

溶剂浓度对 PVDF 相转换膜大孔结构的影响*

陆 茵^{1,2} 陈欢林¹ 李伯耿¹

(¹浙江大学材料化工学院 杭州 310027)(²宁波大学理学院 宁波 315211)

摘 要 提出决定大孔能否发展的初始分相点处溶剂浓度临界点的概念,认为初始分相点处较高的溶剂浓度有利于大孔的发展,溶剂浓度低于一定的界限后,大孔停止发展,转为海绵状结构.实验考察了不同凝胶液组成下制得的 PVDF 中空膜的结构,建立了相应的传质模型,模拟不同制膜条件下初生态膜内的组成分布情况,根据初始分相点处溶剂浓度临界点的概念,预测膜的形态结构.模拟结果与相应制膜条件下的电镜照片有很好的对应关系,证明了上述大孔形成机理的正确性.

关键词 相转换膜, 机理, 孔结构, 聚偏氟乙烯

干湿相转换法制膜是目前制备聚合物分离膜的主要手段,它是将均相的液态膜置于气态或液态的非溶剂环境中,通过传质使非溶剂传入膜内,溶剂传出膜外,以此改变液态膜中组成,使其进入非均相区内发生液液分相形成孔状结构,从而实现分离功能.膜中形态结构大致可分为指状孔、海绵状孔以及聚合物网络孔等,对于微滤、超滤膜、膜的形态结构对其分离性能有决定性的影响.

关于大孔的形成机理,有多种说法. Frommer 等^[1,2]认为表面张力梯度是大孔形成和发展的动力. Strathmann^[3,4]等认为由机械应力引起的裂缝形成了大孔. Smolders^[5,6]则认为由于非溶剂的渗入,新生态膜中聚合物分子收缩,部分溶剂被从聚合物溶液中挤出形成稀相孔,当稀相孔前沿的液态聚合物溶液处于均相态时,不断有溶剂被挤出加入稀相孔中,发展成大孔,而当稀相孔前沿的液态聚合物溶液处于分相态时,新的稀相孔形成,最后构成海绵状孔结构. 陆茵^[7]提出大孔由稀相核孔的长大聚并形成,前提是当稀相核长大到互相接触时,稀相核周围的浓相组成尚未固化,浓相内聚力小于浓、稀相界面张力和稀相长大的膨胀应力之和,此时稀相核间的浓相断裂,稀相核合并成大孔.若在稀相核尚未长大到互相接触聚并前,稀相和周围的浓相已固化,则最终形成海绵状孔结构.

本文拟在前述大孔形成机理研究的基础上,通过改变凝胶液组成改变新生液态膜的传质和成膜过程,制备出不同结构的聚偏氟乙烯(PVDF)中

空纤维膜,并建立起传质模型,模拟初生液态膜中组成的变化,对大孔形成机理和条件作进一步的探讨.

1 实验

PVDF 为浙江省化工研究院生产,特性粘度 1.55 dL/g,数均分子量 850000 g/mol,熔点 172℃;溶剂为二甲基乙酰胺(DMAc)(化学纯),添加剂为聚乙烯醇(PEG),重均分子量 2000,凝胶浴为自来水.

原料经干燥后按 PVDF18/PEG5/DMAc77 的比例投入搅拌釜中在 45℃下搅拌约 24 h,静置脱泡 48 h 后纺丝.喷丝头距凝胶浴面距离为 5 mm,制膜时改变芯液组成.凝胶后的中空纤维经过淋洗,再在水中浸泡数日后,晾干待测.

成膜的微观结构用日本 JEDL 公司的 JSM-T20 型扫描电镜观测拍摄.

