

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.007

溶液结晶-聚合物扩散法 PVDF/LiCl 超滤膜制备及性能

刘祯浩, 赵梓年, 王昆, 沈惠玲
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 为制备超高水通量聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤膜, 以溶液结晶-聚合物扩散 (CCD) 法为基础, 无水氯化锂 (LiCl) 作为致孔剂和亲水改性剂, *N,N*-二甲基乙酰胺作为溶剂, 采用共混法制备 PVDF/LiCl 超滤膜。通过扫描电子显微镜对 PVDF/LiCl 超滤膜的断面结构进行表征, 分析证明超滤膜内部存在较好的联通结构, 并且生成了大孔结构与指状孔结构。接触角及成膜动力学测试结果表明, LiCl 质量分数为 2% 时, 超滤膜的亲水性最好, 成膜速率最快。水通量与截留率测试结果显示, 随着 LiCl 含量增加, 超滤膜在水通量急剧增大的基础上, 截留率下降幅度小, LiCl 质量分数为 1% 时综合性能最佳, 水通量为 $1\,190.48\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 截留率为 83.21%, 通量恢复率达到 84.46%。CCD 法制备的 PVDF/LiCl 超滤膜在处理水污染领域具有巨大的可发展潜力。

关键词: 聚偏氟乙烯; 氯化锂; 超滤膜; 水通量

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0037-05

Preparation of PVDF/LiCl Ultrafiltration Membrane by Solution Crystallization-Polymer Diffusion Method

Liu Zhenhao, Zhao Zinian, Wang Kun, Shen Huiling

(School of Chemical Engineering and Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: In order to prepare ultra-high water flux polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane, with anhydrous lithium chloride (LiCl) as poreforming agent and hydrophilic modifier, and *N,N*-dimethylacetamide as solvent, PVDF/LiCl ultrafiltration membrane was prepared by blending method based on solution crystallization polymer diffusion (CCD) method. The cross section structure of PVDF/LiCl ultrafiltration membrane was characterized by scanning electron microscopy. It was proved that there was a good interconnection structure in the membrane, and the macroporous structure and fingerlike pore structure were generated. The test results of contact angle and film forming kinetics showed that the best hydrophilicity and the fastest film forming rate were obtained when the content of LiCl was 2%. The test results of water flux and rejection rate showed that the rejection rate of the ultrafiltration membrane decreased slightly when the water flux increased sharply. The best performance was achieved when the content of LiCl was 1%, the water flux was $1\,190.48\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, the rejection rate was 83.21%, and the flux recovery rate reached 84.46%. CCD PVDF/LiCl ultrafiltration membrane has great potential in the field of water pollution treatment.

Keywords: polyvinylidene fluoride; lithium chloride; ultrafiltration membrane; water flux

当今世界水资源越来越成为每个国家关注的重点, 水资源的可持续开发是现代社会的经济可持续发展的支柱, 而工业化和人类活动使得水资源逐渐短缺^[1]。自 20 世纪 70 年代电泳涂装首次投入工业生产以来, 超滤膜逐渐成为一种安全、清洁、经济和有效的广泛分离工具, 特别是在处理水和废水中的成分和污染物等方面^[2]。在过程中几乎不发生化学变化, 不会产生相变, 适用于大多性质相似的物

质, 这是膜分离技术的主要优点, 而且耗费的能量很少, 因此与其它技术相比, 效率更高^[3]。

聚偏氟乙烯 (PVDF) 树脂已成为常用的塑料材料, 其结晶度为 65%~78%, 熔点为 172℃, 热变形温度为 112~145℃, 外观为半透明或白色粉体或颗粒^[4]。PVDF 是一种非常稳定、半结晶的聚合物, 具有较高的耐化学性、热稳定性和膜制备性能。除此之外, PVDF 还应用于许多领域, 包括膜蒸馏、水处

通信作者: 沈惠玲, 副教授, 博士, 主要研究方向为聚合物共混与复合, 功能材料, 环境友好高分子材料

收稿日期: 2021-04-09

引用格式: 刘祯浩, 赵梓年, 王昆, 等. 溶液结晶-聚合物扩散法 PVDF/LiCl 超滤膜制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6): 37-41.

