一步下降. 渗杂 LiCl 复合膜的 X 射线衍射

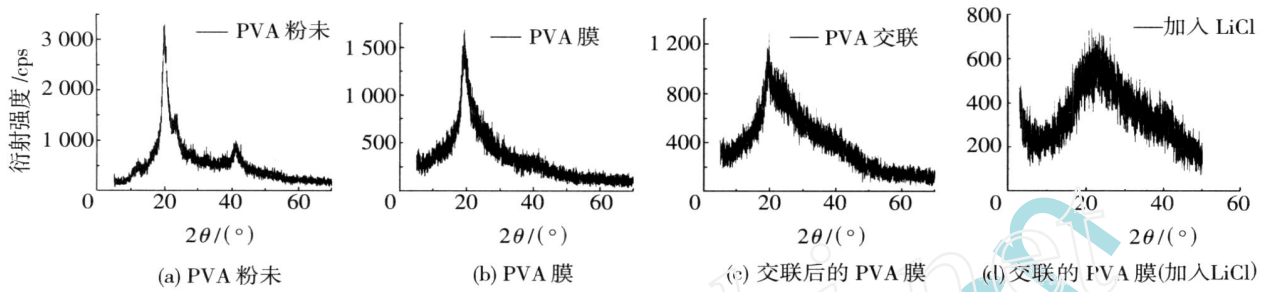


图 2 LiCl 对 PVA/PES 膜的 X 衍射图的影响

Fig. 2 Effect of LiCl on the PVA/PES X-ray diffraction diagrams

弥散峰无尖峰,证明其完全无定形,主要是因为交联反应和添加剂的加入破坏了 PVA 的线性规整结构,表现在 XRD 谱图中结晶峰强度减弱,LiCl 的存在会改变分子链的排列方式,阻碍晶格的生成,也就是说 LiCl 的加入破坏了 PVA 膜的规则线性结构从而导致结晶度降低。

### 3.2 LiCl 对 PVA/PES 膜接触角的影响

图 3 所示为保持铸膜液中 PVA 的含量为 8 %

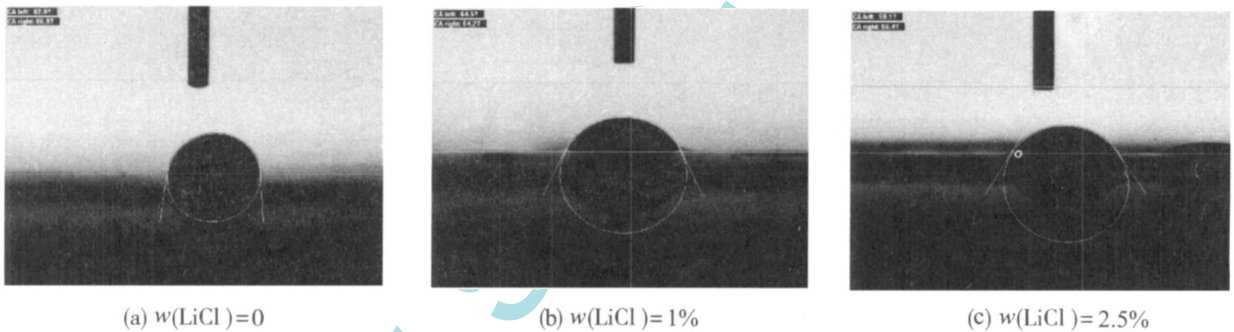


图 3 PVA/PES 膜的接触角随 LiCl 的变化量

Fig. 3 Variations of contact angle of PVA/PES composite membranes with LiCl content

### 3.3 PVA/PES 复合膜的透湿及透 CO<sub>2</sub> 性能分析和 SEM

利用改进的全热交换器系统测量了 PVA/PES 的透湿和透 CO<sub>2</sub> 的性能. 结果发现:普通聚醚砜膜

不变,改变 LiCl 含量从 0 %到 2.5 %,在所制成的复合膜中选出具有代表性的 3 张的接触角观察其亲水性.

由图 3 中(a)、(b)和(c)可以看出:在保持 PVA 含量为 8 %不变的情况下,PVA/PES 复合膜的接触角随着 LiCl 的含量的增加,接触角在减小,也就是说膜的亲水性随着 LiCl 的增加而在加强.这可能是由于 LiCl 具有强吸湿性,加入 LiCl 使膜表面游离的极性基团增多,因而显著地改善了复合膜的亲水性.

既能透过 H<sub>2</sub>O 蒸气也能透过 CO<sub>2</sub>,而 PVA/聚醚砜膜比普通膜的 H<sub>2</sub>O 蒸气透过性能高,但不能透过 CO<sub>2</sub>.

从 SEM 表征结果来显示,见图 4.