2 传质模型与解模

在中空纤维膜的形成过程中,膜内溶剂与非溶剂的逆向传质可利用一个柱坐标体系来表征,如图 1 所示,坐标零点为喷丝口处圆心点.由于中空纤维是连续地从喷丝口中挤出的,膜中某一点随挤出后时间的变化发生位置的变化,因此将纵坐标定为中空纤维膜从喷丝口出来后的时间.溶剂-非溶剂的逆向传质可视为角向对称.其传质关系遵循以下模型:

* 2002-12-16 收稿,2003-02-26 修改稿;国家自然科学基金重点资助项目(基金号 29836160)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \right) \quad i = 1, 2$$
$$\text{ic. } c_i|_{r=0} = c_{i0}$$
$$\text{bc. } c_i|_{r=r_1} = c_{i1}$$
$$c_i|_{r=r_2} = c_{i2}$$

其中 $i = 1$ 表示溶剂, $i = 2$ 表示非溶剂. c_{i0} 表示铸膜液中溶剂、非溶剂的浓度, c_{i1} 表示中空纤维内边界 r_1 处浓度, c_{i2} 表示外边界 r_2 处浓度. 扩散系数 D_i 利用 Wilke-Chang 方程^[8] 计算得到.

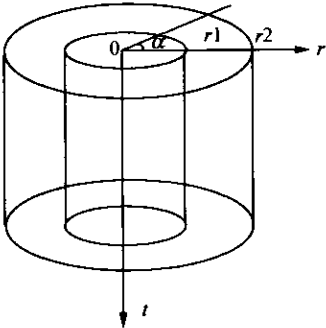


Fig. 1 Cylindrical coordinates to describe the mass transfer model of nascent hollow fiber membrane

本模型中假设凝胶浴与初生态膜的边界上传质达到瞬间平衡, 则 c_{i1} 、 c_{i2} 可视为常值.

该模型得不到解析解. 本文利用 Matlab 软件用有限元方法解得数值解, 对不同芯液组成时初生态膜中各点溶剂和非溶剂浓度分布随时间变化进行了模拟. 本文中溶剂浓度为摩尔分率.

3 结果与讨论

在湿法相转换制膜时, 凝胶浴与初生态膜间发生溶剂、非溶剂的逆向传质, 使初生态膜非溶剂浓度增加, 溶剂浓度降低, 当非溶剂浓度越过双节线, 则进入分相区发生分相. 分相后的聚合物浓相固化后形成膜骨架, 聚合物稀相经洗脱后形成孔隙. 膜中大孔结构一般是按照成核-生长机理形成的, 其发展有两个必要条件, 一是有较多比例的聚合物稀相, 以使聚合物稀相有足够多的“材料”长大, 按照分相的杠杆定律, 这要求分相点处有较高的溶剂浓度; 二是聚合物浓相不易固化, 以使聚合物稀相能够长大发展聚并形成大孔, 这要求聚合物浓相中聚合物浓度低、溶剂浓度高. 可见这两者都要求初始分相点处有较高的溶剂浓度. 因此可以认为在初始分相点处存在一个大孔能否发展的

溶剂浓度临界点, 也就是说, 当初生态膜中非溶剂浓度越过双节线开始分相时, 若相应的溶剂浓度大于一定临界值, 大孔可以发展, 但若在此初始分相点处溶剂浓度小于该临界值, 则大孔停止发展, 膜结构转化为海绵状.

为验证此项推测, 进行了聚偏氟乙烯中空纤维膜的制备实验. 我们发现, 通过改变内凝胶浴(芯液)的组成, 相应地改变初生态膜中的传质情况, 膜孔结构发生了变化. 表 1 所列是芯液的组成, 温度保持 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$, 外凝胶浴组成均为自来水, 温度保持 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相应的中空纤维膜结构见图 2. 可见随芯液组成中溶剂 DMAc 含量的增加, 外壁大孔结构逐渐向内延伸, 而内壁的大孔结构则向内退缩(A、B、C); 当芯液中溶剂组成达到 67/33 时, 内壁大孔基本消失, 外壁大孔向前延伸(D); 当芯液中溶剂组成达到 80/20 时, 大孔开始从外壁贯通至内壁(E, 薄壁部分), 随着芯液中溶剂浓度继续增加, 达到 90/10 时, 贯穿中空纤维截面的大孔密度增加(F, 薄壁部分), 内壁呈无皮层多孔状. 从 E、F 的电镜照片中还可以看到, 同样的制膜条件下, 当薄壁部分大孔已贯穿整个截面时, 厚壁部分仍没有贯穿(E), 而当薄壁部分贯穿孔密度已很大时, 厚壁部分只有少量的贯穿孔(F). 可见中空纤维的壁厚对大孔能否从外壁贯穿至内壁是有影响的, 壁厚越大, 大孔需在更高的内凝胶浴溶剂浓度下才能贯穿, 在同样的条件下, 较薄的孔壁能得到较高的孔密度.

