

添加剂对 PVDF 相转化过程及膜孔结构的影响*

陆 苗^{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 研究了 PVP、PEG 及 LiCl 3 种成孔添加剂下 PVDF/DMAc/H₂O/添加剂体系的成膜机理. 无论那种添加剂的铸膜液相转换成膜过程中都存在凝胶分相和液液分相两种相变方式, 在 30 ~ 60℃ 时凝胶分相在较低的非溶剂浓度下先于液液分相发生, LiCl 作为添加剂较 PEG、PVP 对铸膜液有较强的致凝胶作用, 成膜过程中凝胶分相段时间依 PVP、PEG、LiCl 的顺序延长, 导致液液分相初始分相点处聚合物浓度增大, 阻止了大孔结构的充分发展. 制得的膜依 PVP、PEG、LiCl 的顺序有效孔隙率和通量降低, 结晶度升高. 以 LiCl 为添加剂制得的膜几乎不改变 PVDF 膜的疏水性, 而以 PVP 或 PEG 为添加剂的膜隔水压差降低约 20 kPa.

关键词 PVDF 膜, 成膜机理, 相图, 凝胶, 液液分相

聚偏氟乙烯(PVDF)溶于某些溶剂, 可用相转化法制得非对称性疏水微孔膜. 由于其优良的隔水透气性, 适宜制作膜接触器, 用膜蒸馏、膜萃取、膜基气体吸收、支撑液膜等工艺在低温下分离和净化含挥发性物质的体系, 在环保、水处理、石油化工、食品加工等领域有广泛的应用^[1-3]. 因此, 关于 PVDF 相转换成膜的研究受到了广泛的重视^[4-7].

PVDF 的分子结构较规则, 是一种易结晶的聚合物, 其结晶度一般在 55% ~ 80% 之间^[4,8]. 铸膜液组成和制膜条件对所制得膜的结晶度和膜结构有很大的影响. Cheng^[9] 研究了 PVDF-二甲基甲酰胺(DMAc)-非溶剂制膜体系, 认为在较低温度下, 结晶导致的凝胶分相先于液液分相发生, 通过改变凝胶浴温度、组成以及铸膜液组成, 控制溶剂/非溶剂的相互传质速度, 可获得两种不同相转换机制下的成膜过程, 在凝胶分相成膜机制占主导地位的过程中制得具有粒状结晶结构的对称膜, 而在液液分相占主导地位的成膜过程中则得到了孔状结构的非对称膜.

Bottino^[4] 研究了 8 种不同的溶剂对 PVDF 成膜的影响, 从溶解度参数、分相热力学、溶剂-非溶剂混合焓、铸膜液粘度以及扩散系数等多方面讨论了溶剂对膜性能的影响原因, 最终认为传质是影响膜结构的主要因素. 显然这和 Cheng 的研究是相呼应的. 由于凝胶分相是慢过程, 液液分相是快过程, 而凝胶分相先于液液分相出现, 因而传质

速度决定了成膜过程中两种分相机制哪种占据主导地位, 从而影响膜结构和性能.

事实上, 除了铸膜液组成、不同溶剂及制膜条件外, 成孔剂也是影响膜结构的重要因素. 成孔剂常为水溶性低分子聚合物, 或小分子无机盐. 不同的添加剂影响了相应铸膜液体系的分相热力学和传质动力学, 从而影响 PVDF 的成膜过程, 改变膜结构. 本文旨在从这个角度探讨各种成孔添加剂对 PVDF 成膜机制以及膜结构、性能的影响.

1 实验

1.1 实验材料及试剂

PVDF 为浙江省化工研究院生产, 特性粘数 1.55 dL/g, 数均分子量 85×10^4 , 熔点 172℃; 溶剂为二甲基乙酰胺(DMAc)(化学纯), 上海化学试剂三厂生产. 添加剂为聚乙基吡咯烷酮(PVP), 分子量 3×10^4 , 聚乙烯醇(PEG), 分子量 1000, LiCl(化学纯), 以上试剂购自上海化学试剂供应站. 非溶剂采用反渗透纯净水, 凝胶浴为自来水.

