

制膜基底对非溶剂致相转化法 PVDF 膜结构与性能的影响^{*}

王志英 倪志华 李建林 孔祥森 杨振生

(河北工业大学化工学院,天津 300130)

摘要 以聚偏氟乙烯(PVDF)/N,N-二甲基乙酰胺-辛醇/水为制膜体系,采用干、湿相转化法制膜。考察了制膜基底对膜结构、表面浸润性和透过性能的影响。对膜样品的 XRD 测试表明,具有一定粗糙度的砂纸基底对液态膜具有粘附限制作用,在成膜过程中的液-固分相与液-液分相的竞争占据更大优势。在适当粗糙度的砂纸基底上可以制得底面高度疏水且透过性能良好的 PVDF 微孔膜。

关键词 PVDF 膜 基底 疏水性 接触角 透过性能

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种含氟低表面能材料,能够溶于多种溶剂中,有极好的耐热性和化学稳定性^[1-2],用于疏水膜的制备具有比聚四氟乙烯(PTFE)易于制备、比聚丙烯(PP)疏水性及抗氧化性强的优点,故而被认为是膜蒸馏等使用疏水膜过程的理想膜材料^[3]。非溶剂致相转化法(NIPS)是制备 PVDF 膜最简易和最常用的方法,但由于制备过程中的影响因素众多,多年来,对相转化法制备 PVDF 膜的研究一直热度不减^[4-13]。随着研究的不断深入,具有各种结构特征的 PVDF 膜在水处理^[14]、石油化工^[15]和食品^[16]等行业也得到了越来越多的应用。

在表面科学中,固体模板法可以制备出超疏水高分子薄膜^[17]。我们在利用 NIPS 法制备 PVDF 膜的研究中发现,制膜基底对膜的表面结构有直接影响,而表面结构对膜的表面浸润性又有很大影响,这对于使用疏水膜的膜蒸馏、膜吸收等气液膜接触过程而言非常重要。通常,平板膜的制备多以光滑的玻璃板作为制膜基底,或者以无纺布为支撑层进行刮膜,制得的膜底面一般为微孔结构,两种方法所制膜的疏水性均较差,难以满足气液膜接触过程的需要^[18]。借鉴模板法超疏水表面的制备思想,我们提出一种新的简易制备高度疏水 PVDF 分离膜的方法,即使用粗糙基底辅助相转化法制膜。笔者以 PVDF/N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)-辛醇/水体系为铸膜液,在一定相对湿度环境中进行刮膜和预蒸发,以纯水为凝固浴,研究粗糙基底对相转化过程、膜结构及膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂、材料

PVDF:FR904-1 型,分子量 $M_n=475637$,

$M_w=2092027$, $dp=1.78 \text{ kg/m}^3$,上海三爱富新材料股份有限公司;

DMAc、正辛醇:分析纯,天津市博迪化工有限公司;

无水乙醇、去离子水:分析纯,天津大学科威公司;

高级耐水砂纸:上海正点装饰材料有限公司。

1.2 实验仪器

电热真空干燥箱:DZG403B 型,天津市天宇实验仪器有限公司;

超级恒温水浴:501A 型,杭州蓝天仪器有限公司;

场发射扫描电镜(SEM):S-4800 型,日本日立公司;

光学动/静态接触角仪:SL200B 型,上海梭伦信息科技有限公司;

广角 X 射线衍射仪(WAXD):D8 FOCUS 型,德国布鲁克 AXS 有限公司;

杯式超滤器:SCM-30 型,中科院上海物理研究所;

恒温恒湿箱:自制。

1.3 PVDF 疏水膜的制备

按一定比例准确称取 PVDF、DMAc 和正辛醇置于广口瓶中,放入 70℃真空干燥箱中 48 h,使聚合物完全溶解,并充分摇匀,真空抽滤后在 35℃的环境中静置脱泡,充分熟化至少 48 h 后使用;用双面胶把干净的耐水砂纸粘在玻璃板上,制成需要的粗糙基底,若是用玻璃基底则把玻璃板洗干净,晾干待用。将一定温度的制膜液均匀地刮涂在基底

^{*} 河北省自然科学基金项目(B2008000016)

收稿日期:2011-06-18

上,液膜厚度为 $250\ \mu\text{m}$,然后将液态膜置于温度为 $25\ ^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 70% 的恒温恒湿箱中 5 min,再浸入 $35\ ^\circ\text{C}$ 的水浴中 2 h;将完全固化的膜从砂纸上小心取下,放入去离子水中浸泡 2~3 天,期间多次换水,以去除残余有机溶剂。为防止膜样品收缩变形,将其置于无水乙醇中处理 24 h 后,室温下自然晾干。

