

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.022

PEG 含量对 PVDF/PEG 共混膜性能的影响

张玉坤¹, 沈鹏², 王希², 杨昌玉², 梁基照¹

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510640; 2. 广州中国科学院先进技术研究所水科学研究中心, 广州 511458)

摘要:以聚乙二醇(PEG)为添加剂,利用非溶剂致相分离法制备了聚偏氟乙烯(PVDF)/PEG共混膜,使用傅里叶变换红外光谱、X射线衍射、扫描电子显微镜、接触角测量等表征测试方法,研究了PEG含量对PVDF/PEG共混膜性能的影响。结果发现,PEG的加入使PVDF的结晶性能下降,同时也使其结构发生了变化。但是由于PEG的亲水性,当PEG的质量分数小于5%时,PVDF/PEG共混膜的亲水性随着PEG含量的增大而逐渐得到改善。

关键词:聚偏氟乙烯;聚乙二醇;分离膜;结晶性;亲水性

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0092-04

Effects of PEG Content on Performance of PVDF/PEG Separation Membrane

Zhang Yukun¹, Shen Peng², Wang Xi², Yang Changyu², Liang Jizhao¹

(1. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Water Science Research Center, Guangzhou Institutes of Advanced Technology, CAS, Guangzhou 511458, China)

Abstract: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) separation membranes were prepared through non-solvent induced phase separation method, with polyethylene glycol(PEG) as additive. Then influence of PEG content on the properties of PVDF/PEG membranes was studied with the help of some characterization methods, such as FTIR, XRD, SEM, CA. The results show that the addition of PEG inhibits the crystallization of PVDF, and also changes the micro structure of PVDF. However, owing to the hydrophilicity of PEG, hydrophilicity of PVDF/PEG membranes gradually is improved with the increase of PEG content, when the content of PEG is less than 5%.

Keywords: poly(vinylidene fluoride); polyethylene glycol; separation membrane; crystalline; hydrophilicity

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半结晶性聚合物,由于具有优良的力学性能、热稳定性和化学稳定性,而被广泛应用于超滤、微滤、膜反应器、膜蒸馏等领域^[1-3]。

在浸没沉淀相转化法制膜过程中,添加剂的加入对膜的结构和性能有重要影响,而且不同的添加剂有不同的效果。聚乙二醇(PEG)是最常用的有机添加剂,它不仅可以促进成孔,改善孔的连通性,提高膜的水通量,而且由于PEG是亲水性的高分子,因此PEG的加入可以提高膜的亲水性,改善膜的抗污染性能^[4-5]。

前人将PEG应用于PVDF分离膜的制备中,已经开展了不少的研究,但是主要集中在PEG的添加对PVDF成膜性^[6-7]以及膜分离效果^[8-9]等方面的影响,而关于PEG含量对PVDF分离膜材料结构和亲水性能影响的研究很少。笔者应用浸没沉淀相转化法制备了PVDF/PEG共混膜,研究了PEG含量对共混膜结构和亲水性的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PVDF:重均分子量322000,比利时Solvay Solexis公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):广东光华化学厂有限公司;

PEG:重均分子量6000,广东光华化学厂有限公司。

1.2 仪器与设备

平板刮膜机:FM-2型,自制;

电热鼓风干燥箱:DHG-9145A型,上海一恒科学仪器有限公司;

恒温磁力搅拌浴:HWCL-3型,郑州长城科工贸有限公司;

真空冷冻干燥机:FD-1A-50型,北京博医康实

联系人:张玉坤,在读硕士研究生,主要从事高分子分离膜改性方面的研究

收稿日期:2013-04-15

验仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: VERTEX70 型,德国 Bruker 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8ADVANCE 型,德国 Bruker 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3400N(II) 型,日本 Hitachi 公司;

