

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.003

纳米 Al_2O_3 和 TiO_2 对 PVDF 膜结构与性能的影响

余宗学¹, 曾广勇¹, 潘洋¹, 李泽明¹, 方景毅¹, 何毅^{1,2}

(1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500; 2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室西南石油大学, 成都 610500)

摘要: 分别将纳米二氧化钛 (TiO_2)、纳米氧化铝 (Al_2O_3) 颗粒与 PVDF 复合, 采用相转化法制备出 PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ Al_2O_3 复合膜。考察了纳米粒子比例对膜纯水通量、截留率、力学性能的影响。采用傅立叶变换红外光谱仪和 X 射线衍射仪探究了纳米粒子对 PVDF 膜结构的影响; 采用扫描电子显微镜分析了膜表面、断面和内部的形貌以及成孔情况。结果表明, 通过两种纳米材料改性后, 膜的孔结构均得到了改善; PVDF/ TiO_2 复合膜的亲水性优于 PVDF/ Al_2O_3 复合膜, 但力学性能不及后者。

关键词: 聚偏氟乙烯; 二氧化钛; 三氧化二铝; 复合膜; 微观结构; 亲水性

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0011-05

Effects of Al_2O_3 and TiO_2 Nanoparticles on Structure and Performance of PVDF Membrane

Yu Zongxue¹, Zeng Guangyong¹, Pan Yang¹, Li Zeming¹, Fang Jingyi¹, He Yi^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The composite membranes PVDF/ TiO_2 and PVDF/ Al_2O_3 were prepared by phase inversion. The effects of TiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles on pure water flux, retention rate and mechanical properties of membranes were discussed. Fourier transform infrared spectroscopy and XRD were used to investigate the effects of the nanoparticles on the structures of the PVDF membranes. Scanning electron microscope was used to analyze the surface cross-section morphology and internal pore structure of membranes. The experiment shows that the pore structure is improved after the modification of the two kinds of nano materials; PVDF/ TiO_2 composite membrane has better hydrophilic compared with PVDF/ Al_2O_3 composite membrane, but its mechanical performances are not as good as the later.

Keywords: polyvinylidene fluoride; TiO_2 ; Al_2O_3 ; composite membrane; microstructure; hydrophilic

聚偏氟乙烯 (PVDF) 是一种白色粉状的结晶聚合物, 能溶于某些强的极性溶剂。PVDF 由于具有高韧性、抗氧化性等特点, 目前已广泛地应用于膜的制备和应用领域^[1-3]。然而 PVDF 的表面能低, 容易产生吸附污染, 从而直接导致膜通量的下降, 缩短了膜的使用寿命。因此, 对膜进行亲水化改性显得尤为重要。将无机纳米粒子掺杂到膜基材中, 制备出有机-无机复合膜以提高膜的综合性能, 现已成为膜技术工作者研究的热点^[4]。无机纳米粒子对膜性能的提高主要表现在: 增强膜渗透蒸发过程中的传质, 提高膜的亲水性、抗污染性以及力学性能。常用的改性纳米材料包括: TiO_2 ^[5], Al_2O_3 ^[6], SiO_2 ^[7-8], ZrO_2 ^[9], 碳材料^[10-12] (氧化石墨烯和碳纳米管) 等。纳米 TiO_2 是一种白色疏松粉末, 按照结晶形态可分为金红石型和锐钛型, 其特点是亲水性强, 分散性和光催化活性良好。纳米 Al_2O_3 是白色晶状粉末, 已

经证实的氧化铝有 α , β , γ , δ , η , θ , κ 和 χ 等 11 种晶体^[13]。其中 β - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 的比表面较大、孔隙率高、耐热性强、分散性好以及成型性好, 属活性氧化铝^[3]。

笔者采用相转化法制备了 PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ Al_2O_3 复合膜, 通过纯水通量、截留率、力学性能、接触角等测试考察了纳米粒子对膜结构和性能的影响, 并且比较了两种复合膜的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF: FR904-1, 上海三爱富新材料股份有限公司;

