

TiO₂/PVDF 复合中空纤维膜的制备和表征*

李健生 梁 祎 王慧雅 孙秀云 王连军**

(南京理工大学化工学院环境科学与工程系 南京 210094)

摘 要 采用相转化法制备了二氧化钛(TiO₂)/聚偏氟乙烯(PVDF)复合中空纤维膜.应用牛血清白蛋白截留实验、扫描电子显微镜、热重分析、X射线衍射分别对复合膜的分离性能、微观结构、热稳定性和晶相组成进行了分析.结果表明复合膜的性能与纯 PVDF 膜的相比有显著的改善,其中对牛血清白蛋白的截留率从 3.27% 提高到 86.67%,单根纤维的断裂应力从 3.35 MPa 提高到 4.70 MPa,提高了 40.3%.氮气吸附实验测定的孔径分布进一步表明复合膜的孔径分布变窄,孔径变小.

关键词 二氧化钛,聚偏氟乙烯,复合中空纤维膜,制备,表征

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种性能优良的高分子材料,具有良好的化学稳定性,因此,PVDF膜的研制受到国内外研究机构的关注.目前 PVDF 膜已经成功地用于膜蒸馏、气体净化、有机溶剂精制等非水体系^[1],但当其用于水相体系时,聚偏氟乙烯材料的强疏水性会导致两个问题,一是分离过程需要较大的驱动力;二是容易受到蛋白质的污染而使膜通量快速下降.为了降低膜污染,延长寿命和提高通量,使其适于在水处理、生化制药、食品饮料等领域的使用,PVDF膜的亲水化已成为其改性的主要内容^[2].PVDF膜亲水化改性研究较常用的方法有表面改性^[3]、共混改性^[4]和化学改性^[5]等.特别是20世纪90年代以来,比利时的VITO研究中心开发出“Organo-mineral”技术,该技术将陶瓷粉体引入到聚合物体系中,采用相转化工艺制得复合膜,使陶瓷材料的耐热、化学稳定性与聚合物的柔韧性和低成本相结合,而使所得膜的孔性能、耐污染性能得到显著提高^[6,7].但目前,国内外采用“Organo-mineral”技术进行改性研究的体系主要集中在聚砜^[6-8]、聚乙烯醇^[9]体系,对PVDF体系的研究还鲜见报道.

本文报道在PVDF制膜液中添加亲水性二氧化钛粒子制备TiO₂/PVDF复合中空纤维膜的方法,并对所制膜的微观结构、物相组成以及加入二氧化钛粒子对膜的性能影响做初步的探讨.

1 实验部分

1.1 试剂

聚偏氟乙烯,上海三爱富新材料股份有限公

司,N,N-二甲基甲酰胺,上海联试化工试剂有限公司.聚乙二醇,分子量6000,日本进口分装.纳米二氧化钛,浙江舟山明日纳米材料有限公司,平均粒径27 nm,锐钛矿.牛血清白蛋白,分子量67000,中国医药集团上海化学试剂公司.

1.2 分析测试

采用紫外-可见分光光度计(美国VARIAN公司,型号CARY 100)对TiO₂/PVDF复合中空纤维膜和纯PVDF膜进行牛血清白蛋白截留率的测定;用扫描电子显微镜(日本电子公司,型号JSM-6300)对复合膜的微观结构进行表征;用日本岛津公司型号为Shimadzu TGA-50的热重分析仪研究膜的热稳定性(空气气氛,升温速率5 K/min);在日本岛津公司生产型号为ACS-10KND的材料试验机测定样品(长度为30 mm,加载速度为2.5 mm/min)的拉伸强度,以此考察膜的机械性能;用X射线衍射仪(德国Bruker公司,型号Bruker D 8)对复合膜的晶相进行分析,实验条件为Cu靶,K α 线,管压40 kV,管流40 Ma,扫描范围15~65°;用等温氮气吸附仪(美国Coulter公司,型号SA3100)对膜的孔径及其分布进行分析,利用泡压法测定膜的最大孔径.

1.3 中空纤维膜的制备

将20克TiO₂添加到1500 mL二甲基甲酰胺(DMF)中,加入适量的聚乙二醇和添加剂,经超声波分散,加入350克PVDF溶解后,得到铸膜液,静置脱泡后,采用自制的干-湿法纺丝装置利用压

* 2003-08-19 收稿,2003-10-24 修稿;高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(基金号 20020288015)和江苏省环保科技项目(项目号 2002005);** 通讯联系人

力使其从喷丝头挤出,从喷丝头挤出的铸膜液进入凝胶槽内,沉淀凝胶,经淋洗,再用水浸泡一定时间,经过适当后处理晾干待用.将所制得的复合中空纤维膜记为样品 A,采用相同的纺丝和后处理条件制备纯 PVDF 中空纤维膜,记为样品 B.将所得的中空纤维制成膜组件,进行膜性能测试.

