

溶剂对 PVDF 铸膜液相转化和微孔膜皮-亚两层结构的不同影响^{*}

左丹英¹ 徐卫林¹ 徐又一^{2**}

(¹ 武汉科技学院新型纺织材料绿色加工及其功能化教育部重点实验室 武汉 430073)

(² 浙江大学高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 采用皮-亚分步凝固成膜机理分析了3种不同溶剂对聚偏氟乙烯(PVDF)铸膜液相转化和膜结构的影响,采用浊度法测定铸膜液体系的热力学性质,沉淀速度采用光透射仪测定.结果显示,3种膜的皮层分相主要由热力学性质控制,均发生延时液固分相,生成了相互融合的球粒组成的致密皮层.3体系的亚层分相行为由动力学扩散过程控制.对于二甲基亚砷(DMSO)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)体系亚层发生瞬时液液分相,结晶化对动力学过程影响小,表现为光透射曲线上分相时间 t_2 短,生成了大孔结构为主的亚层,膜厚度、孔隙率和气通量均高、结晶度低;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)体系亚层发生延时液液分相,结晶化对动力学过程影响大, t_2 长,生成蜂窝状孔结构亚层,其膜厚度、孔隙率和气通量较低,但膜的结晶度高.

关键词 PVDF 非对称膜, 皮-亚分步凝固, 相分离, 动力学传质, 分相时间

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种性能优良的结晶性聚合物,具有优异的抗紫外线、耐气候老化性、化学稳定性,这些突出的特点使PVDF成为一种理想的分离膜材料,对其相转化成膜的研究受到广泛的重视^[1,2].

Cheng等^[3~5]对PVDF相转化成膜机理的研究表明,PVDF溶液存在两种热力学分相,液固分相是慢过程,液液分相是快过程,因此从热力学角度液固分相先于液液分相出现,因而成膜过程中这两种分相机理哪种占据主导地位最终由动力学传质速度决定,从而影响膜结构和性能.在液固分相机理占主导地位的成膜过程中制得粒状结晶结构的对称膜,在液液分相占主导地位的成膜过程中则得到多孔状结构的非对称膜. Bottino^[6]研究了8种不同的溶剂对PVDF成膜的影响,认为主要是传质影响膜结构,与Cheng等分析的成膜机理一致.研究表明,8种成膜体系中,溶剂-非溶剂相互扩散系数(D_m)越大,膜水通量大、孔隙率越小,膜中大孔结构减少.但是通常为 D_m 越大,传质速度越大,发生瞬时分相,导致生成大孔结构膜,即膜的孔隙率高^[7].因此,Bottino的结果还需要进一步地从新的角度来进行解释.本文选择了3种溶剂利用浸没沉淀相转化法制备了不同结构形态的PVDF非对称膜,对选用不同溶剂时PVDF

铸膜液的热力学性质、成膜动力学过程以及膜的结构和性能进行了研究,并采用皮-亚分步凝固成膜机理讨论了制膜条件对膜结构性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

PVDF原料购自上海3F新材料股份有限公司,型号FR904;溶剂选择*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和二甲基亚砷(DMSO),均为分析纯.非溶剂为去离子水,电阻为16 M Ω .

1.2 铸膜液热力学性质的测定

将质量比例为14/86的PVDF和溶剂在烧瓶中充分搅拌溶解,即得铸膜液.向一定量的铸膜液中加入一定量的非溶剂,在70℃左右搅拌至溶液重新澄清透明,接着将溶液放置于28℃的恒温水浴中约6~8 h,然后将其放进光散射浊度仪(B52-C型,浙江大学光电子技术研究所)中进行浊度测试,记下此组成下的浊度值.继续向溶液中添加一定量的非溶剂,搅拌至溶液澄清透明,放置,再次测其浊度值.上述过程重复进行,直到溶液的浊度值发生突变.此时铸膜液溶液组成为该温度下体系发生分相的浊度组成.将这一系列铸膜液的浊度组成绘制在三元相图上,即得到了相应体系的

^{*} 2007-08-21 收稿,2007-11-23 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50433010)重点资助项目和武汉科技学院青年基金(基金号 20063124)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: xpl-yyxu@zju.edu.cn

液固分相线(结晶线)^[8].