牛血清白蛋白 (BSA): 生化试剂, $M_w=67\ 000$,

联系人: 余宗学, 博士, 副教授, 主要从事纳米复合材料的制备与应用研究

收稿日期: 2014-11-17

上海如吉生物科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc): 分析纯;成都市科龙化学试剂厂;

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP): K30, 化学纯, 成都市科龙化学试剂厂;

纳米 TiO_2 , Al_2O_3 : 粒径 10 nm, 成都市科龙化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

杯式超滤器: SCM-300 型, 上海斯纳普膜分离科技有限公司;

紫外可见分光光度计: UV-2600 型, 日本岛津公司;

磁力加热搅拌器: 78-1 型, 深圳市沙头角国华仪器厂;

静滴接触角测定仪: XED-SPJ 型, 北京哈科实验仪器厂;

万能电子试验机: WDW-1000 型, 北京商德通科技有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: WQF-520 型, 北京瑞利分析仪器公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-7500F 型, 日本电子株式会社;

X 射线衍射 (XRD) 仪: X' Pert PRO MPD 型, 荷兰帕纳科公司。

1.3 两种复合膜的制备

分别将不同比例的纳米 TiO_2 加入到有机溶剂 DMAc 中, 常温下超声分散 2 h, 再加入成孔剂 PVP 和原料 PVDF, 在 70℃ 下搅拌 6 h 制得铸膜液, 真空干燥箱内脱泡 24 h; 随后将铸膜液缓慢倾倒在洁净的玻璃板上, 并用玻璃棒刮成厚度约为 0.2 mm 的膜; 在空气中预蒸发一定时间后浸入溶胶浴纯水中; 待膜完全从玻璃板脱落后, 取出用蒸馏水浸泡 24 h, 干燥 2 h 后得到 PVDF/ TiO_2 复合膜。PVDF/ Al_2O_3 复合膜的制备则将上述纳米 TiO_2 换成纳米 Al_2O_3 , 其余步骤一致。多余的膜浸泡于乙醇溶液中以备下次测试使用。

1.4 膜的性能测试及表征

(1) 纯水通量的测定。

采用杯式超滤器, 在 20℃ 及 0.1 MPa 下用去离子水预先将膜压实 0.5 h。随后记录 100 mL 水通过膜所需的时间, 膜有效面积约为 0.00355 m^2 。膜的纯水通量计算公式如式 (1) 所示:

$$J = V/At \quad (1)$$

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

V ——渗透水体积, L ;

A ——膜有效面积, m^2 ;

t ——测定时间, h 。

(2) 截留率的测定。

截留率的测定采用紫外分光光度法。在 20℃ 及 0.1 MPa 下用已配制好的 BSA 稀溶液将膜压实 30 min。随后收集一定量的透过液, 用紫外分光光度计在波长 280 nm 处测量 BSA 透过液和原液的吸光度, 并用标准曲线法计算出对应的质量浓度。截留率计算式如式 (2) 所示:

$$R = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R ——截留率;

C_p 和 C_f ——分别为透过液和原液的 BSA 质量浓度, mg/L 。

(3) 膜孔隙率测定。

将水中充分浸泡后的膜取出, 擦干表面水分后放在密闭称量瓶中称重, 标记为湿膜质量 ω_1 。随后用恒温干燥箱将湿膜干燥至恒重, 称重得到干膜的质量 ω_2 。膜的孔隙率 ε , 按式 (3) 计算:

$$\varepsilon = (\omega_1 - \omega_2)/(A \times l \times \rho) \quad (3)$$

式中: l ——膜厚度, m ;

ρ ——水的密度, 取 $998 \text{ kg}/\text{m}^3$ 。

(4) 膜平均孔径测定。

膜的平均孔径按式 (4) 计算^[14]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\mu l J}{\varepsilon \times TMP}} \quad (4)$$

式中: r_m ——平均孔径, m ;

μ ——水的黏度, 取 $8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$;

TMP ——操作压力, 取 0.1 MPa。

(5) 膜的亲水性测试。

采用接触角测量仪测定膜表面的纯水接触角。测试过程: 用针尖滴加一滴蒸馏水在膜表面, 待水滴稳定时记录水滴与膜面外切线的夹角。在同一张膜的 3 个不同位置测量后取平均值作为实验结果。

