

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.005

PVDF 含量对中空纤维膜性能影响

杨敬葵, 向力, 张凯舟, 靳进波, 杨园园, 秦青青, 李科裕

(贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要:以聚偏氟乙烯(PVDF)为制膜基质、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂、聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP K30) 为致孔剂、吐温 80 为乳化剂, 采用非溶剂致相分离法制备 PVDF 中空纤维膜。研究了 PVDF 含量对中空纤维膜结构与性能的影响。结果表明, 随着 PVDF 含量的增加, 膜断面指状孔变得细长, 平均孔径降低, 膜内表面孔增大, 力学性能在 PVDF 质量分数为 17% 时有较大的提高, 此时膜的热导率降低不明显, 该 PVDF 中空纤维膜可作为相变储能材料的封装载体。

关键词:聚偏氟乙烯; 含量; 孔结构; 导热

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0022-05

Effect of PVDF Content on Thermal Conductivity of Hollow Fiber Membrane

Yang Jingkui, Xiang Li, Zhang Kaizhou, Jin Jinbo, Yang Yuanyuan, Qin Qingqing, Li Keda

(Guizhou Material Industry Technology Research Institute, Guiyang 550014, China)

Abstract : Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes were prepared by non-solvent phase separation method, using *N,N*-dimethylacetamide (DMAC), polyvinylpyrrolidone K30 (PVPK30), and Tween 80 as solvent, pore-foaming agent and emulsifier, respectively. The effect of PVDF content on the structure and properties of hollow fiber membrane were studied. The results show that the finger pores of the membrane cross section become slender and the average pore size decreases with the increase of PVDF content, and the holes on the inner surface is enlarged. The mechanical properties are greatly improved when the mass fraction of the PVDF is 17%, and the thermal conductivity of the membrane does not decrease obviously. The PVDF hollow fiber membrane can be used as the packaging carrier of phase change energy storage materials.

Keywords : polyvinylidene fluoride ; content ; pore structure ; thermal conductivity

聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好的热稳定性、耐化学药品性和化学稳定性, 应用广泛^[1]。使用 PVDF 所制备的中空纤维膜具有比表面积大、分离效率高等特点, 常常被用于膜分离领域^[2-4]。由于 PVDF 本身是疏水的, 在膜分离领域应用时需要对其改性^[5-8], 以提高其抗污染性能, 这个过程工艺复杂, 不易产业化。若利用 PVDF 中空纤维膜孔隙率高的优势应用到相变储能领域, 可无需亲水改性, 并使其能够与疏水性相变材料更好的浸润, 不发生脱离。可通过改变聚合物浓度、溶剂组成、添加剂含量、喷丝板结构等条件改善膜的孔结构和力学性能, 使其可作为相变材料的载体。魏永等^[9]对 PVDF

平板膜成膜的多种影响因素进行了概括, 并通过水通量和截留率性能确定了制膜工艺条件。张文娟等^[10]发现随着混合稀释剂中磷酸三乙酯(TEP)含量的增加, PVDF 球粒粒径减小, 孔隙率增加, 断裂强度降低。Cui Zhenyu 等^[11]采用具有较高临界溶解温度的稀释剂混合物制备 PVDF 中空纤维膜, 通过调配稀释剂比例减小了外表面的皮层厚度。Lin Long 等^[12]通过混合稀释剂三乙酸甘油酯和癸二酸二丁酯的比例, 得到膜孔的双连续结构, 膜孔隙率为 64%, 断裂强度为 2.7 MPa。N. T. Hassankiadeh 等^[13]研究了不同分子量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)下中空纤维膜的形貌、粗糙度、膜整体结构等性能, 通

基金项目: 贵州省工业攻关项目, 黔科合支撑 [2018]2183

通讯作者: 杨敬葵, 硕士, 主要从事聚合物膜材料研究 E-mail: jkyang2006@126.com

收稿日期: 2020-04-19

引用格式: 杨敬葵, 向力, 张凯舟, 等. PVDF 含量对中空纤维膜性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7): 22-26.

Yang Jingkui, Xiang Li, Zhang Kaizhou, et al. Effect of PVDF content on thermal conductivity of hollow fiber membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7): 22-26.