1.3 成膜过程中沉淀速度的测定

成膜过程中聚合物沉淀速度的测定采用光透射仪测定^[9].

1.4 平板 PVDF 微孔膜的制备和表征

将适量的铸膜液浇铸在洁净的玻璃板上,用刮刀将其刮制成 200 μm 的溶液膜,把溶液膜连同玻璃基板浸入温度为 28℃ 的凝固浴中,PVDF 溶液膜很快凝固成微孔膜,把制得的微孔膜依次浸泡到无水乙醇和正己烷中各 24 h,最后在空气中自然晾干.

采用 NDJ-79 型旋转粘度计(上海同济大学机电厂)进行铸膜液粘度的测定,测定时温度 25℃,转速 750 r/min.微孔膜氮气通量测定在孔径测定仪上进行.采用扫描电镜观察膜上下表面和端面的形态和结构(SEM,FEI,SIRion200).采用广角 X 射线衍射仪对膜的结晶结构和结晶度进行分析(Rigaku,D/max-rA).采用密度法测定 PVDF 膜的孔隙率^[10],在电子天平上称取一定面积经干燥脱水的 PVDF 膜质量,由光学显微镜(6XB-PC,上海光学仪器厂,精确度 0.01 mm)测得膜厚,计算膜体积和密度 ρ_m,根据 PVDF 实体密度 ρ_p(1.77 g/cm³),求孔隙率 ε=(1-ρ_m/ρ_p)×100%

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂铸膜液体系的热力学相图和成膜动力学过程

3 种溶剂的 PVDF 铸膜液体系 28℃ 时的液固分相线的变化如图 1 所示.3 种体系开始出现凝胶时所需的非溶剂用量依 DMSO、DMF、DMAc 体系增加,表现在相图上为液固分相线依次向聚合物/非溶剂靠近,均相区增加,制膜体系的稳定性增加.

图 2 为 3 种溶剂的 PVDF 浇铸液膜浸入水凝固浴中的光透量随时间变化的曲线.从图上看,几种体系均是发生了延时分相(*t*₁,光透量几乎不变的阶段),延时分相按 DMF、DMAc、DMSO 的顺序

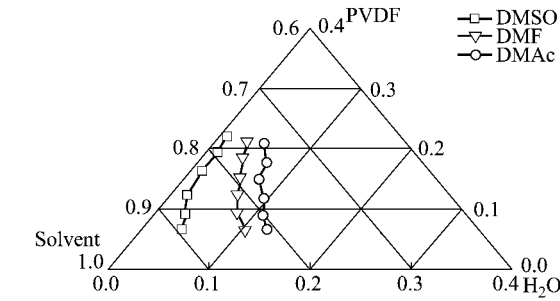


图 1 Experiment cloud points of water/solvents/PVDF systems at 28℃

依次延长,见表 1.通常,沉淀速度快,延迟时间短,反之,延迟时间长^[11].成膜过程中,沉淀速度主要决定于各组分间的相互扩散速度,溶剂和非溶剂之间的相互扩散过程先于聚合物扩散过程,所以沉淀速度主要取决于溶剂与非溶剂之间的相互作用. Bottino 等计算出在典型的皮层厚度为 10⁻⁷ m 的不对称膜的形成过程中的溶剂/非溶剂的相互扩散系数(*D*_m)来表示溶剂和非溶剂的扩散速度^[6,12].对于溶剂 DMF、DMAc 和 DMSO 和非溶剂水的 *D*_m 的见表 1.从表中可以看出,溶剂/非溶剂交换速度按 DMF、DMAc、DMSO 的顺序降低,透光实验显示的延迟时间也按此顺序增加,延迟时间和 *D*_m 的变化一致.另一方面,溶液的粘度影响溶剂/非溶剂对的交换速度,3 种体系的粘度(η)见表 1,当溶剂从 DMF 变为 DMAc 和 DMSO 时,铸膜液的粘度增加,延迟时间延长.