(6) 膜的力学性能测试。

采用万能电子试验机对膜进行拉伸强度和断裂伸长率测试, 测定标准为 GB/T 10654-2001。测试温度为 20℃, 拉伸速率为 2 mm/min, 结果取 3 次数据的平均值。

(7) 膜的微观结构分析。

复合膜内部孔的分布、断面和表面形貌可以通过 SEM 观察得到。将所制备的膜样置于液氮中脆

断,然后取复合膜的剖面 and 上表面在抽真空条件下镀金后,放于 SEM 下观察其结构并拍照。

2 结果与分析

2.1 纳米粒子对复合膜的孔径与孔隙率的影响

图 1 示出纳米粒子不同添加量对复合膜孔结构的影响。从图 1 可以看出,纳米粒子 TiO_2 和 Al_2O_3 的添加均有助于提高膜的孔隙率和平均孔径,起到了一定的制孔作用,且前者的致孔效果略微大于后者,两者的最适宜质量分数均为 2%。此时 PVDF/ TiO_2 复合膜的孔隙率和平均孔径分别由原 PVDF 膜的 62.22% 和 29.8 nm 增加到了 75.18% 和 48.4 nm。然而纳米粒子质量分数超过 2% 后,纳米粒子由于分散不均会使部分膜孔堵塞,造成膜孔隙率和平均孔径大小的降低。

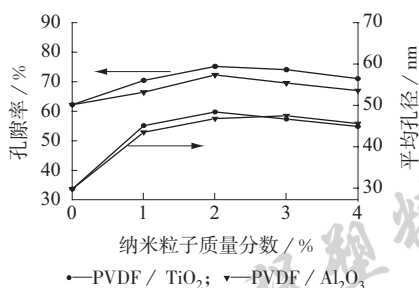


图1 纳米粒子添加量对膜孔径和孔隙率的影响

2.2 纳米粒子对复合膜综合性能的影响

(1) 膜纯水通量。

图 2 示出纳米粒子不同添加量对膜纯水通量的影响。

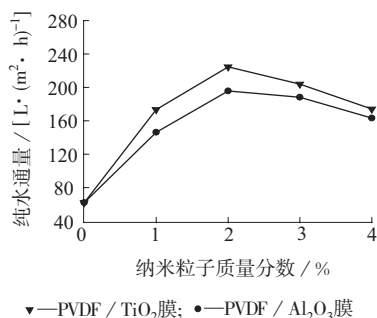


图2 纳米粒子不同添加量对复合膜纯水通量的影响

从图 2 可以看出,随着纳米粒子含量的增加, PVDF/ TiO_2 复合膜和 PVDF/ Al_2O_3 复合膜的纯水通量均呈现先上升后下降的趋势。这是因为两种纳米材料的比表面大,具有很强的亲水性,可促进水分子的通过;但是当质量分数大于 2% 时,由于分散性不好,纳米粒子团聚现象严重,堵塞了部分膜孔,使得膜通量降低。此外,在同等添加量和测试条件下, PVDF/ TiO_2 复合膜的纯水通量比 PVDF/ Al_2O_3 复

合膜的高。

(2) 截留率。

图 3 为纳米粒子不同添加量对复合膜截留率的影响。从图 3 可以看出,纳米粒子的添加有助于提高复合膜对 BSA 的截留率,且最适宜的质量分数均为 2%。PVDF/ Al_2O_3 复合膜的截留率略微大于 PVDF/ TiO_2 复合膜,这是因为后者膜的平均孔径大于前者,导致更多的 BSA 分子通过了复合膜。

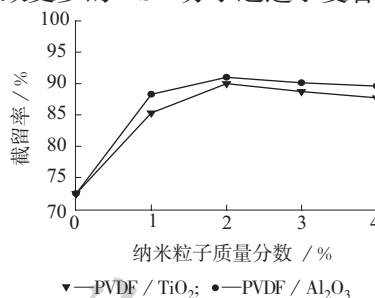


图3 纳米粒子不同添加量对复合膜截留率的影响

(3) 膜亲水角。

图 4 为纳米粒子不同添加量对膜亲水性能的影响。从图 4 可看出,两种纳米粒子均能明显降低膜的纯水接触角,提高膜的亲水性,且在其质量分数为 2% 时亲水角降至最低,这与膜通量的测试结果相一致。