Table 1 Composition of inner coagulation bath

No.	A	B	C	D	E	F
DMAc:H ₂ O (wt/wt)	0:100	10:90	30:70	67:34	80:20	90:10

对初生态膜中溶剂与非溶剂之间的逆向传质组成变化的模拟结果见图 3 ~ 图 10. 表 2 为相应的模型参数, 分别对应于电镜照片所示膜的工艺情况. 图中纵坐标为溶剂或非溶剂浓度, 横坐标为中空纤维膜沿壁厚方向位置, r_1 处为内壁, r_2 处为外壁. $ti = i \times t/12$ ($i = 1, 2, \dots, 12$) 为铸膜液从喷头处挤出后经历的时间. 从 t_1 到 t_{12} 的各条实线是各个 ti 时溶剂浓度分布模拟结果, 虚线是相应的非溶剂浓度分布模拟结果, 实线上打星号处是时间 ti 时膜中非溶剂浓度等于 c_N 时的位置处溶剂的浓度, c_N 表示 30°C 温度下 PVDF(18 V/V%)-PEG(5 V/V%)-DMAc-H₂O 体系的初始

分相点处非溶剂浓度. 根据对 PVDF-PEG-DMAc-H₂O 体系的相图实验^[9], 30℃时该体系的初始分相点处非溶剂浓度 $c_N = 0.064$. 当初生态膜中某一个位置上非溶剂浓度达到该初始分相浓度 c_N 时, 分相开始发生, 此时该初始分相点位置上的溶

剂浓度对大孔能否发展是很重要的, 根据我们前面的推测, 存在一个大孔停止发展的初始分相点处的溶剂浓度界限 c_s , 当初始分相点处的溶剂浓度大于 c_s 时, 大孔能够发展, 而当此浓度小于 c_s 时, 大孔停止发展, 海绵状结构出现.