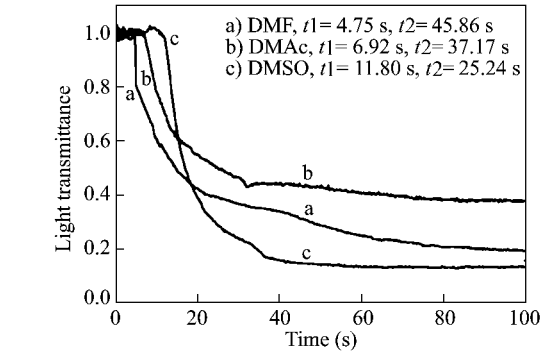


图 2 Light transmission during membrane formation with different solvents

Table 1 The delayed time,diffusion coefficients of solvent-nonsolvent and viscosity of casting solution^[6,12]

Systems	η (Pa·s)	<i>D</i> _{sw} × 10 ⁶ (cm ² /s)	<i>D</i> _{ws} × 10 ⁶ (cm ² /s)	<i>D</i> _m × 10 ⁶ (cm ² /s)	<i>t</i> ₁ (s)	<i>t</i> ₂ (s)
H ₂ O/DMF/PVDF	6.5	10.2	17.1	12.8	4.75	45.86
H ₂ O/DMAc/PVDF	8.4	9.1	16.8	11.8	6.92	37.17
H ₂ O/DMSO/PVDF	40.0	10.7	6.9	8.4	11.80	25.24

2.2 膜的形态与性能

图 3 为 3 种膜的电镜照片,3 种膜的断面和下表面形态各异,但上表面均为致密结构,由相互融合的球粒组成. DMF 为溶剂时,膜亚层具有蜂窝状结构,蜂窝状孔的尺寸从上部到底部逐渐减小,下表面由球粒紧密排列而成,存在微孔. DMAc 为溶剂时,亚层为指状大孔和海绵状共存的结构,下表面与 DMF 膜一样. DMSO 为溶剂时,膜中大孔充分发展并延伸至膜的下表面,使得下表面呈现多孔结构,并且下表面的球粒结构不明显. 3 种膜断面放大照片见图 4,DMF 为溶剂时,亚层呈现蜂窝状孔(图 4a);DMAc 为溶剂时,大孔壁上由众多

尺寸均一的晶粒小球组成,大孔底部为海绵状孔(图 4b);DMSO 为溶剂时,大孔壁呈现海绵状孔结构,带有少量的晶粒小球,且海绵状孔从上部至底部逐渐增大(图 4c). 这说明 3 种膜中 PVDF 聚集态结构不同,从 DMF 体系到 DMAc 体系、DMSO 体系,膜中 PVDF 的结晶度降低,无定型结构增加. 图 5 是 3 种膜的 WAXD 谱图,3 种溶剂制备的膜中 PVDF 的聚集态有差异,当溶剂从 DMF 变换到 DMAc、DMSO 时,膜中 PVDF 的结晶度有所降低,分别为 25.40%、22.45%、18.97%(表 2),这与 SEM 照片观察的结果一致. 但是,从 WAXD 谱图上也可知,3 种膜中 PVDF 晶体的晶型均为 α 晶.