过溶剂和添加剂的作用诱导了膜的多孔结构和 β 晶型的生成。郭春刚等^[14]通过添加非溶剂甘油调节孔径分布,优化纺丝液性能指标。陈梅等^[15]发现聚乙二醇 400 (PEG400) 的加入能够提高膜表面的开孔率。J. T. Jung 等^[16]设计了一种三重喷丝板结构,以防止铸膜液与非溶剂直接接触,而且通过溶剂向非溶剂的单向扩散,控制交换速率和温度梯度,制备高孔隙率膜。上述研究方法都是从水处理领域进行研究,鲜有报道是从相变材料封装载体角度考察。

考虑到 PVDF 中空纤维膜具有较好的断裂强度和韧性,并具有大的孔隙率,笔者以 PVDF 为制膜基质, *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 为溶剂、PVP K30 为致孔剂、吐温 80 为乳化剂,采用非溶剂致相分离法制备 PVDF 中空纤维膜,通过研究 PVDF 含量对膜结构和性能的影响,以期能获得可用于相变储能材料封装载体的 PVDF 中空纤维膜。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF: Solvay 6020, 比利时索尔维集团;

PVPK 30: 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司;

DMAc: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

吐温 80: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

纺丝生产线: 自制;

旋转黏度仪: NDI-5 s 型, 上海昌吉地质仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): Quanta FEG250 型, 美国 FEI 公司;

压汞仪: AutoPore IV 9510 型, 美国麦克仪器有限公司;

电子万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

激光导热仪: LFA-467 型, 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 PVDF 中空纤维膜的制备

将原材料按一定质量分数加入到 70℃ 的反应釜中, 混合搅拌直到形成均相铸膜液, 溶料过程持续 24 h, 真空脱泡 24 h, 然后将铸膜液通过喷丝板挤出, 并经非溶剂 (去离子水) 交换后卷绕成丝, 使用去离子水萃取膜中残余的溶剂, 所制备的样品分别命名为 S1, S2, S3, S4, 具体铸膜液配方见表 1 (单位是质量分数, %)。

表 1 不同 PVDF 含量的中空纤维膜的铸膜液组成

样品编号	PVDF	PVP	吐温 80	DMAc	%
S1	13	5	5		77
S2	15	5	5		75
S3	17	5	5		73
S4	19	5	5		71

1.4 膜性能测试及表征

(1) 铸膜液黏度。

在 70℃ 下对铸膜液测试 3 次, 最后的结果为 3 次测试的平均值。

(2) 微观形貌。

将 PVDF 中空纤维膜在液氮中冷冻淬断, 在 35℃ 烘箱中烘 12 h, 然后在样品的表面上进行喷金处理, 采用 FESEM 观察膜的断面和内外表面形貌。

(3) 孔隙率、孔径分布、平均孔径。

采用压汞仪测试膜的孔隙率、孔径分布、平均孔径, 分析孔径范围: 5 ~ 340 000 nm, 质量为 2 ~ 3 g, 样品尺寸不超过 15 mm × 15 mm × 15 mm。

(4) 力学性能。

在光学显微镜下测量中空纤维膜的内外径, 将长度为 15 cm 的膜丝夹持在微机控制万能试验机上, 拉伸速率设置为 50 mm/min, 模具间距为 100 mm, 记下膜丝断裂时的最大力 F , 取 5 组相同样品重复测试然后取其平均值, 断裂强度 (δ) 通过公式 (1) 进行计算:

$$\delta = F / [\pi (D^2 - d^2) / 4] \quad (1)$$

式中: F ——最大力, N;

D ——膜的外径, m;

d ——膜的内径, m。

(5) 导热性能。

为了保证测试结果的客观准确, 采用激光导热仪分别在 30, 25, 20℃ 下测试热导率, 这三个温度点对膜材料本身的热膨胀系数几乎无影响。

2 结果与讨论

2.1 PVDF 含量对铸膜液黏度的影响

随着 PVDF 含量的增加, 铸膜液的黏度呈逐渐增加的趋势。PVDF 铸膜液黏度需要在一个合理的范围内才能进行纺丝, 黏度过小, 卷绕成型过程中膜丝受力容易断裂, 无法形成性能稳定的膜丝; 黏度过大, 铸膜液经喷丝头出丝时, 容易在此处囤积, 导致纺制的丝是偏心或实心。图 1 为不同 PVDF 含量下铸膜液的黏度, PVDF 质量分数为 13% 时, 铸膜液黏度为 4.6×10^3 mPa · s, PVDF 质量分数为 19% 时, 铸膜液黏度为 8.9×10^4 mPa · s, 在此黏度范围