1.4 膜结构表征

用 SEM 观察所制备的膜表面和断面。将膜浸入液氮中脆断,用导电胶固定在样品台上,和表面一起经真空喷金处理后送入 SEM 样品观测室观测其微观结构。

1.5 浸润性表征

PVDF 微孔膜的疏水性用水在膜上的接触角表示。剪取适当大小的膜样品固定在光学动/静态接触角仪的样品台上,用微量进样器抽取 $2\ \mu\text{L}$ 去离子水滴至膜上,调节焦距,拍得液滴图像,然后用分析软件对接触角进行分析。每张膜片上取 5 个测试点,并取测试结果的平均值。

1.6 WAXD 分析

制得膜样品的结晶状况用 WAXD 进行分析,测试角度 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

结晶度用 XRD 衍射曲线根据分峰程序进行分析计算。

1.7 透过性能

气通量的测量如图 1 所示,将圆形膜片放入超滤杯中,有效膜面积为 $36.5\ \text{cm}^2$,调节气动定值器阀门使氮气压力稳定,在膜下游用转子流量计测量气体流量。

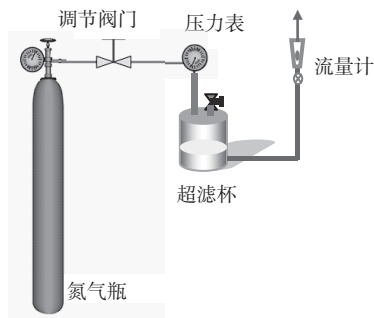


图1 通气量测量装置

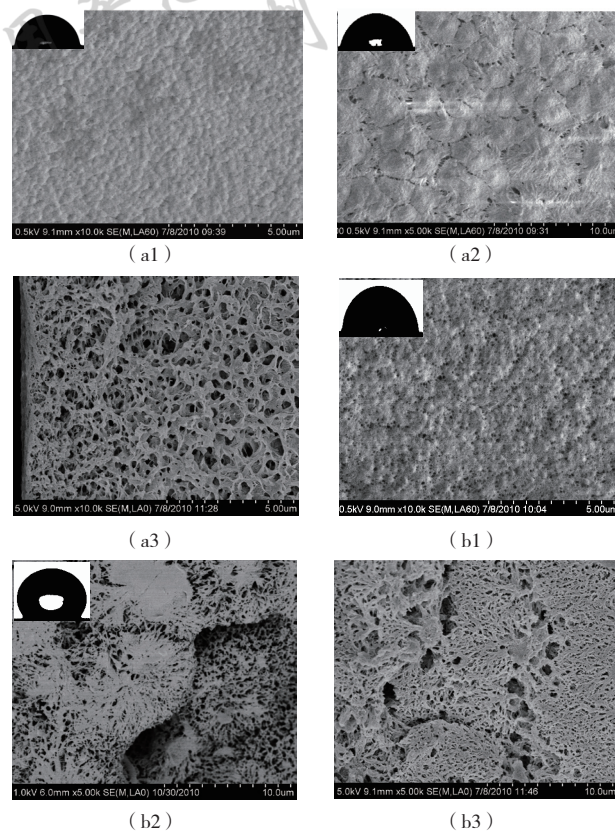
2 结果与讨论

为保证数据的准确性,膜样品制备及数据测试至少做 3 个平行实验。

2.1 制膜基底对膜结构和表面浸润性的影响

图 2 是使用相同的铸膜液在相同条件下分别采

用 1000 目耐水砂纸和玻璃基底制得膜样品的 SEM 照片,其中上表面是指面向水浴的表面,下表面是指面向基底的表面,图中插入的是水滴在膜表面接触的照片。可以看出,两种基底所制膜的上表面的拓扑形貌差别不大,均由相互融合的球粒和微孔组成,但球粒尺寸不同,在砂纸基底上制得膜的表面晶粒尺寸略大,且表面孔的数量较多,孔径较大。然而,在玻璃基底和砂纸基底上制得膜的下表面结构差别很大,在玻璃基底上制得的 PVDF 膜底面较平整,有明显的球晶,且晶间界线清晰,在砂纸基底上制得的 PVDF 膜底面粗糙度明显增大,有许多花簇状球晶,晶间花簇相互交织。从图 2 还可发现,两种基底上制得膜的断面都是几乎对称的膜结构,但玻璃基底上制得的膜是蜂窝状对称结构,在砂纸基底上制得的膜则是以小球晶为中心的树根状网络结构。这些结构上的巨大差别显然是相转化的结果,这表明粗糙基底的使用影响了成膜中的相转化过程。



a1—上表面 $CA=85^\circ\pm 1^\circ$; a2—下表面 $CA=82^\circ\pm 1^\circ$; a3—断面;
b1—上表面 $CA=90^\circ\pm 1^\circ$; b2—下表面 $CA=133^\circ\pm 2^\circ$; b3—断面

