

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.009

PEG400 含量对 PVDF 膜形貌以及结晶的影响^{*}

陈梅^{1,2}, 王鑫龙², 吕斯濠², 刘啸天²

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 东莞理工学院化学与环境工程学院, 广东东莞 523808)

摘要: 制备了聚偏二氟乙烯(PVDF)(质量分数 10%, 下同)/聚乙二醇 400(PEG400)(0, 1%, 3%, 5%)/*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)铸膜液, 并在 PVDF 板上刮制成薄膜层。研究不同含量 PEG400 对 PVDF 膜结构形貌和结晶的影响。结果表明, PEG400 质量分数低于 5% 时, PEG400 能改善膜表面的孔隙率。膜表面的结构影响膜横截面形貌, 致密膜表面易得到指状孔横截面, 而多孔膜表面则易得到内部均匀结构。同时随着 PEG 浓度的增大, 铸膜液发生由贫聚合物相小液滴聚结而形成多孔胞腔状结构到富聚合物成核长大的变化过程。PEG400 影响 PVDF 的结晶行为, 使其结晶度随着 PEG400 含量的增加而下降, 并与 PVDF 析出形貌相关。致孔剂 PEG400 能有效改善膜形貌结构以及孔隙率, 相对而言, 小分子量 PEG400 使 PVDF 膜不易形成贯穿膜底部的指状孔结构。

关键词: 聚乙二醇 400; 浸没沉淀相转化法; 聚偏二氟乙烯; 形貌结构; 结晶

中图分类号: TQ050.4+25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0039-04

Effect of PEG400 Content on PVDF Membrane Morphology and Crystallization

Chen Mei^{1,2}, Wang Xinlong², Lyu Sihao², Liu Xiaotian²

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: Different casting solutions of polyvinylidene fluoride(PVDF) (10%, mass fraction) / polyethylene glycol400(PEG400)(0, 1%, 3%, 5%) / *N,N*-two methyl acetamide(DMAC) were prepared, and thin film layers were coated on PTFE plate. The influences of different content PEG400 on the morphology structure and the crystallization of PVDF membrane was studied. The results show that when the content of PEG400 is below 5%, PEG400 could enhance the porosity of the membrane surface. The structure of the membrane surface affect cross-section morphology of the membrane, dense membrane surface is easy to form the finger-hole in the cross section, besides, porous membrane surface is easy to get homogeneous internal structure. At the same time, with the PEG400 concentration increasing, the casting prefer to the rich polymer nucleation process instead of a process of the polymer lean phase droplets coalesce to form a porous cellular structure. PEG400 could influence the crystallization behavior of PVDF, the crystallinity of PVDF decrease with the increase of PEG400 content, associated with PVDF precipitation morphology. Pore forming agent PEG can effectively improve the film morphology structure and porosity, relatively speaking, small molecular weight PEG is not easy to make PVDF film forming the finger like pore structure through the bottom of membrane.

Keywords: PEG400; immersion precipitation; PVDF; morphology structure; crystallization

聚偏二氟乙烯(PVDF)的良好力学性能、热稳定性、化学稳定性以及耐腐蚀性使其成为膜制备的热点^[1]。利用浸没相转移法制膜已经成为制备 PVDF 膜的主要方法之一^[2]。向铸膜液中添加助剂能很好地调控 PVDF 膜的形貌结构以及过滤性能。

膜断面结构与铸膜液中的溶剂进入非溶剂中的速度有着密切联系, 当交换速率较快时, 易得到指状孔结构, 而溶剂扩散速率减缓时, 指状孔倾向于消失, 并且 PVDF 从连续的胞腔状结构转变为双连续结构, 最后呈大颗粒状^[3]。Mohtada Sadrzadeh 制备的聚芳醚砜(PES)膜中聚乙烯吡咯烷酮(PVP)含

量($M_w=1\ 300$)为 10% 时, 指状孔消失^[4]。聚乙二醇(PEG)作为一种易得的亲水性物质, 得到了广泛的研究。PEG 6000 质量浓度小于 2.4% 时, 膜孔径以及膜表面孔隙率随着 PEG 6000 含量的增大而增大, 并得到典型的指状孔结构^[5-6]。不同分子量 PEG 对 PVDF 平板膜形态具有不同的影响, 高分子量 PEG