Liu Zhenhao, Zhao Zinian, Wang Kun, et al. Preparation of PVDF/LiCl ultrafiltration membrane by solution crystallization-polymer diffusion method[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 37-41.

理、气体污染物的去除和分离、生物乙醇等生物能源燃料的回收、锂离子电池分离器以及为复合膜合成提供物理支持^[5-9]。但是由于PVDF的高疏水性,限制了PVDF在超滤膜中的应用,因此研究人员采用各种方法改善PVDF的疏水性,同时开发其它应用价值^[10]。膜按组成主要分为高分子膜和无机膜。良好分离性能的高分子膜主要是通过物理或化学方法结合制备,普遍采用的就是相分离法^[11]和复合膜法^[12],其它方法包括冷冻干燥法、定向拉伸法、熔融挤压法等,制备复合膜还可采用等离子聚合^[13]、界面聚合^[14]等。

溶液结晶-聚合物扩散(CCD)法基于冷冻干燥法与流延法的结合^[15],已发展成为一种独特的制备具有多孔材料的技术,并应用于催化剂载体结构、固体氧化物燃料电池和气体、液体分离膜的制备。CCD法通过对在模具中的铸膜液快速冷冻,冻结高分子链,达到溶剂结晶的效果,之后在冰水浴中进行萃取,实现溶剂交换,最终成膜。CCD法制备的膜孔径小、膜孔分布窄,但水通量极大^[16]。

笔者利用PVDF作为超滤膜的基体,加入亲水性致孔剂氯化锂(LiCl),通过CCD法,制备出PVDF/LiCl超滤膜。采用紫外分光光度计和扫描电子显微镜(SEM)对超滤膜的结构和形态进行了表征,研究了超滤膜的成膜速率、亲水性、孔隙率、水通量及抗污染能力等性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PVDF:纤维级,天津大学科威公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,天津市江天化工技术有限公司;

LiCl:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

牛血清白蛋白(BSA):98%,天津市景泓鑫商贸有限公司。

1.2 仪器与设备

恒温磁力搅拌器:JB-1型,上海雷磁新泾仪器有限公司;

紫外分光光度计:UV759S型,上海仪电分析仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6380LV型,日本电子株式会社;

静音无油空压机:KX-300型,济南清川仪器有限公司;

超滤杯:SCM-50型,上海原子能物理研究所;

电子天平:FA1104N型,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 PVDF/LiCl超滤膜的制备

(1) 铸膜液的制备。

称取85 g PVDF与DMAc配成固含量85%的溶液,置于三口烧瓶中,分别按照质量分数0, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%加入LiCl,将混合体系超声分散处理,在60℃恒温水浴反应2 h,得到铸膜液。

(2) PVDF/LiCl超滤膜的制备。

将铸膜液倒出至干燥洁净的烧杯中,放入恒温真空干燥箱中进行脱泡,将铸膜液用两端固定铜丝的玻璃棒在干燥、洁净、耐低温的玻璃板上刮平,之后迅速放入-80℃的低温环境中,冷冻持续15 min,将冷冻后的玻璃板迅速取出放入冰水混合浴中,期间定时更换冰块,保证体系的低温环境,静置24 h后取出。得到CCD法制备的PVDF/LiCl超滤膜。

1.4 测试与表征

(1) SEM测试。

将膜裁剪成3 cm × 10 cm,浸泡在50%的丙三醇溶液中,24 h后取出自然晾干,用液氮淬断,对断面喷金处理后用SEM观察。

(2) 成膜动力学。

将一束较亮的特定光源放置在光敏电阻的上方进行照射,同时,在一个较小的玻璃板上用剩余的三口烧瓶中的铸膜液刮制成膜,将其平稳放置在培养皿中,放在光源和光敏电阻装置之间,让光透过铸膜液使电阻接受透射过来的光强度。之后改变电阻大小,由于光源恒定,所以电压会发生相应的变化,然后通过电脑记录相应的电压值。每秒可以得到约28个数据,通过测试得到的电压值和时间的线性关系,求得斜率即为成膜速率。