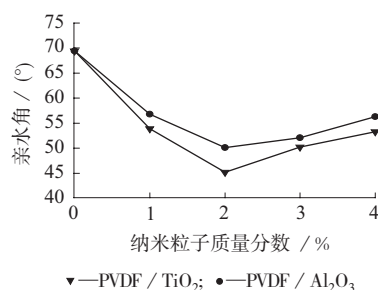


图4 纳米粒子不同添加量对复合膜亲水性能的影响

(4) 纳米粒子对复合膜力学性能的影响。

图 5 为纳米粒子不同添加量对膜力学性能的影响。

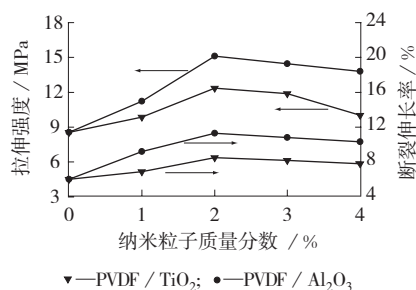


图5 纳米粒子不同添加量对膜力学性能的影响

从图 5 可以看出,纳米材料加入后,复合膜兼具无机粒子的强度及有机聚合物的韧性,其力学性

能提高,且最适宜的纳米粒子质量分数为2%。此时, PVDF/ Al_2O_3 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率分别由原 PVDF 膜的 8.54 MPa 和 6.02% 增加到了 15.1 MPa 和 11.3%, 分别最大提高了 77%, 88%。此外, PVDF/ Al_2O_3 复合膜的力学性能要好于 PVDF/ TiO_2 复合膜。这是由于纳米 Al_2O_3 本身的硬度大于纳米 TiO_2 所致。

2.3 膜的 FTIR 分析

图 6 是 PVDF 膜、PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ Al_2O_3 复合膜的 FTIR 谱图。1401~1403 cm^{-1} 处是 PVDF 中与 CF_2 相连的 CH_2 的变形振动吸收峰; 1163 cm^{-1} 处是 PVDF 中 CF_2 变形振动吸收峰。1657 cm^{-1} 处是残存溶剂 DMAc 中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[6]。在 610 cm^{-1} 区域附近存在的峰是由 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的伸缩振动和变角振动产生的, 这说明有 $\text{Ti}-\text{O}$ 网络结构^[15]。与此同时, 在 450~699 cm^{-1} 之间是 $\text{Al}-\text{O}$ 双原子吸收峰的特征区。结果表明, 纳米 TiO_2 和 Al_2O_3 成功地掺杂到了 PVDF 膜中, 使得无机网络与聚合物网络发生了交联; 纳米粒子加入后, 谱图中并没有出现新的吸收峰, 即没有改变 PVDF 的化学结构, 没有新的化学键生成, 是一种物理共混^[16]。

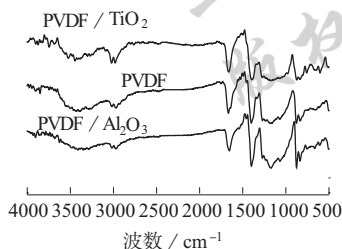


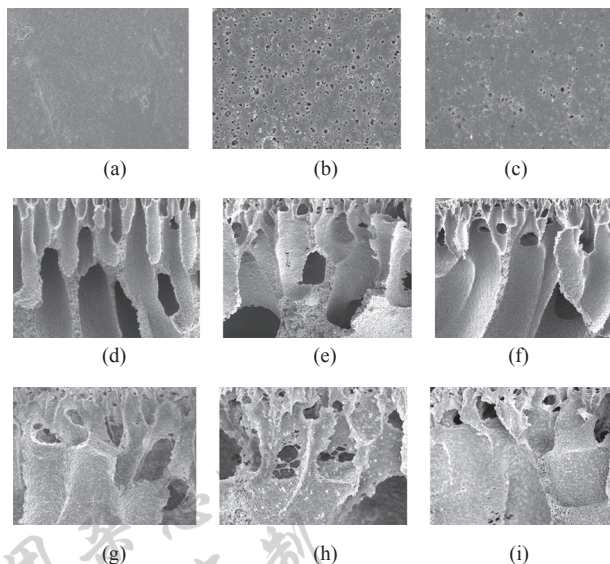
图 6 PVDF 膜、PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ Al_2O_3 复合膜的 FTIR 谱图