^{*} 十二五水专项(2012ZX07206-004), 东莞市科技型中小企业技术创新资金项目(201120110116), 国家科技型中小企业创新基金项目(12C26214405316)

联系人: 陈梅, 硕士, 主要从事膜制备及膜法水处理的研究
收稿日期: 2014-10-28

更易得到贯穿底部的指状孔结构^[7],而这种指状孔结构易降低膜的力学性能。在浸没沉淀相转化制膜过程中发现高浓度 PEG400 使指状孔趋于消失^[8],而在干湿法制得的 PVDF 膜也发现添加质量分数为 4% 的 PEG400 使得指状孔向海绵状结构转化^[9]。

PEG 具有优良的致孔性能,可改善膜结构。而 PEG400 相对其它高分子量 PEG 而言,不易形成贯穿底部的指状孔结构。笔者以 PEG400 作为添加剂,研究其对 PVDF 膜结构以及结晶性能的影响,对其成膜机理进行进一步探索。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF 粉末: $M_n=70$ 万,日本吴羽株式会社;

PEG: $M_n=400$,化学纯, $\rho=0.945$ g/mL,西陇化工股份有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAC):化学纯, $\rho=0.945$ g/mL,西陇化工股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子扫描显微镜(SEM):JSM-6701F JEOL 型,日本电子株式会社;

X 射线衍射(XRD)仪:UltimaIV 型,日本 Rigaku 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VER-TEX70 型,德国 Bruker 公司。

1.3 膜的制备

铸膜液的制备:分别按一定质量比称取 PVDF,PEG 于圆底烧瓶中,加入溶剂 DMAC,并在常温(30℃)下磁力搅拌 24 h,待完全溶解后,铸膜液静置 24 h 脱除气泡。铸膜液组成为 PVDF(10%)(质量分数,下同)/PEG(0,1%,3%,5%)/DMAC,分别标记为 1[#],2[#],3[#],4[#]。

膜的制备:在室温下,均匀地将铸膜液在聚四氟乙烯(PTFE)板上刮制成薄层,浸入 30℃ 蒸馏水中成膜,浸泡 5 d 后拿出风干。

1.4 膜的表征

采用 SEM 观察 PVDF 膜的结构,喷金 120 s;采用 XRD 仪考察 PVDF 膜的结晶性能,扫描速度 5°/min;采用 FTIR 仪对 PVDF 膜进行物质分析,扫描范围为 500~4000 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

PVDF 具有 α , β , γ 以及 δ 四种晶型,其中 γ , δ 晶型在图谱中较难辨认。图 1 为 PVDF/PEG400

膜的 FTIR 谱图。由图 1 可看出, α 晶型具有 533, 614, 762, 796, 976, 1074, 1257, 1729 cm⁻¹ 的特征吸收峰,而 β 晶型具有 512, 840, 877 以及 1409 cm⁻¹ 的特征吸收峰^[10-11]。PEG400 在 1110 cm⁻¹ 处具备明显的特征峰:O=C=O(伸缩振动)。在图中并没有出现 1110 cm⁻¹(C=O)这一特征峰,所出现特征峰均系 PVDF 特征峰,说明膜中的 PEG400 在经过 5 d 的浸泡后已经完全被浸出。未添加 PEG400 的 PVDF 膜的吸收峰的吸收率明显大于添加了 PEG400 的 PVDF 膜,说明 PEG 的加入对 PVDF 的结晶过程产生影响,即使 PEG 被完全泡出,PEG 依旧影响 PVDF 的结晶率。