图2 膜样品的 SEM 照片

实验发现,以玻璃板为基底制膜,尚未完全固化的初生膜迅速脱离玻璃板,并发生卷曲甚至收缩变形;采用粗糙基底辅助相转化法制膜,液态膜在

砂纸上逐渐凝胶固化,并始终粘附在基底上,待其充分凝胶、完全固化之后小心从砂纸基底上揭下,膜的外形均匀平整,这说明砂纸基底起到了固定和支撑液体膜层相转化的作用。

PVDF 属半结晶性聚合物,膜的固化是由于铸膜液中溶剂与凝胶浴的传质引起聚合物凝胶化、结晶化所致,在成膜过程中,存在 L-L 分相与 L-S 分相两种相转化方式的竞争,通常 L-L 分相生成大孔结构或海绵结构, L-S 分相生成球晶结构^[19]。

在玻璃基底上制膜,浸入凝胶浴后,表层迅速凝胶分相,表面收缩,在此应力作用下,膜层迅速脱离玻璃基底,而此时膜的固化并未完成(实验中观察到脱离玻璃板的膜层仍然透明),脱离玻璃板后,膜的上、下表面同时发生溶剂与凝固浴的双向扩散,通常,在这种快速凝胶过程中 L-L 分相占据较大的优势^[19],在膜的底面虽然有晶核的存在,但在高浓度的凝固浴环境中,仍然发生较快的凝胶分相,晶核粗化时间短,所以形成的底面结构较为光滑;由于初始凝胶分相的差异,在玻璃基底上所制膜的上下表面结构仍有极大的差异。

当在粗糙的耐水砂纸上制膜,浸入凝胶浴后,表层也迅速分相凝胶,但由于砂纸磨料对液膜的粘附作用,膜不能脱离基底,凝固浴介质只能从上表面向膜内扩散(实验发现,凝胶成膜 2 h,小心揭下薄膜后耐水砂纸表面仍然干燥),这就明显减慢了底面的凝胶分相速度,而 L-S 分相即聚合物的结晶化恰是一个慢过程^[19],因此,在膜的底面晶核表面的片晶充分发散生长,球晶的半径逐渐增大,当两球晶相遇时,生长的片晶逐渐相交并相互终止,最后形成了较为粗糙的花簇状微结构,其粗化的片晶具有纳米级尺寸,如图 2(b2)所示。受膜层相转化速率减慢的影响,膜的断面结构也随之发生变化,与在玻璃基底上制得的 PVDF 膜相比,膜断面的结晶化更为明显,由对称的海绵状双连续结构变为以小球晶为中心的菜花状网络结构。

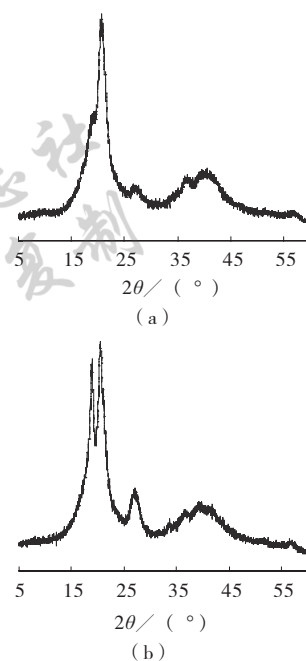
2.2 制膜基底对膜结晶的影响

图 3 是以相同铸膜液在相同条件下分别以玻璃基底和 1000 目耐水砂纸为基底所制 PVDF 膜样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。

在两个 XRD 图谱中,在 2θ 为 20.5° 附近均出现了最强峰,但是以砂纸为基底制得的 PVDF 膜样品图谱中, 2θ 为 18.3° 和 26.56° 附近的衍射峰增

强,而 2θ 为 20.5° 附近的衍射峰相对于玻璃基底制得的膜样品也略有增强。

根据文献对不同 PVDF 结晶类型广角 X 射线衍射峰的描述^[20],可以得出结论:以玻璃基底和砂纸基底制得的膜均以 β 晶型为主,但以砂纸基底制得的 PVDF 膜中 α 晶型所占比例增大。基于 XRD 结果计算的结晶度,以玻璃基底制得的 PVDF 膜结晶度为 60.92%,而以砂纸为基底制得的 PVDF 膜的结晶度为 68.80%,可见,粗糙基底的使用使 PVDF 膜的结晶度增大,这印证了前面分析中提出的粗糙基底的使用延缓了相转化速率,从而更有利于 L-S 分相发生的判断。