2.4 膜的 SEM 分析

将 PVDF 膜、PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ Al_2O_3 复合膜分别进行 SEM 测试, 观察膜表面、断面以及内部的形貌特点, 如图 7 所示。

从图 7a~图 7c 3 种膜表面可以看出, PVDF 膜表面均匀地分布着小孔, 其中白色点状物是少量纳米颗粒团聚产生的。与原膜 PVDF 相比, PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ Al_2O_3 复合膜表面的孔径、表面粗糙度更大, 孔隙率更高, 表层的孔结构更加致密。从图 7d~图 7f 膜断面的图和图 7g~图 7i 膜内部的图可以看出, 3 种膜均为典型的非对称结构, 且纳米粒子成功地共混到了 PVDF 膜中。图 7d~图 7f 上层为多孔的表皮层, 起筛分作用; 下层是较厚的指状空

孔结构, 指状孔的内壁布满了海绵状小孔, 各指状孔之间通过海绵孔相连, 保证膜的通透性^[17]。以上结果表明, 纳米颗粒的加入有利于改善 PVDF 膜的孔结构, 这与前面膜通量的结果相一致。



膜表面照片: a—PVDF; b—PVDF/ TiO_2 ; c—PVDF/ Al_2O_3

断面照片: d—PVDF; e—PVDF/ TiO_2 ; f—PVDF/ Al_2O_3

内部照片: g—PVDF; h—PVDF/ TiO_2 ; i—PVDF/ Al_2O_3

图 7 PVDF, PVDF/ TiO_2 , PVDF/ Al_2O_3 3 种膜的表面、断面、内部 SEM 照片

2.5 膜的 XRD 分析

图 8 为 PVDF 膜、PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ Al_2O_3 复合膜的 XRD 图。

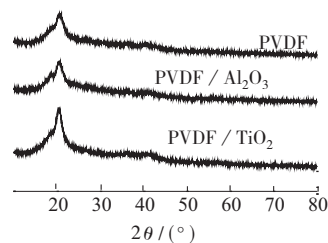


图 8 PVDF, PVDF/ TiO_2 , PVDF/ Al_2O_3 3 种膜的 XRD 图

PVDF 常见的晶型有 α 和 β 两种。从图 8 可以看出, 由于在衍射角 $2\theta=20.8^\circ$ 附近出现了一个强衍射峰, 而在 $2\theta=18.4^\circ$ 附近的衍射峰较弱, 由此可见, 该 PVDF 主要是 β 晶型^[18]。随着纳米 TiO_2 和 Al_2O_3 加入后, 复合膜的各衍射峰与未改性膜类似, 无新的衍射峰出现, 这说明纳米粒子改性并没有改变 PVDF 的结晶形式。此外, 图中并没有出现纳米粒子明显的衍射峰, 而 FTIR 和 SEM 照片可以说明, 纳米粒子成功地掺杂到了 PVDF 膜的内部, 这说明纳米粒子在复合膜中分散效果较好。

3 结论

通过相转化法成功地制备出了 PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ Al_2O_3 复合超滤膜。纳米粒子的低比例添加,改变了铸膜液体系的比例,增大了铸膜液黏度,加快了两相间的传质速率,使得复合膜的孔隙率得到了提高,平均孔径也较未添加前大,膜的整体孔结构得到了改善,进而影响膜的综合性能。

(1) 无机纳米粒子 TiO_2 和 Al_2O_3 因其表面含有亲水基团,能有效地提高 PVDF 超滤膜的亲水性能。且当质量分数为 2% 时,纳米 TiO_2 和 Al_2O_3 的加入使得膜的力学性能得以增强,膜的拉伸强度最大提高了 77%,断裂伸长率最大提高了 88%。