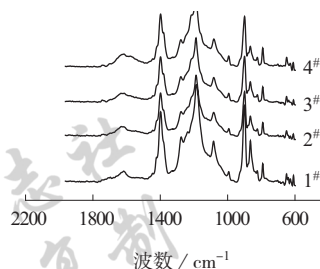


图 1 PVDF/PEG400 膜的 FTIR 谱图

2.2 膜的形貌结构

PEG400 的含量对 PVDF 膜表面形貌的影响如图 2 所示。

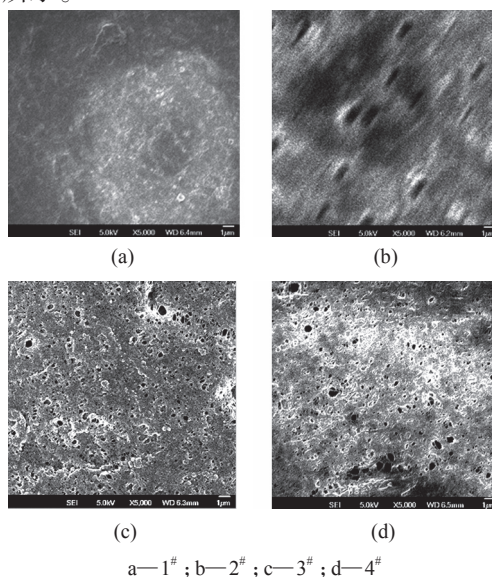


图 2 PVDF/PEG400 膜的表面形貌($\times 5000$)

PEG400 作为致孔剂能增大膜表面的孔隙率,而不同 PEG400 浓度条件下形成的微孔膜结构有差异。未添加 PEG 的 PVDF 膜表面基本无孔存在,PEG 加入后,膜表面孔隙率得到改善。膜结构受热力学以及动力学两方面的控制,热力学上,添加 PEG 加快膜三相分离过程,从而增大膜表面的孔隙

率;动力学上,添加 PEG 使得铸膜液黏度增大,从而减缓三相分离的速度^[4,12]。而非溶剂流入铸模体系与溶剂流出铸模体系扩散速度之比会影响膜皮层形态,比例越大将导致皮层孔尺寸和孔隙率增加^[13]。PEG400 作为一种小分子物质,在浓度低于 5% 时,溶液体系黏度变化不大,对溶剂扩散速率的影响较小,且 PEG400 具有亲水性,可以加速水进入铸膜液的速率,从而加快膜表面三元体系的液液分相,发生瞬时液液分相,形成了膜表面的多孔结构。

大量研究表明 PEG 是很好的致孔剂,可增大膜内孔隙率,改善膜通量^[4-7]。指状孔的形成多由于表面形成致密皮层^[14],从而导致溶剂扩散到铸膜液中速度较缓。图 3 为 PVDF 膜的断面 SEM 图。如图 3 所示,膜断面的结构受到膜表面形态结构的影响,添加 PEG400 后并没有得到典型的指状孔结构,PEG400 浓度为 1% 的膜在指状孔上部还形成了一定厚度的海绵结构层,之后才出现典型的指状孔结构,而 PEG400 浓度为 3%,5% 时未出现典型的指状孔结构,宏观上呈现较为均匀的结构。

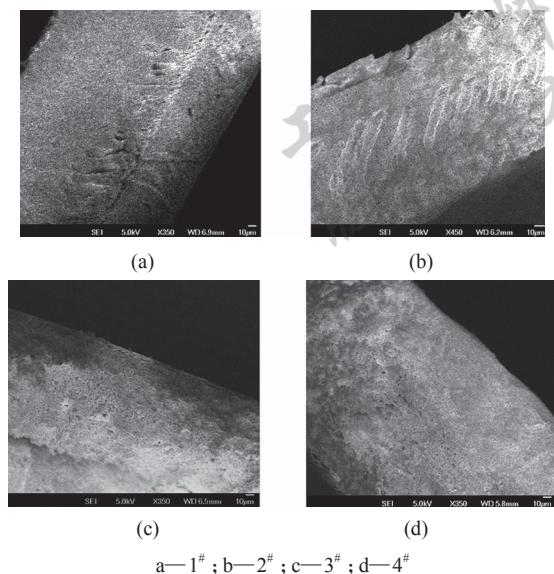


图 3 PVDF/PEG400 膜的断面 SEM 图 ($\times 350$)

研究表明,PEG400 的加入对结晶过程也有影响,如图 4 所示,由于 PEG400 的加入使得 PVDF 由最初的连续的胞腔状结构逐渐转变为大颗粒状 PVDF,并且添加 1% PEG400 所制备膜的胞腔状结构较未添加的 PVDF 膜的胞腔状结构更为蓬松,而添加 3% PEG400 的膜则出现双连续结构(胞腔状结构与大颗粒结构的混合),添加 5% PEG400 的 PVDF 膜发生了富相聚合物成核过程形成大颗粒。其原因是随着 PEG400 含量的增加,三元体系倾向