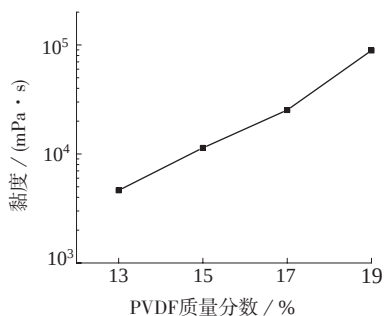


图1 不同PVDF含量下铸膜液的黏度

内有利于顺利纺丝。

2.2 PVDF含量对膜微观形貌的影响

通过FESEM对膜的断面及内外表面的形貌进行表征,结果如图2~图4所示。从图2可以看出,中空纤维膜的断面具有大的指状孔结构,随着PVDF含量的增加,指状孔变得细长,膜壁骨架结构变厚,断面孔逐渐变小,这是由于增加PVDF含量对DMAc与水的交换速率产生了一定的影响,延缓了瞬时分相速率,分相过程中分子残余应力减少,指状孔变小,断面孔径变小。

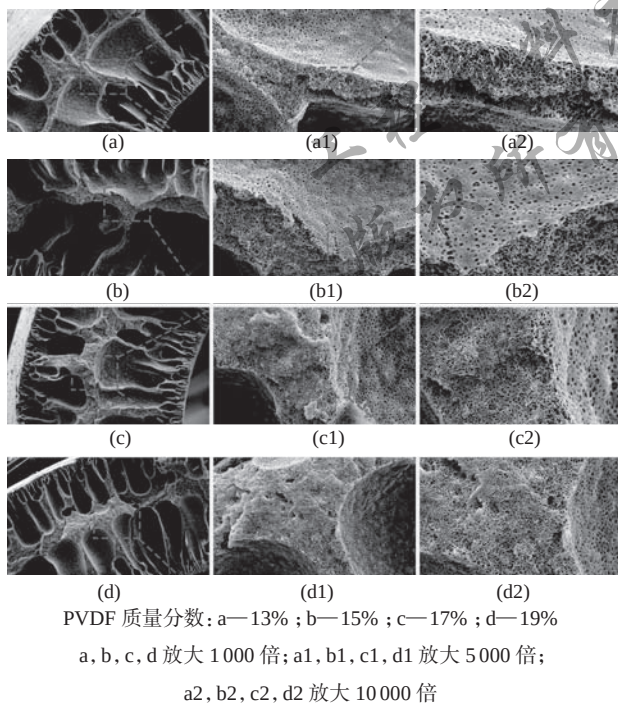


图2 不同PVDF含量的中空纤维膜断面形貌SEM照片

从图3中观察不同PVDF含量的膜内表面形貌,当PVDF质量分数为15%时(图3b2),孔径约为5 μm,而随着PVDF含量的逐渐增加,内表面的孔开始增大,由图3d2中可见,孔径接近10 μm,内皮层孔变大有利于相变材料从中空通道进入膜壁。从图4可知,随着PVDF含量的增加,膜外表面并未出现明显变化,增加放大倍率后仍未出现表

面孔,仅存在局部沟壑状的结构,这是由于膜界面聚合物浓度较大,铸膜液与水接触时,膜外表面的溶剂与水交换的同时急剧收缩,构筑了一层聚合物致密结构,这层致密结构可有效避免PVDF膜在作为封装载体使用时封装材料的泄露。