接触角测量仪: JC2000C1 型,上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 试样制备

首先将 PVDF 粉末在 70℃ 干燥箱中干燥 24 h,充分去除水分。然后将干燥后的 PVDF 与添加剂 PEG 和溶剂 DMAc 按照表 1 比例混合,在 90℃ 下使用恒温磁力搅拌浴混合均匀,并使其充分溶解,形成均一透明的溶液。静置脱泡,至铸膜液澄清。然后将脱泡后的铸膜液倾倒入洁净光滑的玻璃板上,并用塞尺控制膜厚,用平板刮膜机刮膜,将玻璃板浸入凝固浴中。收集到的膜在纯水中浸泡 48 h 以上,使膜充分固化,并去除残留的溶剂,得到 PVDF/PEG 共混膜。

表 1 试样配比

试样编号	PVDF	PEG	DMAc	%
M-1	23	1	76	
M-2	23	2	75	
M-3	23	3	74	
M-4	23	4	73	
M-5	23	5	72	

1.4 测试表征

(1) FTIR 表征。

采用 FTIR 仪对样品进行扫描测定, PVDF/PEG 共混膜样品采用全反射技术 (ATR-FTIR), PVDF 采用红外透射技术,扫描范围为 4000 ~ 500 cm^{-1} 。

(2) XRD 表征。

采用 XRD 仪对共混膜样品进行表征,扫描范围 10° ~ 60°,扫描速度 4°/min。

(3) SEM 表征。

先将 PVDF/PEG 共混膜用真空冷冻干燥机干燥,然后经过液氮脆断,固定在样品台上,喷金,最后采用 SEM 对其断面微观结构进行观察。

(4) 水接触角测试。

采用接触角测量仪,对干燥后的 PVDF/PEG 共混膜进行接触角测试。每个样品至少测定 5 个点,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同 PEG 含量共混膜的 FTIR 分析

PVDF/PEG 共混膜及纯 PVDF 的 FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, PVDF/PEG 共混膜包含了 PVDF 的所有特征峰,并在 3300 cm^{-1} 附近出现了新的吸收峰,这是共混膜中 PEG 的羟基伸缩振动峰。纯 PEG 中存在 O—H···O 的氢键作用, PEG 与 PVDF 共混后, PEG 中的—OH 与 PVDF 中的一 F 结合,形成 O—H···F 氢键,因 O—H···F 氢键比 O—H···O 氢键弱,因此羟基吸收峰向高波数方向偏移,从 M-1, M-2, M-3, M-4 样品中可以观察到这种现象。而且可以发现当 PEG 的质量分数为 4% 时,羟基吸收峰最明显^[10]。

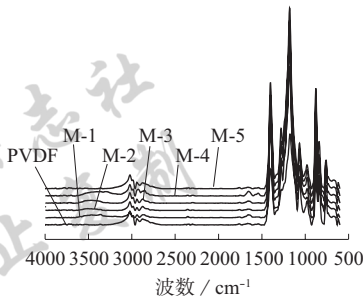


图 1 PVDF/PEG 共混膜和纯 PVDF 的 FTIR 谱图

2.2 不同 PEG 含量共混膜的 XRD 分析

聚合物的结晶性以及膜的微观形貌对膜的力学性能有很大的影响。PVDF 的晶型十分复杂,至少包括 4 种结晶形态,即 α (II)、 β (I)、 γ (III) 和 δ (IV)^[11]。不同 PEG 含量 PVDF/PEG 共混膜及纯 PVDF 的 XRD 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,纯 PVDF 结晶规整,晶粒较大,内部质点排列比较规则,因此衍射线强且尖锐。此外可以看出,纯 PVDF 具有多个衍射峰,分别出现在 $2\theta=18.5^\circ, 20.14^\circ, 26.64^\circ, 38.66^\circ$ 处。通过 Bragg 方程^[12]:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