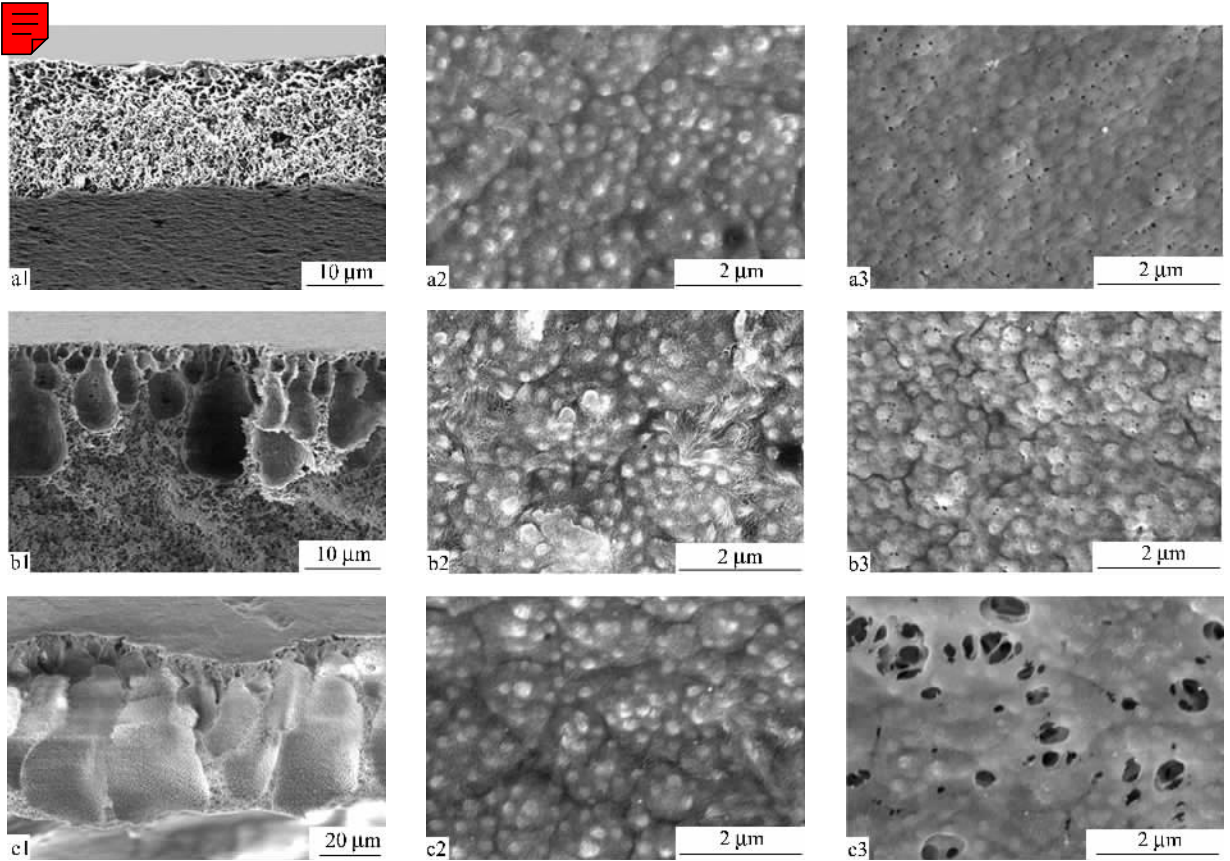


Fig. 3 SEM photos of membranes from 14 wt% PVDF solutions in different solvents
a) DMAc, b) DMF, c) DMSO ;1) Cross-section, 2) Top surface, 3) Bottom surface

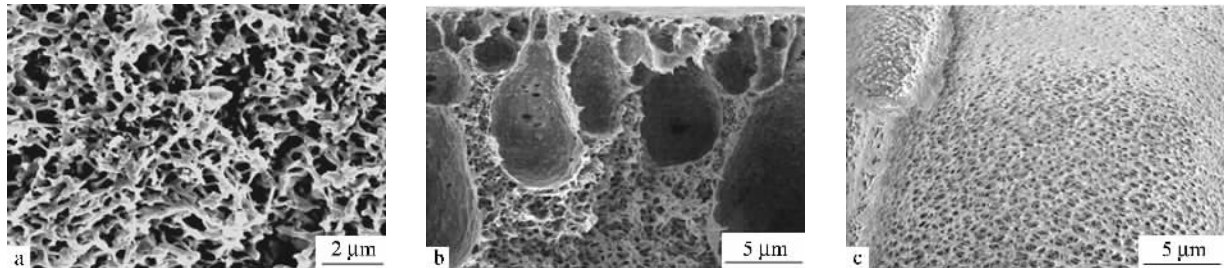


Fig. 4 SEM photos of magnified cross-sections of membranes from 14 wt% PVDF solutions in different solvents
a) DMF ;b) DMAc ;c) DMSO

3 种膜的形态和 PVDF 聚集态结构的不同导致 3 种膜的性能各异,3 种膜的厚度、孔隙率、气通量列于表 2 中.3 种膜的上表面均为致密结构,所以膜的性能主要受亚层结构的影响.膜厚、孔隙率和气通量均随着膜亚层大孔结构的发展而增大.DMSO 体系形成的膜具有充分发展的指状大孔,膜内部连通性好,所以膜厚、氮气通量和孔隙率很大.DMAc 体系膜中的大孔也发展到一定程度,所以膜的厚度、孔隙率和氮气通量也较大.DMF 体系膜中孔结构均为海绵状孔,连通性差,所以膜厚度、孔隙率和氮气通量较低.