(3) 超滤膜的孔隙率。

孔隙率指材料中孔隙体积占总体积的百分比,反映了材料的密实程度。首先将膜裁剪成3 cm × 3 cm,称出湿重 m_1 ,在放入烘箱中30 min测出干重 m_2 ,按式(1)计算孔隙率(φ)。每组测三个试样计算平均值。

$$\varphi = \frac{\frac{m_1 - m_2}{\rho_1}}{\frac{m_1 - m_2}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_1 ——水的密度, g/cm³;

ρ_2 ——膜的密度, g/cm³。

(4) 超滤膜的吸湿率。

吸湿率是指干燥状态下的膜,投入蒸馏水中一定时间吸收水分含量的大小。将膜裁剪成 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$,干重记为 m_3 ,吸收水分后的质量记为 m_4 ,按式(2)计算吸湿率(ω)。每组测三个试样计算平均值。

$$\omega = \frac{m_4 - m_3}{m_3} \times 100\% \quad (2)$$

(5) 超滤膜的水通量。

水通量表示在一定温度下单位时间内通过膜单位面积的水的体积或质量。将膜裁成一定大小的圆形试样,放置于超滤杯中,加一定量的水,在 0.1 MPa 的条件下预压 10 min 再进行测试。利用式(3)计算水通量(J)。

$$J = \frac{V}{At} \quad (3)$$

式中: V ——滤出的蒸馏水体积, L;

A ——膜的有效面积, m^2 ;

t ——滤出时间, h。

(6) 超滤膜的截留率。

首先配置 1 g/L 的 BSA 溶液,然后将 BSA 溶液稀释成不同浓度,利用紫外分光光度计(278 nm)测定不同浓度的吸光度,绘制浓度与吸光度的线性曲线,根据该曲线得到利用超滤杯过滤前后的浓度大小,按式(4)计算截留率(R)。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_d}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_p ——滤水后浓度, g/L ;

C_d ——滤水前浓度, g/L 。

(7) 超滤膜的通量恢复率。

实验中通常以通量恢复率(F_{FR})来评价超滤膜的抗污染性能,按式(5)计算。

$$F_{FR} = \frac{J_0 - J_t}{J_t} \times 100\% \quad (5)$$

式中: J_0 ——纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

J_t ——清洁后水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

(8) 超滤膜的接触角。

将膜裁剪成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$,粘贴在载玻片上,采用五点法在接触角仪器上进行测定。通过仪器测出共混膜表面和水滴之间夹角,即为接触角。

2 结果与讨论

2.1 PVDF/LiCl 超滤膜的成膜动力学

表 1 为 PVDF/LiCl 超滤膜的成膜速率。从表

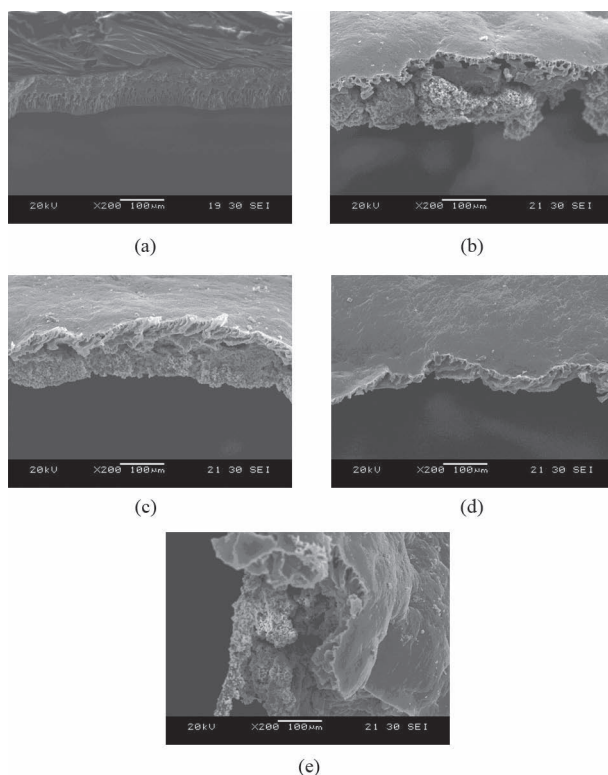
1 可以看出,随着 LiCl 含量增加,成膜速率从 12.68 逐渐增大到 13.87 ,这是因为 LiCl 有亲水性,在溶剂交换过程中可以快速被溶解到非溶剂水中,达到加快溶剂-非溶剂交换速度的目的,使膜的固化速度加快,但是含量达到 4% 时,铸膜液黏度增大,不利于分相,使得成膜速率下降到 13.41 。