于发生结晶液固分相, PVDF 发生由贫相聚合物小液滴的聚结而形成多孔海绵结构到富相聚合物成核长大的变化过程,由连续的胞腔状结构逐步转变为不连续堆积的球形大颗粒结构。

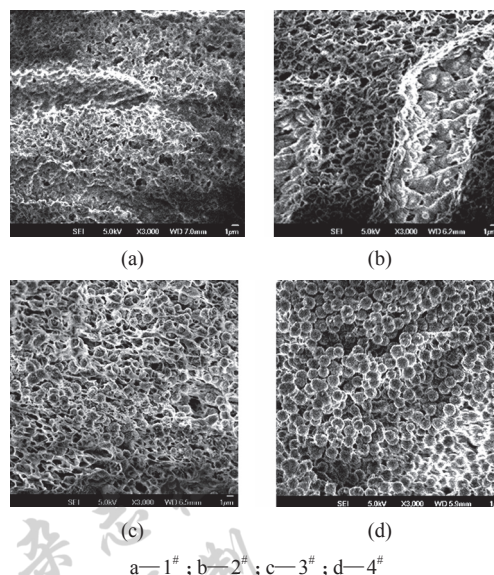


图 4 PVDF/PEG400 膜的断面 SEM 图 ($\times 3000$)

2.3 PVDF 膜晶型分析

PVDF 具有 α , β , γ 以及 δ 四种晶型, α 晶体属于正交晶系,特征衍射峰 2θ 为 17.7° , 18.5° , 20.21° 以及 26.5° ; 而 β 晶体属于六方晶系, 2θ 在 $20.4^\circ \sim 21.1^\circ$ 存在较强的衍射峰^[15-16]。图 5 为添加不同浓度 PEG400 的 PVDF 膜的 XRD 谱图,所有 PVDF 膜都未出现 α 晶型 (100)(021) 晶面的衍射峰,并出现相似的 XRD 谱线,说明添加 PEG400 对 PVDF 的晶型并没有多大影响。但 PEG400 影响了 PVDF 的结晶过程,使 PVDF 的结晶度随其含量的增加而下降,即使 PVDF 膜中的 PEG400 已全部被蒸馏水泡出。聚合物内晶体的形成取决于聚合物从溶液中结晶析出的时间^[11],由于 PEG400 的亲水性使得铸膜液中溶剂扩散速率加快,聚合物析出时间缩短,导致 PVDF 结晶度下降。而膜内由于 PEG400 含量的增加,固液分相倾向于发生在液液分相之前,形成结晶性能较差的不连续球形颗粒,从而结晶度下降。

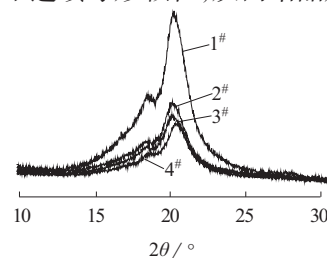


图 5 PEG 含量对 PVDF 结晶性的影响

3 结论

经过 5 d 的浸泡, PVDF 膜中的 PEG400 已经全部被蒸馏水浸泡出去, 但 PEG400 在浸没沉淀相转化过程中影响了 PVDF 的结晶行为, 使其结晶度下降。并在 PEG400 的质量分数 $\leq 5\%$ 时, 随着 PEG 400 的增大, PVDF 的结晶性能逐渐下降, PEG400 加快水进入铸膜液速度, 缩短 PVDF 析出时间, 进一步影响 PVDF 的结晶。

亲水性小分子物质 PEG400 的添加能加快非溶剂水进入铸膜液中的速度, PEG400 的质量分数 $\leq 5\%$ 时, PEG400 能明显改善膜表面的孔隙率。而膜表面结构进一步影响膜横截面形貌, 致密膜表面易得到指状孔横截面, 而多孔膜表面则易得到内部均匀结构。