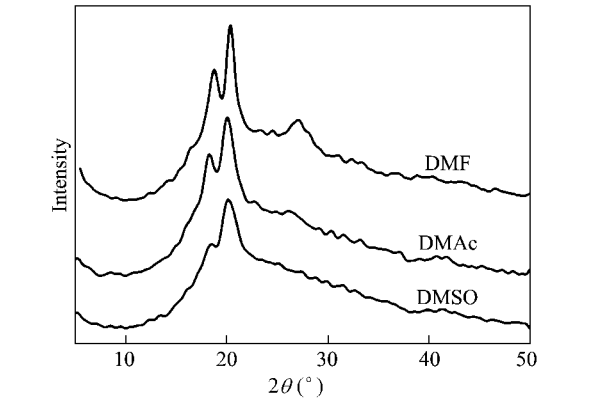


图 5 WAXD patterns of PVDF membranes prepared from various solvents

Table 2 The properties of membranes prepared from various solvents				
Membrane	Thickness (μm)	Porosity (%)	N_2 flux ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) (0.1 MPa)	Crystallinity (%)
DMF	30.0	68.59	4.27	25.40
DMAc	35.0	70.62	18.20	22.45
DMSO	80.0	82.09	25.35	18.97

2.3 成膜机理的分析

热力学相图可知,按照 DMAc、DMF、DMSO 顺序,体系越来越不稳定.通常,不稳定体系易发生瞬时分相,形成多孔膜,稳定体系易发生延时分相,形成较为致密的膜^[13,14].因此,结合 Cheng 等关于 PVDF 成膜机理,本实验中膜的结构应该依 DMSO、DMF、DMAc 体系的顺序由瞬时分相为主多孔的膜结构转变为以延时分相为主的致密膜结构.那么相对应的氮气通量和孔隙率依次减少.从动力学过程对膜结构形态的分析是,溶剂/非溶剂扩散快的体系易发生瞬时分相,形成多孔膜;溶剂/非溶剂扩散慢体系易发生延时分相,形成较为致密的膜^[15,16].膜的结构应该依 DMSO、DMAc、DMF 的顺序由以延时分相为主的较为致密的膜,

转变为液液分相为主时的多孔膜.相对应的膜氮气通量和孔隙率,则依次增大.如果用上述由热力学性质控制或由动力学过程控制来笼统地分析本研究中的成膜情况,则都与实际得到的膜结构和膜性能不一致.

本实验中,3 种膜均为非对称膜,皮层先于亚层生成,皮层的生成对膜亚层中溶剂与凝固浴非溶剂的交换有阻碍作用,对亚层结构有很大的影响^[17].所以可以对 PVDF 成膜过程分阶段探讨其成膜机理,不同膜层有不同的相分离行为,而相分离行为受到热力学和动力学的影响不同,即热力学性质和动力学过程在不同膜层的生成过程中对于膜结构的控制有主次之分.这方面一直有研究者在进行研究,如 Broens 等^[18]提出不同形态的皮层对亚层的分相和结构有很大的影响;Han 等^[19,20]研究了添加剂对聚砜溶液热力学相图以及成膜过程的影响,随添加剂含量的增加,体系的热力学性质和动力学过程交替控制成膜过程和膜的结构.陆茵^[21]也研究了添加剂对 PVDF 成膜过程的影响,指出随沉淀的进行,相分离从液固分相向液液分相转变.另一方面,3 种体系的成膜光透示意图上明显地存在着两个阶段,一是延迟时间 t_1 ,二是分相时间 t_2 (光透量从开始下降到趋于不变的那段时间),李恕广^[22]将相分离时间(t_2)定义为凝胶时间(gelation time),指的是铸膜液分相开始至分相结束的这段时间.那么,考虑到首先发生沉淀的皮层厚度只有 10^{-7} m,皮层分相需要的时间极短,而且通常利用基于皮层的传质过程计算的溶剂非溶剂相互扩散系数的大小来讨论延时时间的长短.所以,可以认为延迟时间 t_1 主要是由皮层的分相引起,而分相时间 t_2 主要是由亚层的分相引起的. t_2 短,说明亚层发生瞬时分相; t_2 长,说明亚层发生延时分相.