2 结果与讨论

2.1 添加无机粒子对膜性能的影响

表 1 为 TiO₂/PVDF 复合膜和纯 PVDF 膜的性能指标.可以看出,在中空纤维铸膜液体系中引入 TiO₂ 粒子得到的复合膜,其分离性能和力学性能有显著的提高.复合膜和纯 PVDF 膜相比,对牛血清白蛋白的截留率从 3.27% 提高到 86.67%,水通量从 9.0 Lm⁻²h⁻¹ 提高到 32.2 Lm⁻²h⁻¹,孔隙率则有较大幅度的下降;力学试验结果表明单根纤维的断裂应力从 3.35 MPa 提高到 4.70 MPa,提高了 40.3%.这可能是因为采用干湿法纺丝工艺制备中空纤维膜时,微孔的形成是由于铸膜液中的溶剂和凝胶浴中的水进行交换时产生的应力引起,而 TiO₂ 粒子的加入会有助于应力的消除,从而避免了大孔和缺陷的产生,因而表现为最大孔径减小,孔隙率下降,进而使复合膜对 BSA 的截留率提高,改善了中空纤维的断裂引力;同时将 TiO₂ 粒子的引入到 PVDF 体系中,由于 TiO₂ 粒子表面富含羟基,会改变中空纤维膜的亲水性能,因而表现为力学性能和水通量的显著改善.

Table 1 Performances of TiO₂/PVDF composite membrane (A) and (B) pure PVDF membrane

Sample	Max pore size (μm)	Porosity (%)	Pure water flux* (Lm ⁻² h ⁻¹)	BSA rejection ratio (%)	Breaking stress (MPa)
A	0.33	49.7	32.2	86.67%	4.70
B	0.64	63.2	9.0	3.27%	3.35

* The data were tested at press difference of 0.1 MPa

2.2 TiO₂/PVDF 复合膜的微观结构

从图 1 所示的 TiO₂/PVDF 中空纤维复合膜的扫描电镜照片可以看出,采用干湿法纺丝工艺所制备复合膜同时具有指状孔结构和网络状结构,在纤维的内侧为一层致密的皮层结构,厚度约几个微米,在皮层的下面和纤维的外侧分别有厚度为 50 μm 和 150 μm 的指状孔,在两层指状孔中间为网络状结构,这种网络状、指状孔和致密的皮层构成非对称结构,皮层为膜的功能层,起分离作用,而网络状、指状孔结构为皮层提供一定的机械强度,起支撑作用(图 1b).图 1(c)和图 1(d)为复合膜内外表面的 SEM 照片,从这两张照片可明显看出,采用该工艺制备的复合膜具有非对称膜的特征,外表面有明显的微孔,内表面则相对致密.二氧化钛粒子除了镶嵌在 PVDF 球晶表面外,还有一部分为 PVDF 粒子所包裹.图 1(e)为复合膜网络状结构的内部照片,可见纳米 TiO₂ 粒子在高聚物 PVDF 基体中有两种存在状态.一种是以良好的分散状态存在于网络状结构中间,如图 1(e)