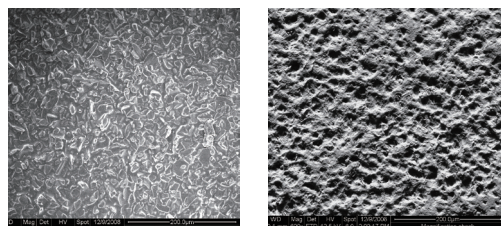
a—玻璃基底; b—砂纸基底

图 3 PVDF 膜的 XRD 图谱

2.3 制膜基底对 PVDF 膜表面浸润性的影响

固体表面的浸润性由表面化学组成和表面微观结构共同决定^[21]。由图 2 可以看出,在玻璃基底上制得的膜的上、下表面接触角均小于 90° ,而在砂纸基底上制得的膜的接触角则有较大变化,尤其是下表面,水在其上的接触角达 133° ,成为高度疏水表面。Cassie 等^[22]认为,在疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽,在液滴下将有截留的空气存在,形成一定量的气-液界面,按照 Cassie 理论,气-液界面的比例越大,表面的疏液能力越强。在砂纸基底上制膜,上表面由于表面晶粒尺寸略大,液体滴下截留的空气略多,故疏水性略有提高;下表面不仅复制了砂纸的微米级粗糙结构(见图 4),

同时磨料的粘附限制延缓了相转化速率,有利于L-S分相的发生及晶核的粗化,形成了更加微细的粗糙结构,即微-纳米复合阶层结构,因此,膜底面的疏水性大幅提高。



(a) (b)
a—8.6 μm 砂纸; b—复制 8.6 μm 砂纸的 PVDF 膜

图4 砂纸及以砂纸为基底制得 PVDF 膜的底面照片

2.4 气通量

图5是使用砂纸基底和玻璃基底制得的PVDF膜在不同压力下的氮气通量。可以看出,在砂纸基底上所制膜的气通量比在玻璃基底上所制膜的气通量高出约一倍。由膜上表面的SEM照片可以看出,用玻璃基底制得的膜表面孔数量较少,底面结晶致密,所以气通量较小;而以砂纸基底制得的膜表面孔的数量较多,且孔径较大,同时,膜底面的孔隙率也较大,膜断面由树根状结晶形成的网络结构使膜孔间的连通性得以保持,故气通量较大。

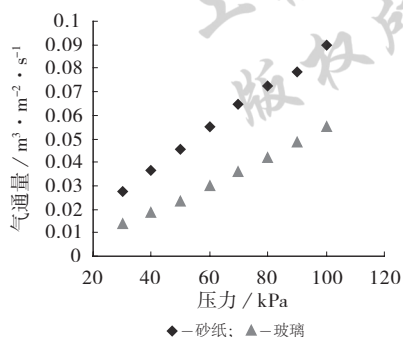


图5 制膜基底对 PVDF 膜气通量的影响

3 结论

制膜基底不仅影响膜底面的结构和表面浸润性,同时也对整个相转化过程产生影响,进而影响膜的断面结构和膜的透过性能。

(1)粗糙基底对提高膜底面的疏水性发挥了重要作用。磨料的粘附限制延缓了相转化速率,有利于L-S分相和L-L分相的竞争及晶核的粗化,生成了花簇状球晶堆积的微纳二重粗糙结构,该结构使得膜底面的疏水性大幅提高。