式中: d 为晶面间距; θ 为 Bragg 角; λ 为 X 射线的波长; n 为衍射级数。

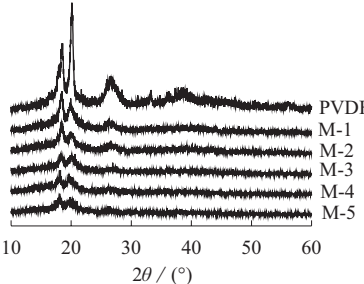
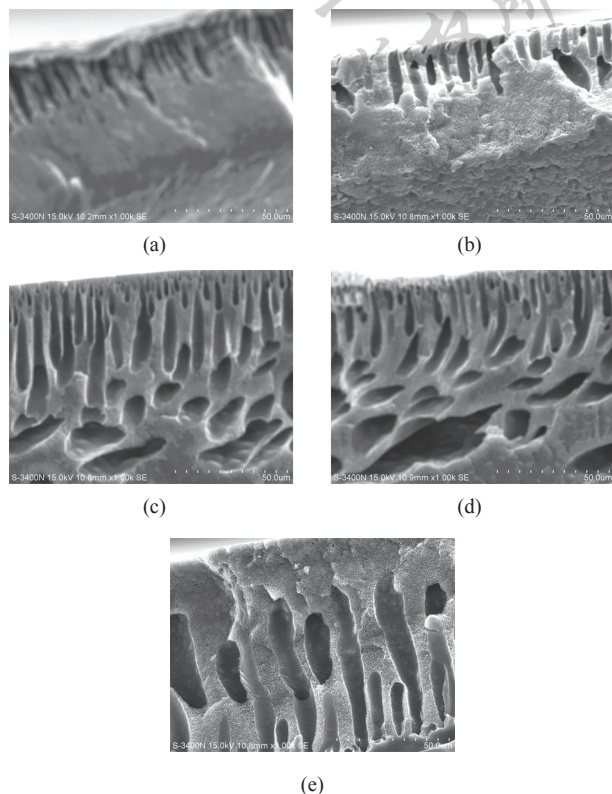


图 2 不同 PEG 含量 PVDF/PEG 共混膜的 XRD 曲线

可以计算得出, $2\theta=18.5^\circ$ 处对应 $d=0.4803$ nm, α (II) 晶型; $2\theta=20.14^\circ$ 处对应 $d=0.4405$ nm, β (I) 晶型; $2\theta=26.64^\circ$ 处对应 $d=0.3343$ nm, α (I) 晶型; $2\theta=38.66^\circ$ 处对应 $d=0.2327$ nm, α (II) 晶型^[10,12-13]。还可以发现, PEG 的加入使 PVDF 的结晶度下降, 且随着 PEG 含量的增加, $2\theta=34.02^\circ$, 38.66° 处的衍射峰逐渐减弱直至消失, 而 $2\theta=26.64^\circ$ 处的衍射峰逐渐减弱。这说明 PEG 的加入抑制了 PVDF 晶体的生成, 进而降低了 PVDF 的结晶度。

2.3 PEG 含量对共混膜结构的影响

图 3 为不同 PEG 含量 PVDF/PEG 共混膜的断面结构 SEM 照片 (放大 1000 倍)。从图 3 可以看出, PVDF/PEG 共混膜均具有非溶剂致相分离制膜法典型的指状孔结构, 而且有大孔结构的形成。但是当 PEG 的质量分数为 1% 和 2% 时, 所制得共混膜的皮层较厚; 当 PEG 的质量分数大于 2% 时, 指状孔贯穿了共混膜的断面, 皮层的厚度明显减小。F. G. Paulsen 等^[14] 曾指出非溶剂进入铸膜体系的速度与溶剂流出铸膜体系的速度之比, 对所制得膜的皮层有很大影响。PEG 作为水溶性高分子, 当刚制得的膜随玻璃板与水接触时, 有助于水进入铸膜



a—M-1; b—M-2; c—M-3; d—M-4; e—M-5

图 3 不同 PEG 含量 PVDF/PEG 共混膜的断面 SEM 照片

体系, 使水与铸膜体系中的 DMAc 之间的扩散速度增加, 加快了皮层的相分离^[15], 因此当 PEG 的质量分数大于 2% 时, 所制得共混膜的皮层厚度明显减小。张伟频等^[16] 在研究 PEG400 对 PVDF 膜结构的影响时也发现类似现象。