PEG400 含量的增加使三元体系倾向于发生液固分相, 铸膜液发生由贫聚合物相小液滴聚集而形成胞腔状结构到富聚合物成核长大的变化过程。PEG400 影响 PVDF 的结晶过程, 使其由连续的胞腔状结构逐步转变为不连续堆积的球形大颗粒结构, 从而导致 PVDF 结晶度的下降。

参考文献

- [1] Liu Fu, Awanis H N, Liu Yutie. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1-2): 1-27.
- [2] Wang Daming, Lin Fungching, Wu Tiansair. Formation mechanism of the macrovoids induced by surfactant additives[J]. Journal of Membrane Science, 1998, 142(2): 191-204.
- [3] Wang Zhenghui, Ma Jun. The role of nonsolvent in-diffusion velocity in determining polymeric membrane morphology[J]. Desalination, 2012, 286(1-2): 69-79.
- [4] Mohtada Sadrzadeh, Subir Bhattacharjee. Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 441: 31-44.
- [5] Pei Lixia, Zhao Weijie, Zhang Lizhi. Preparation and characterization of porous poly(vinylidene fluoride) membranes for dehumidification with poly(ethylene glycol) as an additive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(5): 2696-2703.
- [6] 张玉坤, 沈鹏, 王希, 等. PEG 含量对 PVDF/PEG 共混膜性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(7): 92-95.
- [7] Zuo Danying, Xu Youyi, Xu Weilin, et al. The influence of PEG molecular weight on morphologies and properties of PVDF asymmetric membranes[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2008, 26: 405-414.
- [8] 钱睿, 魏永明, 陈董根, 等. 聚偏氟乙烯-溶剂-非溶剂-添加剂体系膜制备及其性能[J]. 水处理技术, 2013, 39(3): 63-66.
- [9] Qian Rui, Wei Yongming, Chen Donggen, et al. Preparation and performance of PVDF membranes fabricated by PVDF-solvent-non-solvent-additive systems[J]. Technology of Water Treatment, 2013, 39(3): 63-66.
- [10] Amir Mansourizadeh, Abdol-Rasoul Pouranfard. Microporous polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane contactors for CO₂ stripping: Effect of PEG-400 in spinning dope[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92: 181-190.
- [11] Zhao Xuejuan, Cheng Jing, Zhang Jun, et al. Crystallization behavior of PVDF/PMMA blends prepared by in situ polymerization from DMF and ethanol[J]. J Mater Sci, 2012, 47(8): 3720-3728.
- [12] Elashmawi I S, Hakeem N A. Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF[J]. Polymer Engineering and Science, 2008, 56: 895-901.
- [13] 徐又一, 徐志康. 高分子膜材料[D]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 41-49.
- [14] Xu Youyi, Xu Zhikang. Polymer membrane materials[D]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 41-49.
- [15] Young Taihorng, Chen Leowang. A diffusion-controlled model for wet-casting membrane formation[J]. Journal of Membrane Science, 1991, 59: 169-181.
- [16] 俞三传, 高从塔. 浸入沉淀相转化法制膜[J]. 膜科学与技术, 2000, 20(5): 36-41.
- [17] Yu Sanchuan, Gao Congjie. Immersion precipitation phase inversion membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2000, 20(5): 36-41.
- [18] Zhao Xuejuan, Cheng Jing, Chen Shuangjun, et al. Hydrophilic modification of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) by in situ polymerization of methyl methacrylate (MMA) monomer[J]. Colloid Polym Sci, 2010, 288: 1327-1332.
- [19] Wang Xuyun, Zhang Lin, Sun Dahai, et al. Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method[J]. Desalination, 2009, 236: 170-178.

拜耳材料科技聚碳酸酯板材扩建项目投产

2014 年 12 月 16 日, 拜耳材料科技宣布其聚碳酸酯板材扩建项目在广州正式投产。新生产工厂装配多套实心板生产装置和多层板生产装置, 服务于建筑业、农业、公共轨道

交通、等主要目标行业, 尤其关注高光学性能要求的安防、透明制品和 LCD/LED 行业。该项目采用了先进的挤出成型装备和工艺控制, 能够生产出更加多样化的聚碳酸酯板材。实心板材产品宽度可达 2.5 m。(中国聚合物网)