表 1 PVDF/LiCl 超滤膜的成膜速率

项目	LiCl 质量分数 / %				
	0	0.5	1	2	4
成膜速率	12.68	12.84	13.25	13.87	13.41

2.2 PVDF/LiCl 超滤膜的孔结构

图 1 为 PVDF/LiCl 超滤膜的 SEM 照片。从图 1 可以看出,CCD 法制备的超滤膜的孔结构类似,这是由于 CCD 法处于低温环境中,因此在成膜阶段高分子链容易冻结,分子链运动受到阻碍,许多溶剂在冻结的分子链间迅速冷却,发生结晶,结晶后的溶剂扩大了分子链之间的间距,从而使得膜内的连通性变好。并且在纯 PVDF 膜和 PVDF/LiCl 超滤膜中都观察到典型的不对称形貌,具有致密层和指状孔结构。随着 LiCl 含量的增加,增加了膜内孔隙, LiCl 添加剂为铸膜液提供了更多的氢键受体,水分子更容易与亲水—OH 基团之间的氢键相互作用,



LiCl 含量: a—0%; b—0.5%; c—1%; d—2%; e—4%

图 1 PVDF/LiCl 超滤膜 SEM 照片

LiCl 从膜内迁移到其表面。因此, LiCl 浓度高在膜中更容易形成更大的孔隙。

2.3 PVDF/LiCl 超滤膜的孔隙率

表 2 为 PVDF/LiCl 超滤膜的孔隙率。从表 2 可以看出,随着 LiCl 用量增加,孔隙率逐渐增大。LiCl 处于低浓度时,在膜内添加剂被停留,无法移动到膜表面,孔隙的形成受到限制,孔隙率较低; LiCl 浓度增加时, Li^+ 的大量释放,在铸膜液中会形成更多的 PVDF 团聚,从而导致表面产生更严重的裂纹,使得膜表面的不规则程度变高,孔隙率有一定的提高,而且更多的 LiCl 迁移到膜表面,或从膜的指状孔中逸出,孔隙率变大。

表 2 PVDF/LiCl 超滤膜的孔隙率

项目	LiCl 质量分数				
	0	0.5	1	2	4
孔隙率	79.08	80.31	80.80	83.41	88.95

2.4 PVDF/LiCl 超滤膜的吸湿率

表 3 为 PVDF/LiCl 超滤膜的吸湿率。从表 3 可以看出,吸湿率整体趋势先增加后减小,在相转化过程中,溶剂与非溶剂的交换,铸膜液中少量的粒子被析出,造成了较大的空穴产生在膜表面,而且 LiCl 含量的增加使得更多小分子附着到膜表面,起到毛细作用,从而提高吸湿率。但是 Li^+ 浓度提高,体系内团聚效应明显,该效应使得内部孔隙发生阻塞,减少水分子扩散进入膜内的能力,不利于溶剂与非溶剂交换,从而降低吸水性能。