3 种制膜体系的热力学性质决定 3 体系皮层均发生液固分相,液固分相是一个慢过程,需要时间,延迟时间的长短由溶剂/非溶剂扩散传质决定.首先来讨论 DMSO 溶剂体系,该铸膜液粘度最大、 D_m 最小,所以皮层液固分相的延迟时间很长($t_1 = 11.80$ s).皮层的生成阻碍了亚层和凝固浴的相互传质,即非溶剂扩散进亚层的量大于溶剂扩散出亚层的量,开始时亚层中的溶剂损失很小,聚合物浓度几乎没变,皮层下方的一部分组成迅速地进入液液分相区,生成了聚合物贫相和聚合物富相,贫相核分布在连续的富相中.随着非溶剂

进一步扩散进入亚层,已经生成的核的生长和亚层下部的铸膜液中新核的生成生长同时进行.根据‘先核生长占优’的学说^[23],已经生成的核的生长和新核的生成生长都要消耗非溶剂,两者存在竞争.由于皮层分相慢,所以进入亚层的非溶剂量要比扩散出的溶剂量多很多.而且这些非溶剂都进入已生成的贫相核中.由于核前沿铸膜液粘度大、扩散慢,所以贫相核中的非溶剂扩散进核前沿铸膜液中的量低,大部分非溶剂都留在了已经生成的贫相核中.也就是说已经生成的核的生长要比新核的生长要快得多.于是根据大孔发展理论^[24],这些有‘生长优势’的已生成的核相当于一个小凝固浴,经过皮层扩散进入亚层的大部分非溶剂和富相中的溶剂都扩散进入核中使核前沿迅速推进,核长大并且发生相互间的聚并,迅速发展成大孔结构.由于这种分相过程迅速,使得分散在富相中的贫相来不及长大,于是形成了海绵状孔结构.此体系成膜过程的透光实验也说明了整个分相过程很迅速,分相时间很短, $t_2 = 25.24$ s.还可以从另一角度来解释大孔的发展.对于 $H_2O/DMSO/PVDF$ 体系,资料表明其溶剂向非溶剂扩散的系数 D_{S-W} (10.7) 大于非溶剂向溶剂扩散的系数 D_{W-S} (6.9) (见表 1),这说明从贫相核前沿铸膜液向核扩散的溶剂量大于贫相核向核前沿铸膜液扩散的非溶剂量,这正是大孔发展所需要的条件.由以上的讨论可以看出,对于 DMSO 体系,亚层分相过程由动力学扩散过程控制,发生瞬时液液分相,大孔的充分发展使得 DMSO 体系的膜较厚,并具有高孔隙率和高气通量;但是,由于亚层体系分相速度快,使得这个过程中发生液固分相(结晶化)的作用弱,因此分相之后的富相中形成的晶核少,最终膜亚层中晶粒较少,膜的结晶度低.因此对于 DMSO 体系,结晶性对动力学过程的影响相对小,动力学透光曲线变化陡,分相时间 t_2 短.

对于 DMAc 体系,其 D_m 比 DMSO 体系的大,所以皮层分相延迟时间 ($t_1 = 6.92$ s) 比 DMSO 体系短.亚层的生成与 DMSO 体系相似,只是由于此体系粘度小、 D_m 大,所以皮层下方大部分的亚层同时发生液液分相.随着非溶剂进一步扩散进入亚层,已生成核的生长和核前沿铸膜液中新核的生成同时进行.虽然‘先核生长占优’,但由于 DMAc 体系的粘度小、扩散容易,使此体系的新核的生成生长的量也不能忽视,从而使已生成核发