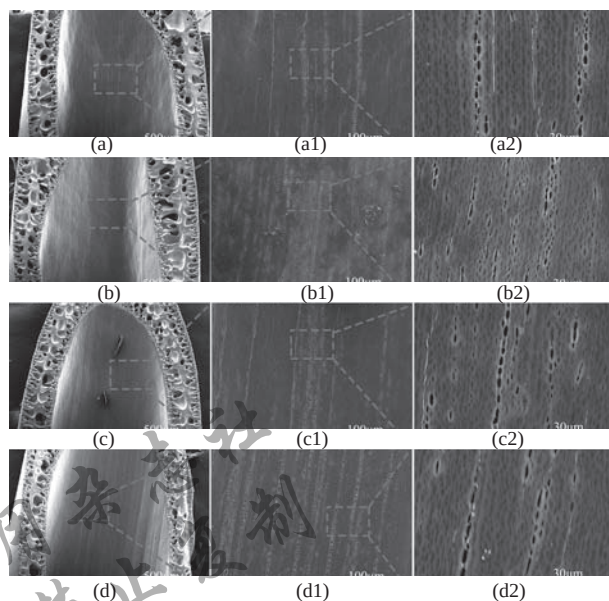


图3 不同PVDF含量的中空纤维膜内表面形貌SEM照片

PVDF质量分数: a—13%; b—15%; c—17%; d—19%
a, b, c, d 放大200倍; a1, b1, c1, d1 放大1000倍;
a2, b2, c2, d2 放大5000倍

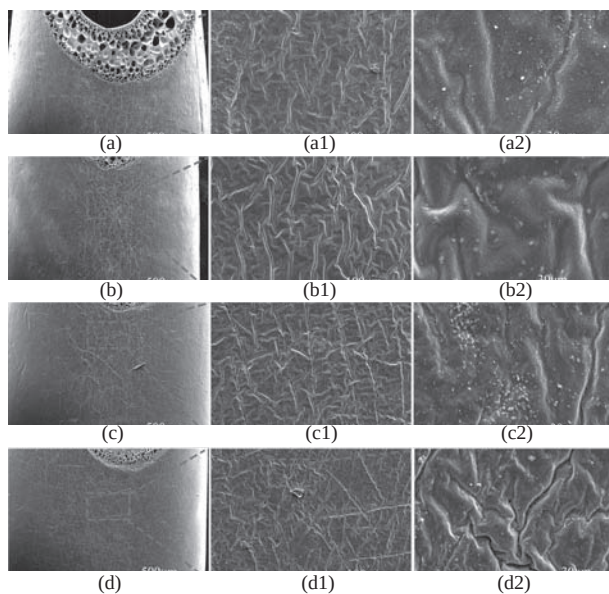


图4 不同PVDF含量的中空纤维膜外表面形貌SEM照片(放大倍数同图3)

2.3 PVDF含量对膜孔径分布与平均孔径的影响

图5为不同PVDF含量下膜的孔径分布及平均孔径变化情况。孔径分布选用不同孔径的孔容积

的定量分布($dV/d\lg D$)。PVDF 质量分数为 13%~15% 时,膜的孔径分布主要集中在 $10^3\sim 10^4$ nm,大孔与小孔共存于膜壁中,当 PVDF 质量分数为 17%~19% 时,对应的膜孔径分布主要在 10^3 nm 附近,随着 PVDF 含量的增加, 10^4 nm 左右的大孔结构逐渐消失,膜的平均孔径在 PVDF 质量分数从 13% 增加到 15% 时降低了 60%,原因是膜壁的致密程度进一步增加,大孔逐渐转变为小孔。

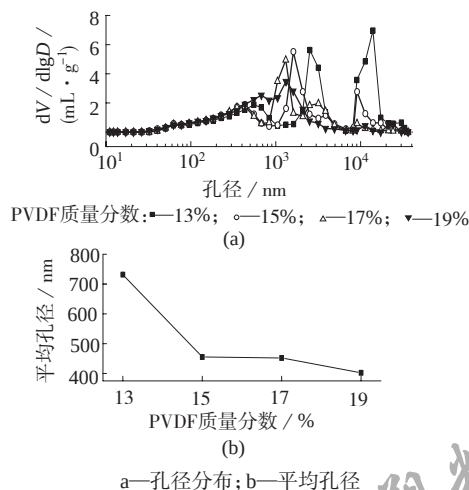


图5 不同PVDF含量的中空纤维膜的孔径分布和平均孔径

2.4 PVDF含量对膜孔隙率的影响

图6为不同PVDF含量下中空纤维膜的孔隙率变化情况。从图6可以看出,随着PVDF含量的增加,孔隙率略有下降,这是由于PVDF含量增加导致膜壁中的骨架结构变得致密,孔隙率随着PVDF含量的递增被进一步压缩。在成膜过程中,当PVDF含量小时,体系溶剂与水交换的速度较快,随着体系分相过程的进行,有部分溶剂参与聚合物的凝胶,有利于部分孔结构的形成,孔隙率相对较高,随着PVDF含量的增加,溶剂浓度降低,溶剂参与聚合物凝胶的过程被削弱,影响孔结构的形成。