1.2 铸膜液相图测定

PVDF/DMAc/H₂O/添加剂体系的相图采用浊点滴定法测量. 在磨口烧瓶中配制一定组成的 PVDF/DMAc/添加剂混合液, 在控温 70℃ 的磁搅拌器上搅拌, 得到澄清透明的聚合物溶液. 向此溶液中逐步加入一定量的纯净水, 继续搅拌至水滴完全溶解, 溶液澄清透明, 将其置于设定温度的恒温箱中约 3 h, 观察聚合物溶液的状态变化. 若溶液

呈凝胶状,则该溶液组成为此设定温度下的凝胶分相分界点;若溶液变浑浊,则该溶液组成为此设定温度下的液液分相分界点,若溶液依然是澄清透明液体,则继续向此溶液中加入一定量的纯净水,重复上述过程.用上述方法测定相应体系的凝胶分界线或液液分相双节线.

1.3 膜的制备及结构、性能测试

制膜时首先配制一定组成的溶液,溶解完全

成透明均质溶液后静置脱泡待用.干湿相转换法成膜,固定湿膜厚度为 0.4 mm.成膜依次用乙醇、正己烷处理后干燥保存,测量.

膜结晶度用 Perkin Elmer 公司生产的 DSC7 型差示扫描量热仪测量.

相转换成膜过程用自制的光透射仪检测.结构见图 1.

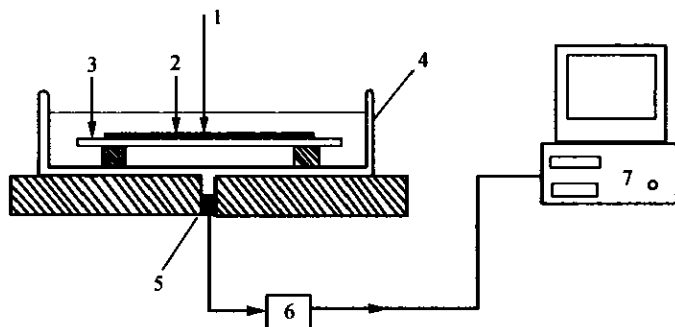


Fig.1 Schematic diagram of light transmission device

1) Illuminant; 2) Nascent membrane; 3) Glass plate; 4) Coagulation bath; 5) Optoelectric converter; 6) Data acquisition plate; 7) Computer

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.样品在液氮中浸泡降温约 2 min 后沿截面小心地断裂,断面或表面等待观测面在真空环境下用溅射涂膜仪涂一层金膜.处理好的样品用于观测和拍照.

由于 PVDF 膜的疏水性,用通常的泡点法或流速法测孔径有相当大的误差.本文采用气体渗透法^[10,11]测定样品的平均孔径和有效孔隙率,用以表征膜性能.首先测定样品在一系列压力 p_2 下的气体流量 Q ,并进而计算气体渗透系数 P :

$$P = \frac{l}{A} \frac{p_1}{\Delta p} Q \quad (1)$$

$$\Delta p = \frac{p_1 + p_2}{2} \quad (2)$$

式中, l 为膜厚, A 为膜面积, p_1 为膜透过侧压力.

对于孔径在 0.01 ~ 0.1 μm 的孔状膜,气体渗透包括 Knudsen 流和粘性流两种流型,其渗透系数可用下式表示:

$$P = P_0 + (B_0/\eta)\Delta p \quad (3)$$

式中 η 为透过气体粘度.通过处理渗透系数 P 与平均压力 Δp 之间的关系数据可得到 Knudsen 渗透系数 P_0 和孔状膜的几何因子 B_0 ,并进而根据公式

(4)、(5)计算膜的平均孔径 m 和有效孔隙率 $\frac{\epsilon}{q}$:

$$m = \frac{B_0}{P_0} \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (4)$$

$$\frac{\epsilon}{q^2} = \frac{2.5 \cdot B_0}{m^2} \quad (5)$$

2 结果及讨论

2.1 PVDF/DMAc/H₂O/添加剂体系的相图

测定了 3 种致孔添加剂 PVP、PEG、LiCl 时 PVDF 铸膜液体系在 30 ~ 60℃ 时的分相情况,实验中添加剂的用量为 5 wt%.这是因为高的添加剂用量会增加膜孔隙率,但同时也降低了膜的强度和疏水性,影响膜的使用性能.一般情况下添加剂的用量为 2 wt% ~ 5 wt%^[7,12].