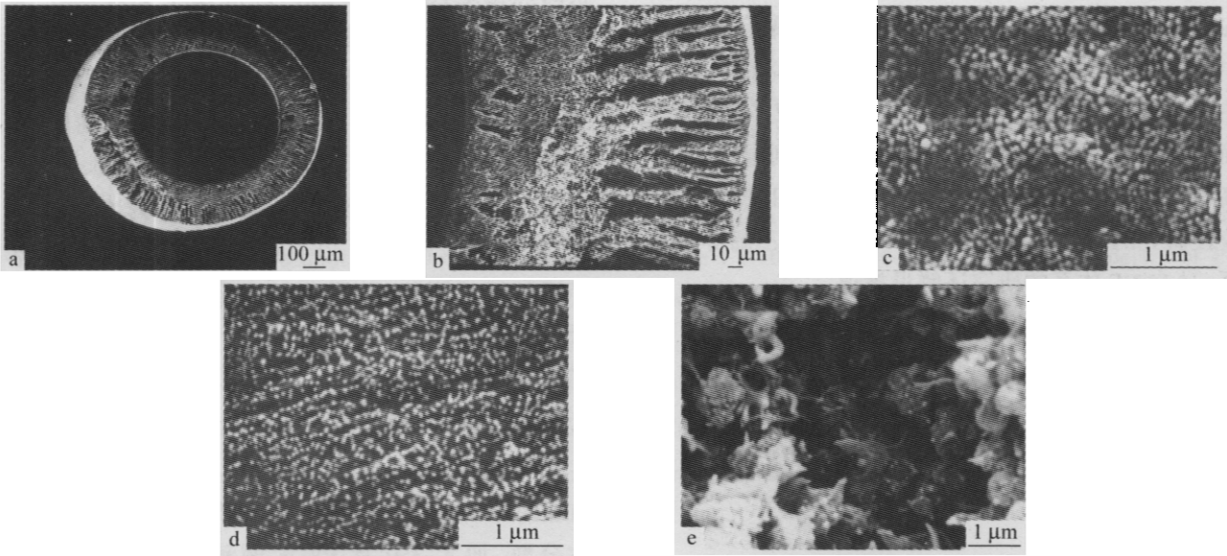


Fig. 1 SEM photographs of TiO₂/PVDF composite hollow fiber membrane
a)TiO₂/PVDF composite hollow fiber membrane; b) Cross-section of TiO₂/PVDF composite membrane; c) Outer surface of TiO₂/PVDF composite membrane; d) Inner surface of TiO₂/PVDF composite membrane; e) Inner structure of TiO₂/PVDF composite membrane

中白色的球状粒子,这些粒子的一部分露在网络状聚合物的外部,由于TiO₂粒子的亲水性特征,这部分粒子对改善膜的表面性质起主要作用;另一种是存在于网络状结构内部,这部分粒子周围包裹了一层PVDF高聚物,这部分粒子对改善膜的机械性能和热稳定性起主要作用.

2.3 TiO₂/PVDF复合膜的晶相结构

图2为TiO₂/PVDF复合膜、纯PVDF膜的XRD谱.纯PVDF膜的样品在2θ为18.3°、20.0°、26.5°的衍射峰分别对应于PVDF的α晶(020)、(110)、(021)的晶面衍射,而复合膜的样品除了α晶的衍射特征峰外,还明显有锐钛矿TiO₂的衍射特征峰.

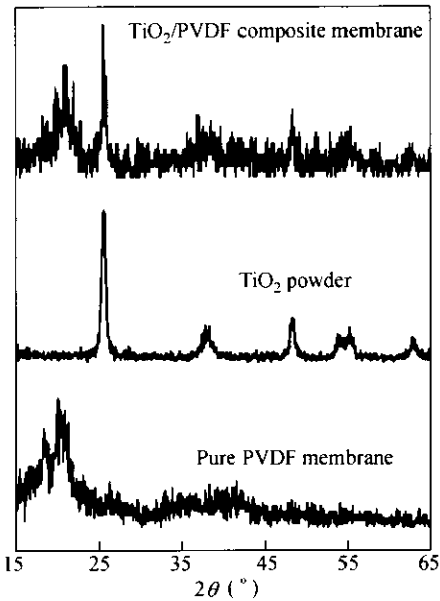


Fig. 2 XRD patterns of TiO₂/PVDF composite membrane, pure PVDF membrane and TiO₂ powder

2.4 TiO₂/PVDF复合膜的热稳定性

图3为纯PVDF中空纤维膜和TiO₂/PVDF复合中空纤维膜的热重曲线.可以看出,在230℃前两种膜的重量无明显变化.纯PVDF膜的起始失重温度在234℃左右,而复合膜的起始失重温度在达到291℃左右,说明复合膜和纯PVDF膜相比,热稳定性有所提高.

2.5 TiO₂/PVDF复合膜的孔径分布

图4为采用氮气吸附法测定的纯PVDF中空

纤维膜和TiO₂/PVDF复合中空纤维膜的孔径分布.可见,复合膜与纯PVDF膜的孔径分布相比有较大的差异,复合膜的最可几孔径为36.6 nm,明显小于纯PVDF膜的108.4 nm,而且复合膜的孔径分布呈单峰.复合膜的平均孔径小于纯PVDF膜,因此二氧化钛粒子的引入,可以使膜孔径分布变窄,孔径减小.因而使复合膜对牛血清白蛋白的截留率比纯PVDF膜的有显著提高.