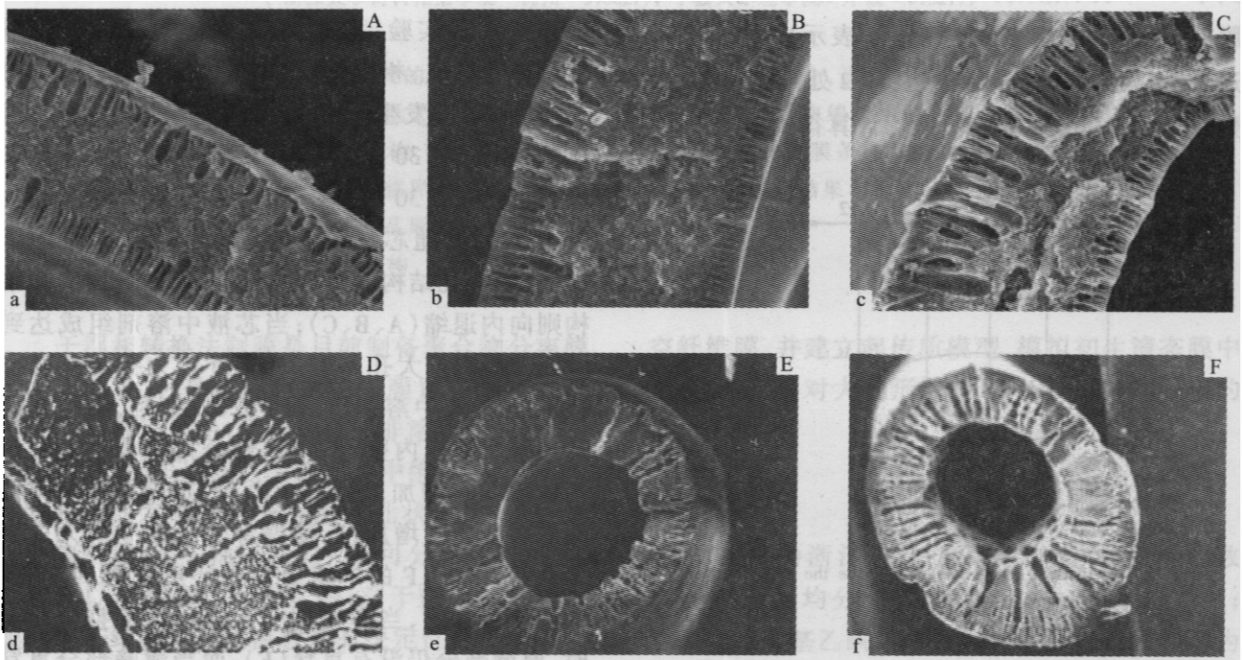


Fig.2 SEM photos of membranes formed in different inner coagulation bath
(A) $x = 500$; (B) $x = 500$; (C) $x = 500$; (D) $x = 250$; (E) $x = 75$; (F) $x = 50$

Table 2 Model parameter to simulate the concentration variation of solvent and nonsolvent in nascent hollow fiber membrane

No.	A	B	C	D	E	E1	F	F1
$r1(\text{cm})$	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070
$r2(\text{cm})$	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.135	0.105	0.135
$t(\text{s})$	100	100	120	120	150	300	200	500
c_{11}	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
c_{12}	0.50	0.56	0.65	0.71	0.75	0.75	0.83	0.83
c_{21}	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
c_{22}	0.20	0.15	0.10	0.067	0.066	0.066	0.063	0.063
c_{10}	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
c_{20}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
D_{DMAc}			$1.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$		For all membrane			
$D_{\text{H}_2\text{O}}$			$0.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$		For all membrane			
c_s			0.670		For all membrane			
c_N			0.064		For all membrane			

从图 3 可以看到, 随着膜从纺丝口挤出后时间的延长, 从 t_1 至 t_{12} , 膜中非溶剂浓度渐增, 溶剂浓度渐减, 达到非溶剂浓度初始分相点的位置渐渐向膜内方向延伸, 而相应位置上(打星号处)的溶剂浓度渐减, 在其它工艺条件下的模拟结果也有同样的规律.

根据上述对初生态膜中溶剂、非溶剂浓度变

化情况的模拟结果, 我们确定了一个初始分相点处溶剂浓度临界值 c_s , 取 c_s 为 0.67, 认为当初始分相点处溶剂浓度大于此临界值时, 大孔能够发展, 而当初始分相点处溶剂浓度小于此临界值时, 大孔停止发展. 在模拟结果图(图 3 ~ 图 10)上用 $c_s = 0.67$ 这条临界溶剂浓度线将初始分相点处溶剂浓度分成两部分, 以此来界定大孔发展的位置.