(2)粗糙基底的使用使膜表面孔数量增多,孔径增大,同时,膜底面孔隙率也增大,从而使膜的气

通量明显提高。

(3)以粗糙基底辅助相转化法制备的PVDF膜的疏水性和透过性能均优于传统的在玻璃基底上制备的PVDF膜,能够更好地满足气液膜接触过程的需要。

参考文献

- [1] 卓震. 聚偏二氟乙烯(PVDF)特性及其在过程工业中应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004(2): 118-120.
- [2] 吴金坤. PVDF的特性及其生产现状[J]. 化工新型材料, 1998(12): 11-13.
- [3] 唐娜, 刘家祺, 马敬环. 用于膜蒸馏的膜材料现状[J]. 化工进展, 2003(8): 808-812.
- [4] Huo R, Gu Z, Zuo K, et al. Preparation and properties of PVDF-fabric composite membrane for membrane distillation [J]. Desalination, 2009, 249(3): 910-913.
- [5] Hou D, Wang J, Qu D, et al. Fabrication and characterization of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for desalination through direct contact membrane distillation [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 69(1): 78-86.
- [6] Wang K, Chung T S, Gryta M. Hydrophobic PVDF hollow fiber membranes with narrow pore size distribution and ultra-thin skin for the fresh water production through membrane distillation [J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(9): 2587-2594.
- [7] Seol W H, Lee Y M, Park J K. Enhancement of the mechanical properties of PVDF membranes by non-solvent aided morphology control [J]. Journal of Power Sources, 2007, 170(1): 191-195.
- [8] Yan L, Li Y S, Xiang C B, et al. Effect of nano-sized Al_2O_3 -particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 276(1-2): 162-167.
- [9] Lin D J, Chang H H, Chen T C, et al. Formation of porous poly(vinylidene fluoride) membranes with symmetric or asymmetric morphology by immersion precipitation in the water/TEP/PVDF system [J]. European Polymer Journal, 2006, 42(7): 1581-1594.
- [10] 左丹英, 徐又一, 刘洪涛. 凝固浴温度对PVDF铸膜液相分离过程和膜结构的影响[J]. 功能高分子学报, 2008(4): 380-384.
- [11] 操建华, 李继定, 鲁胜, 等. 干燥方式对相转化法制备PVDF微孔膜性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2008(4): 16-18.
- [12] 陆茵, 张林, 任元龙, 等. 溶剂对相分离法制备聚偏氟乙烯微孔膜性质的影响[J]. 功能高分子学报, 2005(3): 430-433.
- [13] 孔瑛, 吴庸烈, 杨金荣, 等. 氯化锂为添加剂制得的疏水聚偏氟乙烯不对称微孔膜的形态结构及其膜蒸馏性能[J]. 功能高分子学报, 1992(4): 336-341.
- [14] 贾悦, 齐麟, 吕晓龙. 膜吸收法处理工业废水过程中PVDF膜及组件优化[J]. 高分子材料科学与工程, 2010(7): 143-146.
- [15] 王保国, 吕宏凌, 杨毅. 膜分离技术在石油化工领域的应用进展

- [J]. 石油化工, 2006 (8): 705-710.
- [16] 高辉, 安兴才, 祝霞, 等. 膜分离技术在番茄汁浓缩工艺中的应用[J]. 甘肃农业大学学报, 2007 (1): 123-126.
- [17] 赵兴科, 李文新, 李宇国, 等. 一种医用高分子超疏水膜的制备方法: 中国, CN1715312. [P]. 2006-01-04.
- [18] 冯春生, 李国民, 吴庸烈. 应用于膜蒸馏过程的 F26 微孔膜的初步研究[J]. 高分子学报, 2004 (6): 787-791.
- [19] Young T H, Cheng L P, Lin D J, et al. Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents [J]. Polymer, 1999.40 (19): 5315-5323.
- [20] Gregorio R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(4): 3272-3279.
- [21] Feng X J, Jiang L. Design and creation of superwetting / antiwetting surfaces [J]. Advanced Materials, 2006, 18 (23): 3063-3078.
- [22] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.

EFFECT OF SUBSTRATE ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF PVDF POROUS MEMBRANE VIA DRY-WET PHASE INVERSION

Wang Zhiying, Ni Zhihua, Li Jianlin, Kong Xiangsen, Yang Zhensheng

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

ABSTRACT Polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane were tailored by dry-wet phase inversion with the system of PVDF/N,N-dimethylacetamide and octanol/water. Effects of the substrate on the morphology, wettability and permeability of PVDF membrane were investigated. It was found that the membrane could be adhered to the abrasive paper, so that liquid-solid demixing was promoted and polymer crystallites had grown in all directions. It was confirmed by wide-angle X-ray scattering. A highly hydrophobic porous PVDF membrane with an enhanced permeability could be obtained by using a certain type of abrasive paper substrate.

KEYWORDS PVDF, membrane, substrate, hydrophobic, contact angle, permeability

优惠销售 2000 ~ 2011 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~ 2011 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 12 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格 (含邮费) 销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 300 元 / 套, 单册价格如下:

《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 369 页, 50 元 / 册;
《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 45 元 / 册;
《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元 / 册;
《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 35 元 / 册;
《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 30 元 / 册;
《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 25 元 / 册;
《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 20 元 / 册;
《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元 / 册;
《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元 / 册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元 / 册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元 / 册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元 / 册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 200 元 / 盘。

本光盘除收录上述 12 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社邮编: 250031

电 话: (0531) 85878057 85878223

85878278

传 真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>