展成大孔的进程受到限制,凝胶前锋的推进速度减慢,分相速度降低.由光透射图可知此体系的分相时间 t_2 为 37.17 s,比 DMSO ($t_2 = 25.24$ s) 体系延长很多.此体系的大孔区只推进到膜的中部,其海绵状孔增多,膜的孔隙率和膜厚比 DMSO 体系膜的小.另外, DMAc 体系的溶剂向非溶剂扩散的系数 D_{S-W} (9.1) 小于非溶剂向溶剂扩散的系数 D_{W-S} (16.8),与 DMSO 体系相反.这说明从铸膜液向贫相核扩散的溶剂量小于贫相核向铸膜液扩散的非溶剂量,使贫相核生长成大孔的进程受到了限制.同时,体系分相时间长,分相过程中结晶化作用增强,富相中形成的晶核增多,有利于富相进行结晶化固化,因此膜亚层中晶粒增多,膜结晶度高.根据以上分析,对于 DMAc 体系,亚层相分离行为受动力学过程控制,发生瞬时液液分相,大孔区推进至膜中部.相对于 DMSO 体系, PVDF 结晶性对动力学过程的影响增强,动力学透光曲线变化平缓,分相时间 t_2 增长.

对于 DMF 体系,其粘度最小, D_m 最大,皮层延时分相时间最短, $t_1 = 4.75$ s.同以上两体系一样,亚层发生液液分相,只是 DMF 体系的扩散系数最大,并且 $D_{W-S} > D_{S-W}$ 、体系粘度最小、稳定性较好,有利于非溶剂向整个液膜亚层扩散,不存在先核优先生长的情形,于是核前沿移动慢,分相速度低,此体系亚层分相时间长达 45.86 s,比 DMSO、DMAc 体系的分相时间都长,大孔的生长完全被抑制.膜亚层显示出蜂窝状结构,使得膜的孔隙率、膜厚和气通量都比以上两体系膜的.同时,此体系分相时间最长,分相过程中结晶化作用最强,富相中形成的晶核最多,结晶最完善,在三者之中,此膜的结晶度最高.因此,可以得出, DMF 体系亚层分相由动力学控制,发生延时液液分相,生成蜂窝状孔结构的亚层.相对于 DMAc 和 DMSO 体系, DMF 体系的分相时间 t_2 更长,说明此体系中 PVDF 结晶性对动力学过程的影响最大,动力学透光曲线变化最平缓.

综上所述,依据实验测得的 3 对溶剂/非溶剂强相互作用的 PVDF 铸膜液的热力学相图和成膜过程的光透变化的曲线,结合由这 3 种体系制备的 PVDF 微孔膜的结构和性能,再利用皮-亚分步凝固成膜机理对成膜过程的分析可以得知, (1) 3 种制膜体系的皮层分相由体系热力学性质控制,均发生延时液固分相,皮层均为球粒连接的致密结构,延迟时间 t_1 由动力学扩散控制, D_m 依

DMSO、DMAc、DMF 的顺序逐渐增加,因此延迟时间依次减少;(2)根据‘先核生长占优’的学说和大孔生长理论,³ 体系亚层分相均由动力学传质控制,均发生液液分相;对于 DMSO、DMAc 体系亚层发生瞬时液液分相,结晶化对动力学过程影响较小,光透射曲线上分相时间 t_2 短,生成了结晶度低、连通性高、大孔为主的亚层;DMF 体系亚层发

生延时液液分相,结晶化对动力学过程影响大,表现为光透射曲线上分相时间长,生成结晶度高的蜂窝状孔结构亚层;(3)3 种膜均为致密皮层,膜的性能主要由亚层结构决定,按照大孔发展顺序 DMSO > DMAc > DMF,3 种膜的膜厚、孔隙率 and 气 通量依次降低。