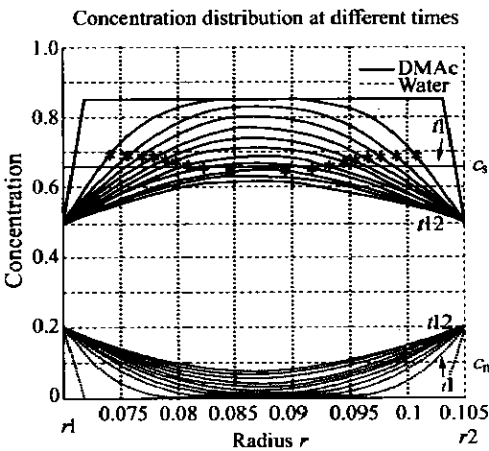


Fig. 3 Simulation result of composition variation for membrane A

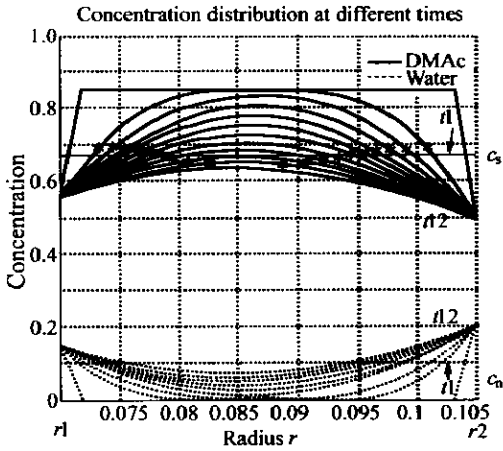


Fig. 4 Simulation result of composition variation for membrane B

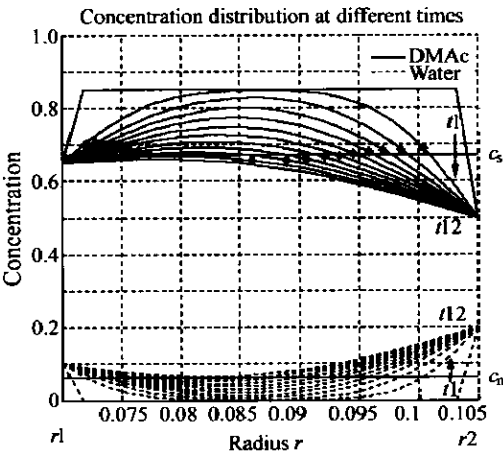


Fig. 5 Simulation result of composition variation for membrane C

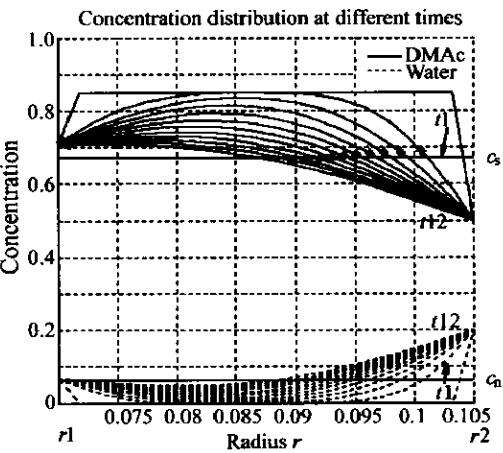


Fig. 6 Simulation result of composition variation for membrane D

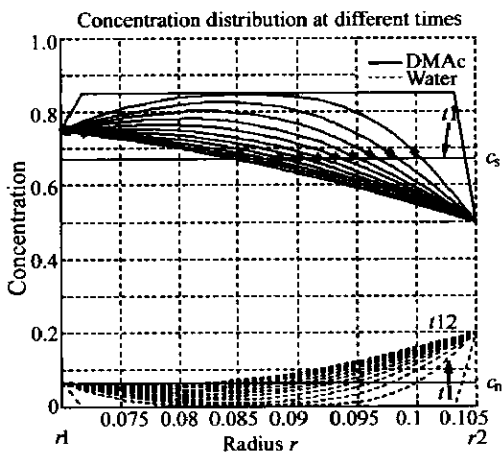


Fig. 7 Simulation result of composition variation for the thin thickness part of membrane E

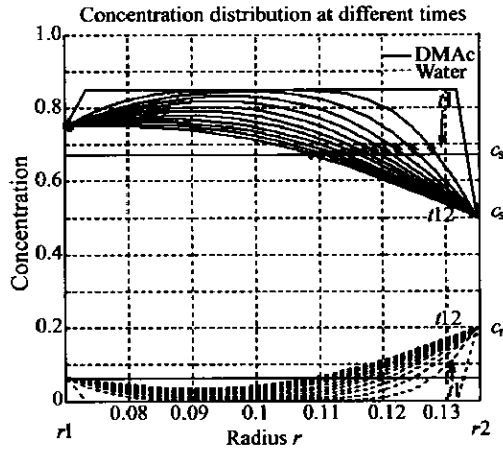


Fig. 8 Simulation result of composition variation for the high thickness part of membrane E

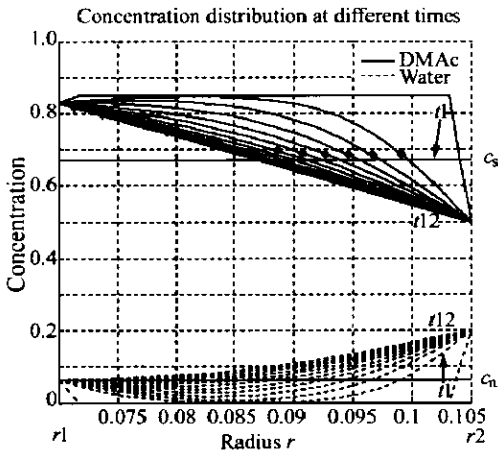


Fig.9 Simulation result of composition variation for the thin thickness part of membrane F