通过浊点法测定分相情况.对上述 3 种体系,逐渐增加溶液中非溶剂水的浓度时,发现凝胶分相总是先于液液分相之前出现.3 种体系的凝胶分相分界线变化如图 2 ~ 图 4 所示.

温度对凝胶分相有很大的影响,提高温度时,聚合物溶液对非溶剂的耐受性增强,特别是在低聚合物浓度下,这种影响更为显著.这预示铸膜液温度或凝胶浴温度对 PVDF 膜性能是重要的影响因素.对添加 PVP 或 LiCl 的体系,温度使凝胶分界线向高的非溶剂浓度方向移动的影响比较均匀,但对添加 PEG 的体系,这种影响在 30℃ 至

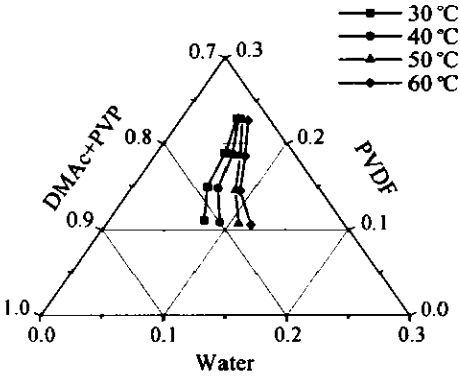


Fig. 2 Phase diagram of PVDF/DMAc/H₂O/PVP system

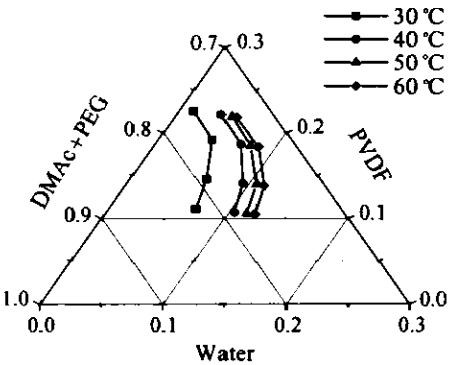


Fig. 3 Phase diagram of PVDF/DMAc/H₂O/PEG system

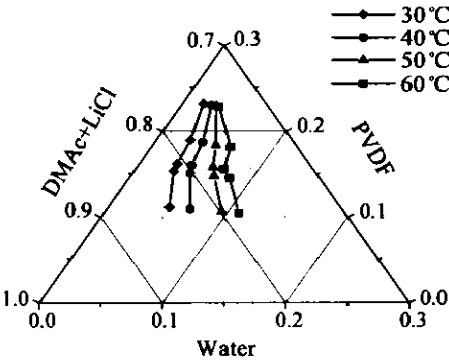


Fig. 4 Phase diagram of PVDF/DMAc/H₂O/LiCl system

40℃之间较40℃至60℃之间更为强烈。

图5是30℃时3种添加剂体系凝胶分界线的比较,可见LiCl作为添加剂对PVDF铸膜液有较强的致凝胶作用,其次为PEG和PVP.这种影响是因为LiCl的强极性有助于促进溶液中PVDF的结晶,从而导致添加LiCl的体系在较低的非溶剂水浓度下即发生凝胶。