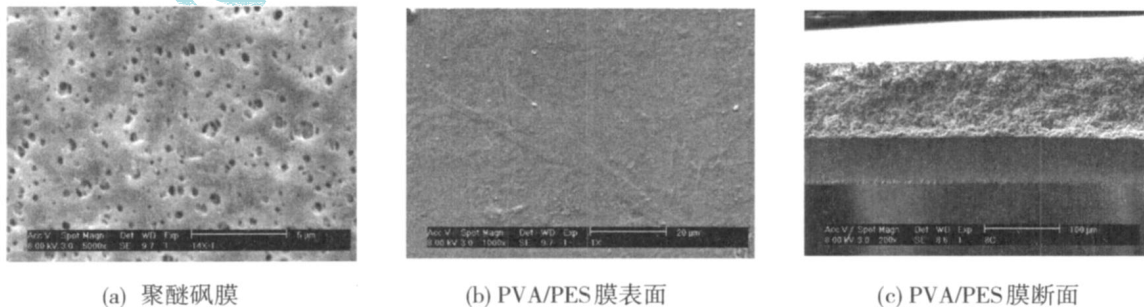


图 4 PVA/PES 膜表面和断面的微观结构

Fig. 4 Microscopic structure view of surface and cross section of PVA/PES membrane

由 PVA/PES 膜的表面和断面可以看出, PVA 在 PES 表面形成了一层非常致密且表面很平整的均质膜, 因此有利于阻止  $\text{CO}_2$  在膜中的渗透。

### 3.4 LiCl 含量对 PVA/PES 复合膜水蒸气渗透的总传质系数、渗透速率和湿交换效率的影响

图 5 为 PVA/PES 复合膜水蒸气渗透的总传质

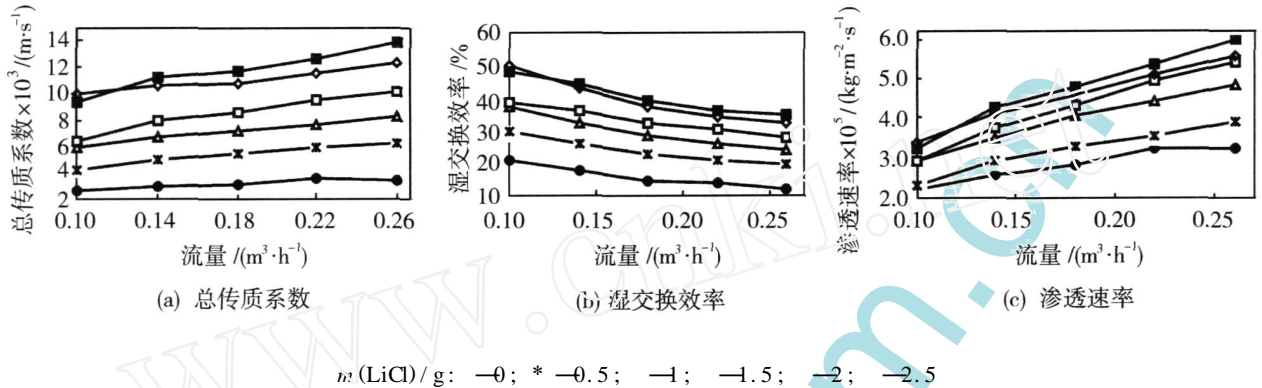


图 5 PVA/PES 复合膜水蒸气渗透的总传质系数、湿交换效率和渗透速率随 LiCl 含量的变化

Fig. 5 Total mass transfer coefficients, moisture exchange effectiveness and vapor permeation rates of vapor permeations with LiCl content variations in PVA/PES composite membranes

系数、湿交换效率和渗透速率随 LiCl 含量变化的曲线图。

由图 5 可以看出, 随着铸膜液中 LiCl 含量的增加, PVA/PES 复合膜的水蒸气渗透的总传质系数、渗透速率和湿交换效率均呈上升趋势。这主要是因为: 随着铸膜液中 LiCl 含量的增加, 所制的 PVA/PES 复合膜皮层中 LiCl 的含量增加, LiCl 和交联反应破坏了 PVA 的线型结构, 使其结晶度下降, 导致  $\text{H}_2\text{O}$  通量增大从而提高了膜的透湿性能。

对于气体除湿膜来讲, 水蒸气在膜内部的渗透行为仍然遵守溶解-扩散机理。水蒸气在高聚物中透过性能主要取决于溶解系数对整个透过系数的贡献<sup>[9]</sup>。LiCl 的加入提高了膜的亲水性, 使水蒸气在膜中的溶解系数增大, 从而提高了膜的透湿性能。