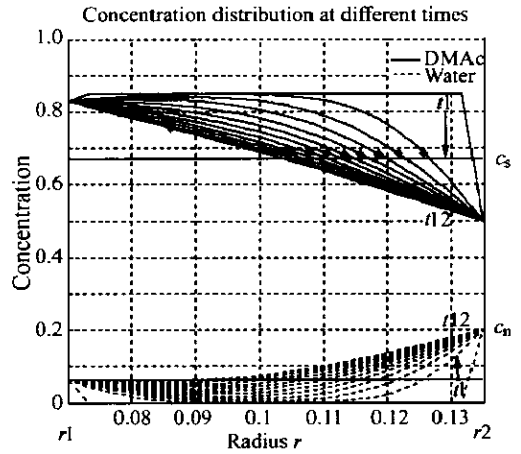


Fig.10 Simulation result of composition variation for the high thickness part of membrane F

图 3 是当内外凝胶浴都为水的情况下对初生态膜内组成变化的模拟结果,我们看到当此初始分相点处的溶剂浓度(用 * 表示)小于 c_s 线时,大孔停止发展,形成两边对称的大孔结构,中间则为海绵状结构,这对应于膜 A 的结构.实际情况下,膜 A 的内、外壁孔是不对称的,内孔较短,这是由于芯液量较少,初生态膜中传递出来的溶剂提高了芯液中溶剂浓度,而外凝胶浴量大,传递出来的少量溶剂对其组成的影响可以忽略不计,所以实验中虽然提供的芯液是纯水,但实际成膜过程中芯液中是含有溶剂的,类似于膜 B 的成膜条件,所以膜内、外壁大孔有一定的不对称结构.至图 4 图 5,随着芯液中溶剂浓度的增加,内壁上溶剂平衡浓度增加,非溶剂平衡浓度减少,影响了传质情况,使膜内壁区域上初始分相点溶剂浓度大于 c_s 时的位置(在 c_s 线以上的打星号处)向 r_1 点方向收缩,外壁上初始分相点溶剂浓度大于 c_s 时的位置则略微向 r_1 点处延伸,根据前述大孔发展的推测,这意味着内壁处大孔内缩,而外壁处大孔略微延伸,正对应了膜 B、C 的结构,也解释了膜 A 内、外壁大孔结构不对称的原因.到图 6 的情况下,芯液中溶剂浓度继续增加,非溶剂浓度减少,上述趋势继续,以致内壁区域上初始分相点溶剂浓度大于 c_s 时的位置缩到内壁处,从而导致内壁处大孔消失,外壁大孔延长,对应于膜 D 的结构.当芯液中溶剂浓度继续增加时,如图 7 所示,此时所有的初始分相点处的溶剂浓度均在 c_s 线以上,表明大孔在整个膜厚范围内均可以发展,因而产生了大孔从外壁贯穿至内壁的结果,这正对应了膜 E 中

薄壁部分的情况.图 8 的各个工艺参数除了膜厚从 0.105 cm 增厚到 0.135 cm 外,其它与图 7 相同,这主要是模拟膜 E 中厚壁部分的状况,从图 8 中可以看到,同样的制膜条件下,增加膜厚改变了初生态膜内的传质情况,导致内壁区域的初始分相点缩在内壁附近,而从外壁开始向内延伸的初始分相点在中间的某个位置上其溶剂浓度低于 c_s ,在膜结构上表现为大孔止于该处,而内壁的大孔消失,正如膜 E 的电镜照片所显示的那样,同样的制膜条件下厚壁部分从外壁开始的大孔在中间停止发展,且内壁处大孔消失.在此基础上继续增加芯液浓度,如图 9 和图 10 所示,不管是在薄壁部分(图 9,膜厚 0.105 cm),还是在厚壁部分(图 10,膜厚 0.135 cm),在整个膜厚范围内初始分相点处的溶剂浓度都在 c_s 之上,因而在所有区域,大孔贯通整个膜厚.但是比较图 9 和图 10 及相应的传质时间可以看到,由于膜厚不同,所需传质时间不同,图 9 时贯穿整个膜厚需 200 s,图 10 情况下则需时 500 s,因而初始分相点处溶剂浓度在薄壁的情况下(图 9)高于厚壁的情况(图 10),根据分相的杠杆定律,这意味着薄壁的情况下有更多的稀相材料,分相后稀相量较多,因而最终空隙率更高,表现为孔密度更高,这正被膜 F 的情形所证实.