表 3 PVDF/LiCl 超滤膜的吸湿率

项目	LiCl 质量分数				
	0	0.5	1	2	4
吸湿率	60.09	70.83	98.43	90.16	72.22

2.5 PVDF/LiCl 超滤膜的接触角

表 4 为 PVDF/LiCl 超滤膜的接触角。接触角是膜材料亲水能力的表现,通常来说,接触角小亲水性好。相比纯 PVDF 膜的 80° ,添加 LiCl 后 PVDF 超滤膜的接触角都减小。相比于纯 PVDF 膜, PVDF/LiCl 膜由于具有亲水性—OH 基团而具有较小的接触角,并且由于 LiCl 为体系增加了更多的氢键受体,加速了氢键的形成,使得接触角减小, LiCl 使得铸膜液中更多的内部指状孔在分相阶段产生,超滤膜的内部结构得到改善,膜的内部更容易吸引水分子进入,从而让超滤膜更容易被湿润,但是由于 LiCl 的增多,体系黏度变大,固化成膜的过程会受到抑制,水分子与 DMAC 之间的相互扩散被阻碍,导致了接触角变大。

表 4 PVDF/LiCl 超滤膜的接触角

项目	LiCl 质量分数 / %				
	0	0.5	1	2	4
接触角 / ($^\circ$)	80.00	64.78	55.23	48.66	66.21

2.6 PVDF/LiCl 超滤膜的水通量与截留率

表 5 为 PVDF/LiCl 超滤膜的水通量与截留率。由表 5 可以看到,采用 CCD 法制备的 PVDF/LiCl 超滤膜的水通量都获得了极大的提高,大约为 5 倍,最高的甚至达 $1190.48 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,说明 CCD 法促进了致密皮层的生成,大孔结构与微孔结构变多,增加了改性膜的连通性,添加 LiCl 的超滤膜的水通量都有了极大提高,说明 LiCl 可以显著提高膜的渗透能力。此外,在聚合物高浓度的含盐铸造溶液中,由于阳离子的释放,会形成聚合物团聚和瞬时交联,铸膜液中的聚合物浓度发生变化,导致凝固速率分布不均匀,形成裂纹,增加超滤膜的表面粗糙度,为水的传输提供了有效面积,使得通量上升。

表 5 CCD 法 PVDF/LiCl 超滤膜的水通量与截留率

项目	LiCl 质量分数 / %				
	0	0.5	1	2	4
水通量 / [$\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$]	195.77	900.73	1034.24	1190.48	1070.21
截留率 / %	70.21	85.23	83.21	80.06	87.21
通量恢复率 / %	80.64	87.23	84.46	80.17	82.38

从表 5 还可看出,加入 LiCl 后截留率先减小后增大,结合水通量分析, LiCl 的加入使得膜内形成了更多的孔结构,并且使得膜内孔隙分布更加均匀,大大提高了水通量,但是 LiCl 作为小分子,采用 CCD 法在低温时迅速结晶,提高了成膜速率,在成膜过程中迅速从膜中析出,孔结构得到改善,连通性变好。因此相比纯膜,改性膜的截留率都提高了。但是 Li^+ 的增多,与溶剂中的羰基相互作用变强,形成一种网络结构,阻碍了分子链的运动,分子链在固化过程中来不及运动就被冻结,分子链排列的紧密性下降,成膜速率略微下降,产生的大孔结构增多,截留率下降。但是截留率下降的范围不是很大,这表明 CCD 法对 LiCl 改性超滤膜的性能有促进的作用。截留率的上升主要是因为团聚效应,使得部分 LiCl 团聚后阻碍了分相过程,形成了更多不规则的微孔,孔内连通性变差,因此通量下降,截留率上升。

膜的抗污染性能可以根据蛋白质在膜上的吸附量来表征,通量恢复率表征的是膜的回收性能。较高的通量恢复率意味着膜具有更好的抗污染性能。LiCl 的加入使得膜表面有更多的亲水基团,可以连接更多的分子,形成一层水化层,阻止蛋白质的

吸附。如表 5 所示,对于改性 PVDF 膜,通量恢复率随 LiCl 含量增加而先减小后增大,但是添加 LiCl 后整体有所上升。

3 结论

(1) 通过 CCD 法,以 PVDF 和 LiCl 为原料,制备出 PVDF/LiCl 超滤膜,膜内产生更多微孔与指状孔,膜内连通性能提高,并且随着 LiCl 含量的增加,PVDF/LiCl 超滤膜孔隙率变大,成膜速率变快。