## 4 结论

1) 加入 LiCl 的 PVA/PES 膜与普通的复合膜相比, 具有更好的水蒸气渗透性能, 但几乎不能透过  $\text{CO}_2$ 。

2) 改变铸膜液中的 LiCl 的含量, 能有效地改善复合膜的水蒸气渗透性能。主要原因是 LiCl 的加入降低了 PVA 皮层的结晶度, 还提高了膜的亲水性, 从而使得膜的透湿性能有所提高。在保持铸膜液中 PVA 的含量为 8% 不变的情况下, 膜的水蒸气渗透的总传质系数、渗透速率和湿交换效率随着铸膜液中 LiCl 含量的增加呈上升趋势。从实验结果来看, 最佳 LiCl 含量浓度是 2.5% 左右。

## 参 考 文 献

- [1] 张立志. 除湿技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 318 - 320.
- [2] 吴秋林, 吴照和. PVA - PE 复合亲水分相膜的研制[J]. 膜科学与技术, 1995, 15(4): 29 - 44.
- [3] 李娜, 刘忠州, 续曙光. 耐污染膜 - 聚乙烯醇膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 1999, 19(3): 1 - 7.
- [4] 鲍际秀, 张良莹, 姚 熹. 聚乙烯醇 - 氯化锂湿敏薄膜的制备与表面形貌[J]. 电子元件与材料, 2003(5): 24 - 27.
- [5] Katz M G, Wydeven T. Selective permeability of PVA membranes ( ) Heat treated membranes [J]. J Appl Polym Sci, 1982, 27(1): 79 - 87.
- [6] Lang K, Mtsuura T, Chowdhury G, *et al.* Preparation and testing of polyvinyl alcohol composite membranes or reverse osmosis[J]. Can J Chem Eng, 1995, 73(5): 686 - 691.
- [7] Wang Qi, He Lingyun, Huang Jingui. Supermolecular structure and mechanical properties of P(AN - AM - AA)/PVA intermacromolecular complex formed through hydrogen bonding[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 64(11): 2089 - 2096.
- [8] Guo Ruili, Hu Changlai, Li Ben, *et al.* Pervaporation separation of ethylene glycol/water mixtures through surface crosslinked PVA membranes: Coupling effect and separation performance analysis[J]. J Membr Sci, 2007, 289(1 - 2): 191 - 198.
- [9] Di Landro L, Pegoraro M, Bordogma L. Interactions of polyether - polyurethanes with water vapor and water -

methane separation selectivity[J]. J Membr Sci, 1991, 64

(3):229 - 236.

## Effects of lithium chloride additives on the moisture permeability of PVA/ PES membranes

WANG Yuanyuan, ZHANG Lizhi, XIANG Hui

(Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract :** The composite membranes with polyvinylalcohol (PVA) as separating layer material and polyethersulfone (PES) as supporting layer material were prepared. The LiCl was used as the additive. The vapour permeability of membranes was tested. X - ray diffraction patterns revealed that the crystallinity of the membrane was decreased when the LiCl additive was added into the solution. The contact angle decreased with the increase of LiCl. In other words, the more LiCl, the stronger hydrophilicity. The total vapor transfer coefficient, the vapor permeation rate, and the moisture transfer efficiency of the membranes increase with the content of the LiCl increasing, when the mass fraction of PVA was kept to be 8%. The experimental results indicated that the membranes with LiCl had better vapor penetrability while CO<sub>2</sub> couldn't permeate.

**Key words :** poly(vinylalcohol); asymmetric membrane; alkali metal; composite membrane

(上接第 17 页)

## Study on the model of partial blocking filtration mechanism in constant - rate microfiltration process of non - Newtonian fluid

RI Sonil<sup>1</sup>, XU Zhenliang<sup>1</sup>, ZHOU Ying<sup>1</sup>, CHEN Guie<sup>2</sup>, KIM Yongkug<sup>1</sup>

(1. Membrane Science and Engineering R & D Laboratory, Chemical Engineering Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Department of Chemical Engineering, Shanghai Institute of Application Technology, Shanghai 200235, China)

**Abstract :** Membrane filtration mechanism is one of major study projects for membrane filtration process. In order to depict the mathematic model of the pressure variation for partial blocking of MF membrane under constant rate condition, the basic membrane filtration equation for non - Newtonian fluid was established based on the extended Darcy equation for non - Newtonian fluid and the pressure variation rule of MF for non - Newtonian fluid was derived by introducing the model of partial blocking MF. The above model was proved by the flat membrane filtration test for CMC solution of 0.5% using polyamid (PA, 0.22 μm, 0.45 μm) membrane under the constant rate condition. Results indicated that the experiment data basically fitted with the derived model.

**Key words :** microfiltration membrane; constant rate; partial blocking; non - Newtonian fluid; pressure variation rule