可见基于初始分相点处溶剂浓度决定大孔发展与否的推测,模型模拟结果与实验得到的膜结构变化情况有完美的对应,由此我们可以初步认为上述大孔形成机理是正确的.

在湿法相转换成膜过程中,分相后的聚合物

浓相固化后形成膜骨架,聚合物稀相经洗脱后形成孔隙.大孔是由稀相核的长大和聚并形成并发展的,大孔发展的条件是:当初生膜中非溶剂浓度达到初始分相点时,相应的溶剂浓度应大于一定的极限值,此时大孔能够发展,当初始分相点处溶剂浓度小于此极限值时,大孔停止发展,形成海

绵状结构.本文建立了 PVDF 中空纤维膜湿法相转换成膜过程的传质模型,模拟了成膜过程中组成的变化情况,根据上述机理较好地解释了不同制膜条件下膜结构的变化规律和原因,模拟结果与相应的膜结构有很好的对应关系,证明了上述大孔形成机理的正确性.

REFERENCES

- 1 Frommer M A, Messalam R M. *Prod Res Dev*, 1973, 12: 328
- 2 Matz R. *Desalination*, 1972, 10: 1 ~ 11
- 3 Strathmann H, Kock K, Amar P, Baker R W. *Desalination*, 1975, 16: 179 ~ 192
- 4 Craig J P, Knudsen J P, Holland V F. *Textile Res J*, 1962, 32: 435 ~ 444
- 5 Smolders C A. Morphology of skinned membranes: A rationale from phase separation phenomena. In: Cooper A R, eds. *Ultrafiltration Membranes and Applications*. New York: Plenum Press, NY, 1980. 161
- 6 Smolders C A, Reuvers A J. *J of Memb Sci*, 1992, 73: 259 ~ 275
- 7 Lu Yin(陆茵). *Membrane Science & Technology(膜科学与技术)*, 1999, 19(5): 38 ~ 43
- 8 Deshmukh S P, Li K. *J of Memb Sci*, 1998, 150: 75 ~ 85
- 9 Lu Yin(陆茵), Chen Huanlin(陈欢林), Li Bogeng(李伯耿). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, 18: 640 ~ 645

EFFECT OF SOLVENT CONCENTRATION ON DEVELOPMENT OF MACROVOIDS OF PVDF PHASE-INVERSION MEMBRANES

LU Yin^{1,2}, CHEN Huanlin¹, LI Bogeng¹

(¹ Material & Chemical Engineering College, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211)

Abstract A conception of critical solvent concentration (CSC) at the onset of phase separation was proposed. The macrovoid-formation mechanism came up with this conception. It was considered that a higher solvent concentration at the onset of phase separation than that critical value is required for the development of macrovoids in phase-inversion membranes. When the solvent concentration at the onset of phase separation is smaller than the critical value, the macrovoids development stops and a sponge-like structure is formed. The polyvinylidene difluoride (PVDF) hollow fiber membranes by using PVDF(18%)-PEG1000(5%)-DMAc(77%) casting solutions and different inner coagulation baths. A mass transfer model was established to simulate the composition variation of nascent hollow fiber during the PVDF hollow fiber formation process under the corresponding technical condition. The solvent concentration at the onset of phase separation was calculated. The membrane morphological structures were predicted according to the conception of CSC at the onset of phase separation, the macrovoids formation mechanism and the simulation results. SEM observations of the membranes prepared in various inner coagulation baths show that the predicted results coincide well with the membrane morphological structure and verify the macrovoid-formation mechanism.

Key words Phase inversion membrane, Mechanism, Methodology structure of membrane, Polyvinylidene difluoride