(2) 纳米粒子 TiO_2 和 Al_2O_3 添加到铸膜液中的比例过高,会发生团聚现象,使得膜的综合性能有所下降。当纳米粒子的质量分数为 2% 时,膜的综合性能达到最佳。

(3) 在同等条件下,对比 PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ Al_2O_3 两种复合膜的性能,发现前者的亲水性能要好于后者,但是后者表现出更好的力学性能。

参考文献

- [1] Liu Fu, Hashim N A, Liu Yutie, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375:1-27.
- [2] Kang Guodong, Cao Yiming. Application and modification of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) membranes-A review[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463:145-165.
- [3] 王宗花,于海容,夏建飞,等. 基于纳米材料有机-无机复合超滤膜的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(1):86-90.
Wang Zonghua, Yu Hairong, Xia Jianfei, et al. Development of inorganic-organic blend ultrafiltration membranes based on nanomaterials[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):86-90.
- [4] Drioli E, Macedonio F. Membrane engineering for water engineering[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(30):10 051-10 056.
- [5] Zhang Xia, Yang Wang, You Yuting, et al. Preparation, performance and adsorption activity of TiO_2 nanoparticles entrapped PVDF hybrid membranes[J]. Applied Surface Science, 2012, 263(15):660-665.
- [6] 彭跃莲,陈娜,沈婷,等. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 PVDF 超滤膜的结构与性能影响研究[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(4):18-20.
Peng Yuelian, Chen Na, Shen Ting, et al. Effects of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano particles on PVDF ultrafiltration membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2007, 27(4):18-20.
- [7] Wu Hao, Mansouri J, Chen Vicki. Silica nanoparticles as carriers of antifouling ligands for PVDF ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 433(15):135-151.
- [8] 张晶,李雪茹,樊文玲,等. 纳米 SiO_2 的加入对 PVDF/ SiO_2 超滤膜结构和性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(1):51-54.
Zhang Jing, Li Xueru, Fan Wenling, et al. Effects of the addition of nano-sized SiO_2 on the structure and performance of PVDF/ SiO_2 ultrafiltration membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2012, 32(1):51-54.
- [9] Bottino A, Capannelli G, Comite A. Preparation and characterization of novel porous PVDF-ZrO₂ composite membranes[J]. Desalination, 2002, 146(1-3):35-40.
- [10] Zhao Yufen, Xu Zhiwei. Effect of graphite oxide and multi-walled carbon nanotubes on the microstructure and performance of PVDF membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 103:78-83.
- [11] Wang Zonghua, Yu Hairong. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2012, 299:50-54.
- [12] Xu Zhiwei. Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 458:1-13.
- [13] 周祖福. 复合材料学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2007.
Zhou Zufu. Composite materials science[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2007.
- [14] 高以垣,叶凌碧. 膜分离技术基础[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
Gao Yiyuan, Ye Lingbi. Membrane separation technology base[M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [15] 田清华,赵高凌,韩高荣. HPC 对氧化钛薄膜微观结构影响的机理研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(1):147-152.
Tian Qinghua, Zhao Gaoling, Han Gaorong. Mechanism investigation of influence of HPC on the microstructure of TiO_2 films[J]. Journal of Inorganic Material, 2004, 19(1):147-152.
- [16] 闫勇,赵长伟,曾楚怡. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 混合纳米粒子改性 PVDF 超滤膜[J]. 化工进展, 2011, 30(12):2 665-2 670.
Yan Yong, Zhao Changwei, Zeng Chuyi. Effects of mixed $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nano particles on the structure and performance of PVDF composite membranes[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(12):2 665-2 670.
- [17] 孙鸿,宋华,芦艳. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}/\text{TiO}_2$ 杂化超滤膜的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(8):2 558-2 563.
Sun Hong, Song Hua, Lu Yan. Preparation and performances research of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}/\text{TiO}_2$ hybrid ultrafiltration membrane[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(8):2 558-2 563.
- [18] Takahashi Y, Matsubara Y, Takokow H. Crystal structure of form II of poly(vinylidene fluoride)[J]. Macromol, 1983, 16:1 588-1 592.