2.2 添加剂对成膜过程的影响

铸膜液配方为质量百分比 PVDF 20/DMAc 75/

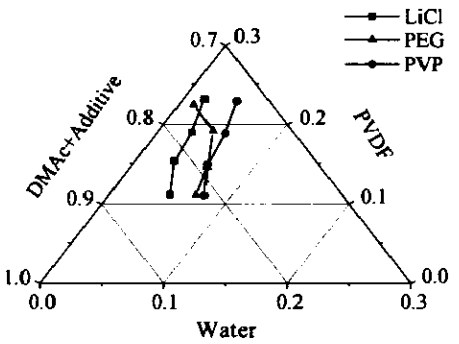


Fig. 5 Phase diagram of PVDF/DMAc/H₂O/Additive at 30℃

添加剂5,铸膜液温度15℃,环境温度15℃,环境湿度60%RH,蒸发时间10s,凝胶浴温度15℃,湿膜厚度0.4mm,凝胶浴为自来水。

Table 1 Property of membrane formed with different additive			
Additive	PVP	PEG	LiCl
Membrane thickness(mm)	0.352	0.221	0.181
Porosity(%)	83.4	71.0	57.8
Mean pore size(μm)	0.044	0.038	0.034
Effective porosity	1.8576	0.9597	0.2604
Flux(N ₂)(st cm ³ /s cm ² MPa)	146	106	23

表1的数据表明不同添加剂对成膜性能的影响是比较显著的.添加PVP的膜孔隙率较大,有效孔隙率也较大,其次为添加PEG的膜,添加LiCl的膜的孔隙率和有效孔隙率最小.平均孔径三者相差不多。

3种添加剂配方的铸膜液成膜过程的光透射强度-时间曲线见图6。

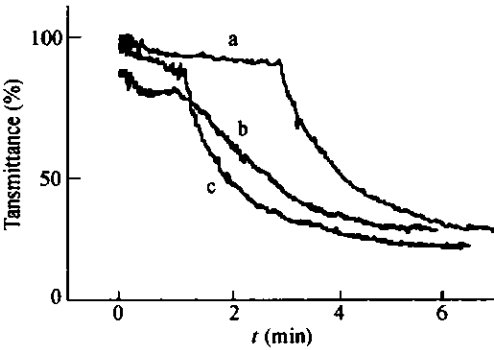


Fig.6 Light transmission during membrane formation
a) LiCl;b) PVP;c) PEG

从3组体系的光透射图上可以看出,成膜过程中分相有两个阶段,第一阶段分相较慢,光透射率下降较缓,第二阶段则出现了快速的分相,光透

射率快速下降,直至最后分相渐渐减慢、消失,光透射强度不再变化.第一阶段的的延续时间按 PVP、PEG、LiCl 的顺序依次延长.

实验中还观察到两段分相区的转折点处一般对应于膜的固化,此时膜开始从制膜板上漂起来.

前述关于含 3 种添加剂的铸膜液体体系的相图研究表明在 PVDF 溶液体系中,存在两种分相机制,一种是液液分相,另一种是凝胶分相,凝胶分相先于液液分相发生,也就是说凝胶平衡线在液液分相的均相区内,当铸膜液中非溶剂的浓度尚未达到双节线时,已先越过凝胶平衡线,进行凝胶分相.因此我们可以认为当液态膜浸入凝胶浴后,首先进入凝胶分相区内,发生凝胶分相,这个过程对应于第一段分相区.但凝胶分相速度较慢,在这段短时间内,凝胶分相并未达到平衡;同时在这个过程中,液态膜内溶剂与非溶剂的逆向传质继续进行,非溶剂浓度继续增高,溶剂浓度降低,进入双节线区域内,发生液液分相,这个过程对应于第二段快速分相区.

3 种添加剂的光透射图表明其成膜过程中都经历了凝胶分相和液液分相两种分相过程,但又有所差别.凝胶段时间、也即液液分相前的延迟时间按 PVP、PEG、LiCl 的顺序依次延长.联系图 5 中 3 种添加剂体系的相图,发现凝胶分相分界线依 PVP、PEG、LiCl 的顺序向较低的非溶剂浓度方向变化,这表明液态膜浸入凝胶浴后,添加 LiCl 的液态膜在较低的非溶剂浓度下最先发生凝胶,因此增加了液态膜中溶剂/非溶剂间的逆向传质阻力,使液态膜达到液液分相线所需花费的传质时间延长,也即液液分相的延时时间增长.在这段时间里初生态膜中凝胶逐渐发展起来,由于凝胶的发展主要是由结晶引发的,由此可推测成膜过程中凝胶段时间越长,膜结晶度越高.用 DSC 分别测定了 3 种膜的熔化焓,如图 7 所示,以 PVP、PEG、LiCl 为添加剂的膜熔化焓分别为 44.3、51.2 和 62.9 J/g,膜的结晶率依次增大,由此证实了上述推论.