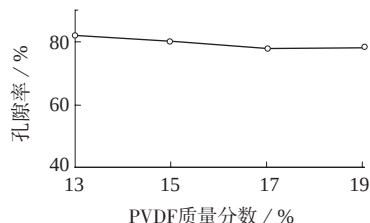
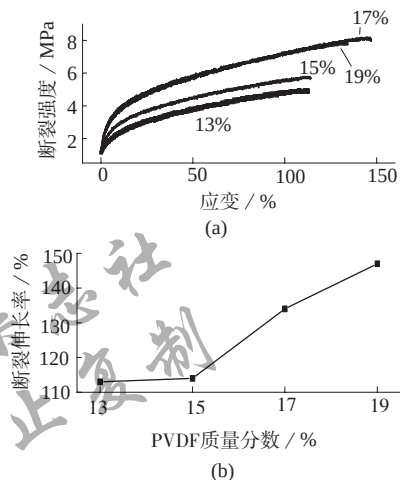


图6 不同PVDF含量中空纤维膜的孔隙率

2.5 PVDF含量对膜力学性能的影响

图7为4种不同PVDF含量膜的力学性能曲线。从图7a可以看出,随着PVDF含量的增加,断裂强度明显提高,膜壁中的骨架密度增加有利于膜力学性能的改善,当PVDF质量分数为17%时,断裂强

度提升幅度较大,达到7.8 MPa,继续提高PVDF的含量,断裂强度变化不大。断裂伸长率可以反映聚合物材料的拉伸韧性,从图7b可见,断裂伸长率在PVDF质量分数为17%时有一个跃升,从114%增加到134%,提高了17.5%,继续增加PVDF质量分数到19%,断裂伸长率的增加速率变缓,该结果表明,PVDF中空纤维膜具有较好的断裂强度和拉伸韧性,当PVDF质量分数为17%时,膜的力学性能优异,与19%含量时相比差别不大。



a—断裂强度;b—断裂伸长率

图7 不同PVDF含量中空纤维膜的力学性能

2.6 PVDF含量对膜导热性能的影响

不同PVDF含量对中空纤维膜热导率的影响如图8所示。从图8可以看出,随着PVDF含量的增加,膜的热导率逐渐下降,当PVDF质量分数为15%和17%时,热导率下降不大,当PVDF质量分数为19%时,热导率下降幅度较大,这是由于PVDF本身的热导率较低,增加PVDF骨架结构后,会在一定程度上降低膜的热导率。

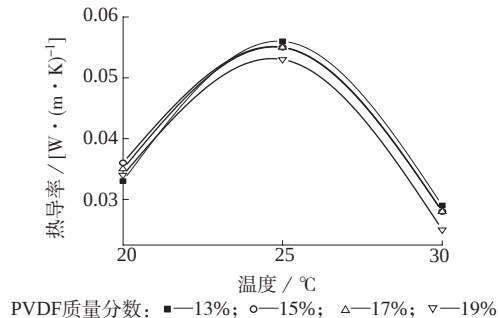


图8 不同PVDF含量中空纤维膜的热导率

3 结论

(1) 随着PVDF含量的增加,大孔逐渐消失,小孔数增加,膜断面孔数量提高,膜孔隙率有略微下降。

(2) 随着 PVDF 含量的增加,膜的力学性能得到较大的改善,当 PVDF 质量分数为 17% 时,膜的断裂强度达到 7.8 MPa,断裂伸长率为 148%。

(3) 当 PVDF 质量分数为 17% 时,膜的热导率变化不大且综合性能优异,内表面大孔可降低封装材料进入膜壁的阻力,外表面致密可有效防止封装材料的泄露,可作为相变储能材料的封装载体。