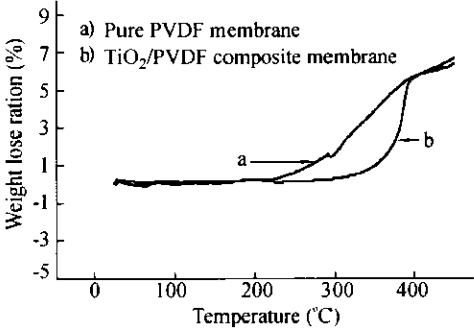


Fig. 3 TG curve of pure PVDF membrane and TiO₂/PVDF composite membrane

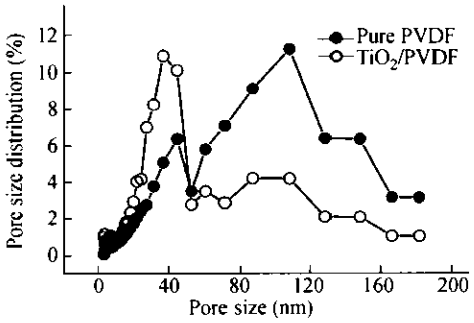


Fig. 4 Pore size distribution of pure PVDF membrane and TiO₂/PVDF composite membrane

采用相转化工艺制备的TiO₂/PVDF复合中空纤维膜的孔性能、机械性能与纯PVDF膜的相比有显著的改善.最大孔径从0.64 μm减小到0.33 μm,对牛血清白蛋白的截留率从3.27%提高到86.67%,单根纤维的断裂应力从3.35 MPa提高到4.70 MPa,提高了40.3%.复合膜的孔径分布窄、分离效率高.此外亲水性氧化钛粒子的引入,对于改善膜表面的抗污染性能,拓宽PVDF膜在水处理等领域的应用将会有诱人的前景.

REFERENCES

- 1 Li Yan(黎雁), Lü Xiaolong(吕晓龙). Journal of Tianjin Polytechnic University(天津工业大学学报), 2001, 20(5): 74 ~ 78
- 2 Chen Wei(陈炜), Zhu Baoku(朱宝库), Xu Youyi(徐又一). Journal of Functional Materials(功能材料), 2003, 34(1): 13 ~ 16
- 3 Lu Xiaofeng(陆晓峰), Wang Genghua(汪庚华), Liang Guoming(梁国明), Liu Guangquan(刘光全), Wang Binfang(王彬芳). Membrane Science and Technology(膜科学与技术), 1998, 18(6): 54 ~ 57
- 4 Yin Xiuli(尹秀丽), Deng Hua(邓桦), Yang Puchen(杨溥臣). Technology of Water Treatment(水处理技术), 1997, 23(2): 131 ~ 134
- 5 Dong Shengxiong(董声雄), Hong Junming(洪俊明). Journal of Fuzhou University(福州大学学报), 1998, 26(6): 119 ~ 122
- 6 Doyen W, Adriansens W, Molenberghs B, Leysen R. Journal of Membrane Science, 1996, 113(2): 247 ~ 258
- 7 Genne I, Kuypers S, Leysen R. Journal of Membrane Science, 1996, 113(3): 343 ~ 350
- 8 Zhang Yuqing(张裕卿), Ding Jian(丁健). Chemical Engineering(化学工程), 2000, 28(5): 42 ~ 44
- 9 Jiang Yunpeng(姜云鹏), Wang Rongshu(王榕树). Industrial Water Treatment(工业水处理), 2002, 22(5): 12 ~ 14

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TiO_2 /PVDF COMPOSITE HOLLOW FIBER MEMBRANE

LI Jiansheng, LIANG Yi, WANG Huiya, SUN Xiuyun, WANG Lianjun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract The preparation of titania (TiO_2)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite hollow fiber membrane by phase transition process was introduced. The separation property, microstructure, thermal stability and crystalline phase of composite membranes were characterized by rejection experiment, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results show that bovine serum albumin (BSA) rejection ratio and breaking stress of the composite membrane are 86.67% and 4.70 MPa, which are improved greatly compared to those 3.27% and 3.35 MPa of the pure PVDF membranes. Moreover the pore size and its distribution of the composite membrane characterized by nitrogen isothermal absorption measurement are smaller and narrower than those of the pure PVDF membranes'.

Key words Titania, Polyvinylidene fluoride, Composite membrane, Preparation, Characterization