成膜过程的差异无疑会影响最终的膜结构.图 8 为 3 种添加剂下成膜结构的电镜照片.膜结构大致由上皮层、大孔结构层、下部支撑层组成.以 PVP 为添加剂的膜,大孔结构一直发展到膜底部,终止于底部的海绵状结构.而以 PEG 和 LiCl 为添加剂的膜中大孔结构不能充分发展,在膜中部终止于海绵状结构,并进而过渡到瘤节状结构.

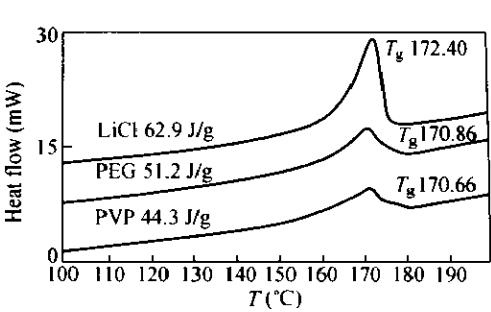


Fig.7 DSC of PVDF membrane with different additive

实验发现对于同样厚度的初始液态膜(0.4 mm),最终得到的干膜厚度依添加 PVP、PEG、LiCl 的顺序变薄(见表 1),膜孔隙率和有效孔隙率依次变小,而光透射图又显示液液分相延迟时间依上述顺序延长,这表明溶剂从液态膜向凝胶浴传质的速度大于凝胶浴中非溶剂向液态膜中传质的速度,随分相前传质时间也即液液分相延迟时间延长液态膜总质量减少.此时初始分相点处聚合物浓度增高,分相后的聚合物浓相中聚合物浓度高,易于固化,限制了聚合物稀相的长大、聚并和发展为大孔,因而以 LiCl 为致孔添加剂时,大孔结构在膜中部即停止发展,转而表现为海绵状结构;随着分相向底部进行,由于传质时间延长,聚合物浓度进一步增大,分相后的聚合物浓相表现为瘤节状,形成瘤节状结构.以 PVP 为添加剂时,延时分相时间较短,初始分相点处聚合物浓度低,有利于大孔结构的发展,所以大孔结构一直延伸到膜底部.以 PEG 为添加剂时,虽然分相延时时间不如添加 LiCl 时那么显著,但干膜较薄,表明在该体系中溶剂向外传质速度快,初始分相时聚合物浓度高,因而大孔也未能充分发展.

2.3 添加剂对 PVDF 膜疏水性能的影响

3 种添加剂下所制得的膜与水的接触角见表 2.表中毛细管引力是假定孔径为 0.1 μm 条件下用 Laplace 方程计算得到,水的表面张力为 72.3 × 10⁻³ N/m.

Table 2 Contact angle α of water in PVDF membrane with different additive

	PVP	PEG	LiCl	No additive
α in obverse	79°10"	82°20"	88°40"	88°30"
Capillary force (kPa)	27	20	3	3
α in reverse	88°10"	96°20"	98°50"	-
Capillary force (kPa)	5	- 16	- 22	-