2.4 PEG 含量对共混膜亲水性的影响

采用接触角测试的方法, 对不同 PEG 含量的 PVDF/PEG 共混膜表面进行亲水性测试, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在 PEG 的质量分数为 4% 以下时, 共混膜表面的纯水接触角随着 PEG 含量的增大而逐渐减小, 当 PEG 的质量分数为 4% 时, 减小到 71.61° , 与纯 PVDF 膜相比减小了 16.46% 。这是由于 PEG 分子链中含有很多亲水性的醚氧基团, 而且 PEG 分子链具有一定的运动性, 当水滴接触到 PVDF 膜表面时, PEG 分子链会发生结构翻转, 使处于链外侧的疏水性的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 翻转到链内侧, 而亲水性的醚氧基团翻转到分子链的外侧。从而使水分子与醚氧基团结合形成弱的氢键, 表现为亲水性增强, 接触角减小^[17]。从 FTIR 图谱也可以看出, 当 PEG 的质量分数为 4% 时, 共混膜中的羟基吸收峰最明显。然而当 PEG 的质量分数为 5% 时, 共混膜表面的接触角又增大。Zhang M. 等^[18] 在将 PEG 加入壳聚糖中制得薄膜, 对其进行接触角测试时, 也发现较高浓度的 PEG 会使薄膜的接触角增大。

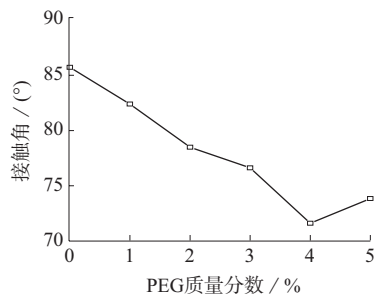


图 4 PEG 含量对 PVDF/PEG 共混膜接触角的影响

3 结论

(1) 通过 FTIR 表征, 发现当 PEG 质量分数为 4%(M-4) 时, PVDF/PEG 共混膜中的羟基吸收峰最明显。

(2) 通过 XRD 表征, 发现 PEG 的加入抑制了 PVDF 晶体的生成, 进而降低了 PVDF 的结晶度。

(3) 利用 SEM 表征, 发现所制得的 PVDF/PEG 共混膜均有非溶剂致相分离典型的指状孔结构, 而且当 PEG 的质量分数为 1% 和 2% 时, 所制得共混

膜的皮层较厚,当 PEG 的质量分数大于 2% 时,皮层厚度明显减小。

(4) 通过接触角测试对其亲水性进行表征,发现在 PEG 质量分数小于 4% 时,随着 PEG 含量的增加,PVDF/PEG 共混膜的亲水性逐渐改善,当 PEG 质量分数为 5% 时,其亲水性又变差。