(2) CCD 法制备的 PVDF/LiCl 超滤膜吸湿性与亲水性不会受到影响,但是二者都会随着 LiCl 含量增加呈现先增加后减小的趋势,尤其是 LiCl 质量分数为 1% 和 2% 时,分别具有优异的吸湿性与亲水性。

(3) CCD 法制备的超滤膜可以极大地提高水通量,并且随着添加剂 LiCl 含量的增加而提高,最大可以达到 $1190.48 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。PVDF/LiCl 超滤膜可以在极大提高水通量时保证其它性能受到的影响不大,在 LiCl 质量分数为 1% 时综合效果最佳,水通量为 $1034.24 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率为 83.21%,通量恢复率达到 84.46%。

参考文献

- [1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature* 2008,452:301–310.
- [2] Aani S A, Mustafa T N, Hilal N. Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering:A comprehensive statistical review over the past decade, *ournal of water process engineering*[J]. *Journal of Water Process Engineering*,2020. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101241.
- [3] Abdullah N, Yusof N, Lau W J, et al. Recent trends of heavy metal removal from water / wastewater by membrane technologies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019,76:17–38.
- [4] 牛旭. PVDF 膜的改性及其性能研究[D]. 天津:天津科技大学, 2016:7–10.
Niu Xu. Modification of PVDF membrane and its performance research[D]. Tianjin:Tianjin University of Science and Technology, 2016:7–10.
- [5] Kang G D, Cao Y M. Application and modification of poly(PVDF) membranes——A review[J]. *J Membr Sci*,2014,463:145–165.
- [6] Rajabzadeh S, Maruyama T, Ohmukai Y, et al. Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation method[J]. *Separ Purif Technol*,2009,66:76–83.
- [7] Jiang J, Zhu L, Zhu L, et al. Surface characteristics of a self-polymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films[J]. *Langmuir*,2011,27:14180–14187.
- [8] Zhang W, Shi Z, Zhang F, et al. Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux[J]. *Adv Mater*,2013,25:2071–2076.
- [9] Liu F, Hashim A, Liu Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. *J Membr Sci*,2011,375:1–27.
- [10] 张凯博,王琪,李雨娥,等. 离子液体改性 PVDF 膜的应用研究进展[J]. *广东化工*,2019,46(19):100–101.
Zhang Kaibo, Wang Qi, Li Yu e, et al. Research progress on application of ionic liquid modified PVDF membrane[J]. *Guangdong Chemical Industry*,2019,46(19):100–101.
- [11] Miśkiewicz A, Zakrzewska-Koltuniewicz G, Pasieczna-Patkowska S. Photoacoustic spectroscopy as a potential method for studying fouling of flat-sheet ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*,2019. doi:10.1016/j.memsci.2019.04.048.
- [12] Tang Y, Lin Y, Ma W, et al. Preparation of microporous PVDF membrane via tips method using binary diluent of DPK and PG[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2010,118(6):3 518–3 523.
- [13] 李帅,张均,张成彬,等. 聚氨酯多空材料制备方法研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*. 2018,16:34–39.
Li Shuai, Zhang Jun, Zhang Chengbin, et al. Progress in preparation of polyurethane polyhollow materials[J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*,2018,16:34–39.
- [14] Liu M, Liu S, Xu Z, et al. Formation of microporous polymeric membranes via thermally induced phase separation:A review[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*,2016,10(1):57–75.
- [15] Liu Tong, Chen Yu, Fang Shumin, et al. A dual-phase bilayer oxygen permeable membrane with hierarchically porous structure fabricated by freeze-drying tape-casting method[J]. *Journal of Membrane Science*,2016.doi:10.1016/j.memsci.2016.07.046.
- [16] Wang Bo, Ji Jing, Li Kang. Crystal nuclei templated nanostructured membranes prepared by solvent crystallization and polymer migration[J]. *Nature Communications*,2016.doi:12804. doi:10.1038/ncomms12804.