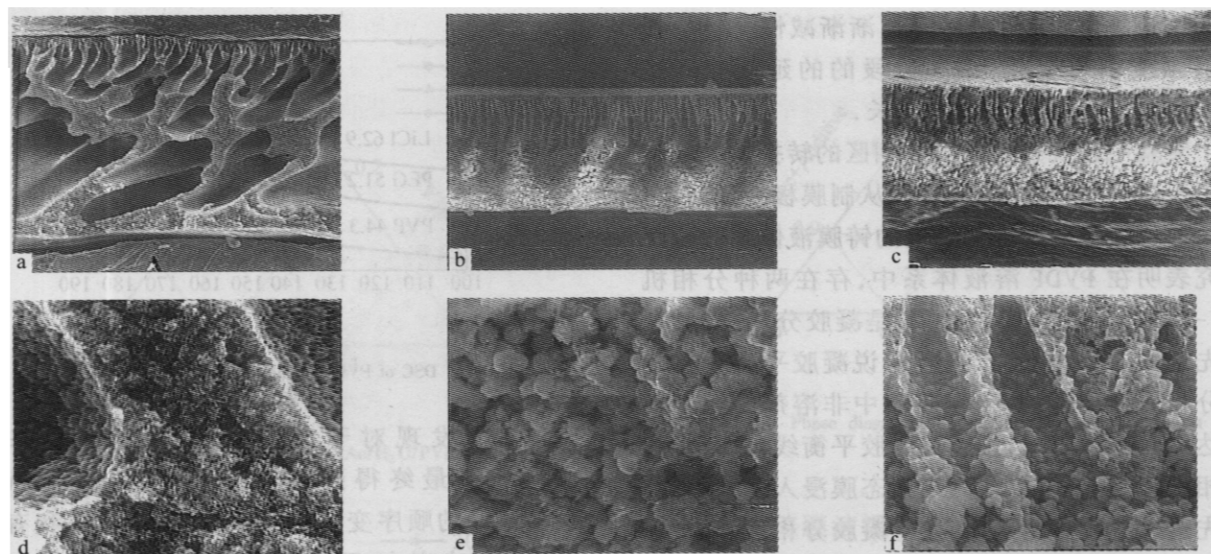


Fig. 8 Micrographs of PVDF membrane with different additive

a) Membrane cross section with PVP as additive ($\times 200$); b) Membrane cross section with PEG as additive ($\times 200$); c) Membrane cross section with LiCl as additive ($\times 200$); d) Bottom section of membrane with PVP as additive ($\times 1500$); e) Bottom section of membrane with PEG as additive ($\times 2000$); f) Morphology transition section of membrane with LiCl as additive ($\times 2000$)

水溶液与膜表面接触时,可在一定的压力下透过膜孔,所需压力为膜孔对溶液的流体力学阻力和膜孔与溶液间毛细管引力之差.若膜材料具有亲水性,接触角为零度时,毛细管引力可达 144 kPa,水溶液很容易在毛细管引力作用下克服膜孔的流体力学阻力透过膜孔.但对 PVDF 等疏水性膜材料,毛细管引力很小,甚至为负值,水溶液需在一定的外加压力下才能克服流体力学阻力透过膜孔,而同时气体则可以粘性流或 Knudsen 流的方式透过膜孔,这就是疏水性膜可作为膜接触器用于膜蒸馏、膜基气体吸收等工艺的原因.

由表 2 可见,PVP、PEG 等亲水性聚合物作添加剂减弱了 PVDF 膜的疏水性,降低了 PVDF 膜的隔水压差达 20 kPa,而以 LiCl 作添加剂时,对膜的疏水性几乎没有影响.但由 LiCl 作添加剂制得的膜有效孔隙率和通量都比较低,有待进一步的研究改进制膜工艺,提高膜性能.

有趣的是,无论那种添加剂下制得的膜,其反面的疏水性总大于正面的疏水性,这可能是由于膜正反两个表面的微观结构不同所致.应用时可将膜的反面作为与水溶液的接触面,以获得较高的隔水压差.

综上所述,添加 PVP、PEG、LiCl 的 PVDF 铸膜

液体系在 30 ~ 60℃ 时凝胶分相在较低的非溶剂浓度下先于液液分相发生,升高温度使凝胶分相趋向在较高的非溶剂浓度下发生, LiCl 作为添加剂较 PEG、PVP 对铸膜液有较强的致凝胶作用.无论那种添加剂的铸膜液成膜过程中都存在凝胶分相和液液分相两种相变方式,凝胶分相段时间,也即液液分相延时时间依 PVP、PEG、LiCl 的顺序延长,这是由于较强的致凝胶作用使铸膜液湿法相转换制膜时在较低的非溶剂浓度下即发生凝胶,增加了传质阻力,使液态膜为达到液液分相双节线处非溶剂浓度所需的传质时间延长.这导致液液分相初始分相点处聚合物浓度增大,阻止了大孔结构的充分发展.因此添加 PVP 的膜大孔发展充分,终止于膜底部的海绵状结构,而添加 PEG1000 或 LiCl 的膜大孔终止于中部的海绵状结构,并进而在底部成为瘤节状结构,制得的膜依 PVP、PEG、LiCl 的顺序有效孔隙率和通量降低,结晶度升高.