参考文献

- [1] Abed M R M, Kumbharkar S C, Groth A M, et al. Economical production of PVDF-g-POEM for use as a blend in preparation of PVDF based hydrophilic hollow fiber membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 106(14):47-55.
- [2] Yuliwati E, Ismail A F, Matsuura T, et al. Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment [J]. Desalination, 2011, 283(1):214-220.
- [3] Xu Chenqi, Huang Wei, Lu Xin, et al. Preparation of PVDF porous membranes by using PVDF-g-PVP powder as an additive and their antifouling property [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(11):1763-1769.
- [4] Wongchitphimon S, Wang R, Jiratananon R, et al. Effect of polyethylene glycol(PEG) as an additive on the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene(PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 369(1-2):329-338.
- [5] Chou W L, Yu D G, Yang M C, et al. Effect of molecular weight and concentration of PEG additives on morphology and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57(2):209-219.
- [6] Mansourizadeh A, Ismail A F. Influence of membrane morphology on characteristics of porous hydrophobic PVDF hollow fiber contactors for CO₂ stripping from water [J]. Desalination, 2012, 287(15):220-227.
- [7] 陆茵,陈欢林,李伯耿. 添加剂对 PVDF 相转化过程及膜孔结构的影响 [J]. 高分子学报, 2002, (5):656-661.
Lu Yin, Chen Huanlin, Li Bogeng. Influence of additives on phase separation process of PVDF solution and membrane morphology[J]. Acta Polymeric Sinica, 2002, (5):656-661.
- [8] Naim R, Ismail A F, Mansourizadeh A. Effect of non-solvent additives on the structure and performance of PVDF hollow fiber membrane contactor for CO₂ stripping [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 423-424(15):503-513.
- [9] Pezeshk N, Narbaitz M. More fouling resistant modified PVDF ultrafiltration membranes for water treatment[J]. Desalination, 2012, 287(15):247-254.
- [10] 李翠娜. PVDF-PEG 共混膜的制备及 CO₂ 分离性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
Li Cuina. Preparation and CO₂ separation properties of PVDF-PEG blend membranes [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [11] Liu F, Hashim N A, Abed M R M, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1-2):1-27.
- [12] Yang Q, Zhao L R. Characterization of nano-layered multilayer coatings using modified Bragg law [J]. Materials Characterization, 2008, 59(9):1285-1291.
- [13] Mohammadi B, Yousefi A A, Bellah S M. Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films [J]. Polymer Testing, 2007, 26(1):42-50.
- [14] Paulsen F G, Shojaie S S, Krantz W B. Effect of evaporation step on macrovoid formation in wet-cast polymeric membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1994, 91(3):265-282.
- [15] Kuo C Y, Su S L, Su Y S, et al. Formation and evolution of a bicontinuous structure of PMMA membrane during wet immersion process [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 315(1-2):187-194.
- [16] 张炜频,李娜,李钧超,等. 聚乙二醇对聚偏氟乙烯/亲水性高聚物性能影响 [J]. 南昌航空大学学报: 自然科学版, 2010, 24(1):25-29.
Zhang Weipin, Li Na, Li Junchao, et al. Effects of PEG on PVDF/hydrophilicity polymer blend membranes [J]. Journal of Nanchang Hangkong University: Natural Sciences, 2010, 24(1):25-29.
- [17] 袁继新,代道胜,刘若望,等. 聚乙二醇对混合嵌段聚氨酯透湿性能的影响 [J]. 精细化工, 2009, 26(9):900-903.
Yuan Jixin, Dai Daosheng, Liu Ruowang, et al. Effect of poly(ethylene glycol) on the water vapor permeability of polyester-polyether polyurethane [J]. Fine Chemicals, 2009, 26(9):900-903.
- [18] Zhang M, Li X H, Gong Y D, et al. Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG [J]. Biomaterials, 2002, 23(13):2641-2648.

华谊聚合物推高强度本体 ABS 新品

上海华谊聚合物有限公司是华谊集团下属全资子公司,拥有自主开发的本体 ABS 工艺生产专利技术,目前主要生产 HR 系列五个规格产品,可用于板材挤出、通用注塑以及合金改性等领域。在 2013 国际橡塑展上,华谊推出了一款高强度本体 ABS 产品 HR-9333,其强度是国内同类本体法 ABS 中领先的。

华谊公司在上海化学工业园拥有 20 万 t 年产量的本体 ABS 装置,2011 年一期 3.8 万 t 年产量的生产线已投入运营。肖明宇表示,未来公司会继续推出本体 ABS 新产品,推出更低残留单体的 ABS 产品,并根据需求为客户提供定制化服务。对于本体 ABS 市场,公司副总经理肖明宇充满信心,“本体 ABS 是 ABS 发展的一个重要方向,我们相信这种方法生产的 ABS 在市场的占有率会越来越大。” (慧聪塑料网)