参考文献

- [1] Yuan Xiaotong, Xu Chunxia, Geng Hongzhang, et al. Multifunctional PVDF / CNT / GO mixed matrix membranes for ultrafiltration and fouling detection[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120978.
- [2] Ji Jing, Liu Fu, Awanis H N, et al. Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation[J]. Reactive & Functional Polymers, 2015, 86:134–153.
- [3] Xia Tonghu, Wang Peng, Yang Xing, et al. Fabrication and characterization of novel asymmetric polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by the nonsolvent thermally induced phase separation (NTIPS) method for membrane distillation applications [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 489:160–174.
- [4] Tao Mimi, Liu Fu, Xue Lixin. Poly (vinylidene fluoride) membranes by an ultrasound assisted phase inversion method[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20:1232–1238.
- [5] Pourziad S, Omidkhah M R, Abdollahi M. Improved antifouling and self-cleaning ability of PVDF ultrafiltration membrane grafted with polymer brushes for oily water treatment[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 83(25):401–408.
- [6] Venault A, Chou Y N, Wang Y H, et al. A combined polymerization and self-assembling process for the fouling mitigation of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 574:134–145.
- [7] Zeng Guoyong, Wei Ke, Yang Denglei, et al. Improvement in performance of PVDF ultrafiltration membranes by co-incorporation of dopamine and halloysite nanotubes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586(5). DOI:10.1016/j.colsurfa.2019.124142.
- [8] Zhao J J, Yang Y, Li C, et al. Fabrication of GO modified PVDF membrane for dissolved organic matter removal: removal mechanism and antifouling property[J]. Sep Purif Technol, 2019, 209:482–490.
- [9] 魏永, 赵威, 江晓栋, 等. PVDF 超滤膜的制备影响因素研究 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(9):114–120.
- Wei Yong, Zhao Wei, Jiang Xiaodong, et al. Study on the factor effect on the preparation of PVDF ultrafiltration membrane[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(9):114–120.
- [10] 张文娟, 王磊, 孟晓荣, 等. γ -BL / TEP 混合溶剂对 PVDF 膜结构和性能的影响 [J]. 水处理技术, 2013, 39(10):40–43, 49.
- Zhang Wenjuan, Wang Lei, Meng Xiaorong, et al. Effect of γ -BL / TEP mixed solvents on the structure and properties of PVDF membrane[J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(10):40–43, 49.
- [11] Cui Zhenyu, Xu Shanshan, Ding Jinyue, et al. The effect of diluent mixture with upper critical solution temperature on membrane formation process, microstructure, and performance of PVDF hollow fiber membrane by TIPS process[J]. Polymers, 2018, 10(7). DOI:10.3390/polym10070719.
- [12] Lin Long, Geng Hongxin, An Yaxin, et al. Preparation and properties of PVDF hollow fiber membrane for desalination using air gap membrane distillation[J]. Desalination, 2015, 367:145–153.
- [13] Hassankiadeh N T, Cui Zhaoliang, Kim J, et al. Microporous poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes fabricated with PolarClean as water-soluble green diluent and additives[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 479:204–212.
- [14] 郭春刚, 李晓明, 刘国昌, 等. PVDF 中空纤维膜纺丝液流变性以及非溶剂甘油添加剂对其制备的影响 [J]. 净水技术, 2017, 36(4):74–78, 83.
- Guo Chungang, Li Xiaoming, Liu Guochang, et al. Rheological property of spinning solution of PVDF hollow fiber membrane and effect of non-solvent glycerin additive on the preparation[J]. Water Purification Technology, 2017, 36(4):74–78, 83.
- [15] 陈梅, 王鑫龙, 吕斯濠, 等. PEG400 含量对 PVDF 膜形貌以及结晶的影响 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(1):39–42.
- Chen Mei, Wang Xinlong, Lyu Sihao, et al. Effect of PEG400 content on PVDF membrane morphology and crystallization[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(1):39–42.
- [16] Jung J T, Wang H H, Kim J F, et al. Tailoring nonsolvent-thermally induced phase separation (N-TIPS) effect using triple spinneret to fabricate high performance PVDF hollow fiber membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 559:117–126.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.net,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账户汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(《工程塑料应用》杂志社)