以 LiCl 为添加剂制得的膜几乎不改变 PVDF 膜的疏水性,而以 PVP 或 PEG 为添加剂的膜隔水压差降低约 20 kPa(以 0.1 μm 孔径的膜孔为例).膜反面的疏水性能优于正面,应用时适宜作与水溶液的接触面.

REFERENCES

- 1 Isono Y, Nakajima M. *Separ and Purif Tech*, 1999, 17: 77 ~ 82
- 2 Lipnizki F, Field R W. *Separ And Purifi Tech*, 2001, 22-23: 347 ~ 360
- 3 Martinez-Diez L, Vazquez-Gonzalez M I, Florido-Diaz F J. *J of Memb Sci*, 1998, 144: 45 ~ 56
- 4 Bottino A, Camera-Roda G, Capannelli G, Munari S. *J of Memb Sci*, 1991, 57: 1 ~ 20
- 5 Jian K, Pintauro P N. *J of Memb Sci*, 1997, 135: 41 ~ 53
- 6 Young T, Cheng L, Lin D, Fane L, Chuang W. *Polymer*, 1999, 40: 5315 ~ 5323
- 7 Wang D, Li K, Teo W K. *J of Memb Sci*, 1999, 163: 211 ~ 220
- 8 Wu Jingkun(吴金坤). *Chem Eng New Material(化工新型材料)*, 1999, 26(12): 10 ~ 13
- 9 Cheng Liao-Ping. *Macromolecules*, 1999, 32: 6668 ~ 6674
- 10 Deshmukh S P, Li K. *J of Memb Sci*, 1998, 150: 75 ~ 85
- 11 Yasuda H, Tsai J T. *J of Applied Polym Sci*, 1974, 18: 805 ~ 819
- 12 Wang D, Li K, Teo W K. *J of Memb Sci*, 2000, 178: 13 ~ 23

INFLUENCE OF ADDITIVES ON PHASE SEPARATION PROCESS OF PVDF SOLUTION AND MEMBRANE MORPHOLOGY

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

(¹ College of Mater. & Chem. Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027)

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

Abstract The membrane formation mechanism of PVDF/DMAc/H₂O/Additive system was studied. The additive was PVP, PEG or LiCl respectively. The phase diagram for polymer solution of PVDF/DMAc/Water/Additive system was measured using cloud-point method. The phase separation phenomena during membrane formation process were recorded using light transmission experiment. The crystallinity of membrane was detected by DSC. The result shown both gelation and liquid-liquid demixing existed during phase-inversion process of casting solution with different additive. Gelation appeared early at lower nonsolvent concentration than liquid-liquid demixing in the range of 30 ~ 60 °C. LiCl as additive lead to a strong action for PVDF solution to form gel than PEG or PVP. This increased the mass transfer resistance in nascent membrane and the liquid-liquid demixing delayed time prolonged along with the sequence of PVP, PEG or LiCl as additive during membrane formation process. The polymer concentration of nascent membrane at the onset of liquid-liquid demixing increased and restricted the development of macrovoids. The strong gelation tendency of polymer solution intensified the solidification of nascent membrane and restricted the macrovoids development further. Thus the macrovoids structure extended to the bottom and stopped with the sponge-like structure when PVP was used as additive. When the additive was PEG or LiCl, the macrovoids developed insufficiently and terminated in the middle of membrane with the sponge-like structure and then passed to nodular structure in bottom. The effective porosity and flux decreased and crystallinity increased along with the sequence of PVP, PEG or LiCl as additive. The hydrophobicity of membrane with LiCl as additive was barely changed, but the water-resisting pressure of membrane with PVP or PEG as additive decreased about 20 kPa.

Key words PVDF membrane, Membrane formation mechanism, Phase diagram, Gelation, Phase separation