REFERENCES

1 Wang I F, Ditter J F, Zepf R. US patent,6,110,309.2000-08-29

2 Saunier J, Alloin F, Sanchez J Y, Barrière B. J Polym Sci Part B Polym Phys,2004,42 532 ~ 543

3 Young T H, Cheng L P, Lin D J, Fane L, Chuang W Y. Polymer,1999,40 5315 ~ 5323

4 Cheng L P, Young T H, Fane L, Gau J J. Polymer,1999,40 2395 ~ 2403

5 Lin D J, Chang C L, Chen T C, Cheng L P. Desalination,2002,145 25 ~ 29

6 Bottino A, Camera-Roda G, Capannelli G, Munari S. J Membr Sci,1991,57 1 ~ 20

7 Reuvers A J, Van den Berg J W A, Smolders C A. J Membr Sci,1987,34(1) 45 ~ 65

8 Zuo D Y, Zhu B K, Cao J H, Xu Y Y. Chinese J Polym Sci,2006,24(3) 281 ~ 289

9 Cao J H, Zhu B K, Xu Y Y. Chinese J Polym Sci,2006,24(2) 205 ~ 211

10 Kim J H, Min B R, Perk H C, Won J, Kang Y S. J Appl Polym Sci,2001,81 3481 ~ 3488

11 Kim J H, Lee K H. J Membr Sci,1998,138 153 ~ 163

12 Wilke C R, Chang P. AIChEJ,1955,1 264 ~ 276

13 Frommer M, Feiner I, Kedem O, Bloch R. Desalination,1970,1 393 ~ 402.

14 So M T, Eirich E R, Strathmann H, Baker R W. Polym Lett,1973,11 201 ~ 205

15 Reuvers A J, Smolders C A. J Membr Sci,1987,34(1) 37 ~ 86

16 Karode S K, Kumar A. J Membr Sci,2001,(187) 287 ~ 296

17 Young T H, Chen L W. J Membr Sci,1991,57 69 ~ 81

18 Broens L, Koenhen D M, Smolders C A. Desalination,1977,22 205 ~ 219

19 Lee K W, Seo B K, Nam S T, Han M J. Desalination,2003,159 289 ~ 296

20 Barth C, Goncalves M C, Pires A T N, Roeder J, Wolf B A. J Membr Sci,2000,169 287 ~ 299

21 Lu Yin(陆茵), Chen Huanlin(陈欢林), Li Bogeng(李伯耿). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(5) 656 ~ 611

22 Li S G, Boomgaard T van den, Smolders C A, Strathmann H. Macromolecules,1996,29 2053 ~ 2059

23 Kimmerle K, Strathmann H. Desalination,1990,79 283 ~ 293

24 Smolders C A, Reuvers A J, Boom R M, Wienk I M. J Membr Sci,1992,73 259 ~ 275

DIFFERENT INFLUENCES OF SOLVENTS ON PVDF CASTING
SOLUTION PHASE INVERSION AND MEMBRANE SKIN-SUBLAYER STRUCTURE

ZUO Danying¹, XU Weilin¹, XU Youyi²

(¹ Key Lab for Green Processing and FUnctionlization of New Textile Materials, Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430073)

(² Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) asymmetrical membranes using three solvents *N,N*-dimethylforamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), and dimethylsulfoxide (DMSO) were prepared by phase inversion process. The thermodynamic properties of the casting solutions and the kinetic diffusion during membrane-forming processes were investigated via cloud point determination and light transmittance measurements. It was found that the thermodynamic stability of the casting solutions was enhanced gradually from DMSO/PVDF/water, DMF/PVDF/water

to DMAc/PVDF/water, the delayed demixing due to the decrease of kinetic diffusion rates was easier to occur as the solvents were changed from DMF, DMAc to DMSO. The characterization of membranes showed that membranes containing a macrovoid structure were fabricated with higher porosity and lower crystallinity when DMSO and DMAc were used as solvent, but the honeycomb-structure membranes with higher crystallinity and lower porosity were prepared from DMF solvent, which indicated that the three membranes morphologies and properties were not controlled by the thermodynamic property or kinetic process uniformly. As a result, based on the theory of “the predominance on the growth of preformed nucleus” and the macrovoid development, the influences of the three solvents on the phase separation behavior of PVDF casting solutions, PVDF aggregate structure and membrane structure were discussed by the membrane formation mechanism of skin-sublayer two step precipitation. The results showed that for the three membrane-forming systems using DMF, DMAc and DMSO as solvent respectively, the delayed solid-liquid demixing took place in the skin layer under the control of the thermodynamics of casting solutions, and the dense skin layer formed with spherical particles. The delayed time was controlled by the kinetic diffusion. Mutual diffusion coefficient of solvent and non-solvent (D_m) increased gradually in the order of DMSO, DMAc, DMF, therefore, the delayed time decreased following the sequence of DMSO, DMAc, DMF. The phase transformation behaviors of the sublayers of the three membrane-forming systems were dominated by the liquid-liquid demixing controlled by the kinetic diffusion processes. For the systems with DMSO as solvent, the instantaneous liquid-liquid demixing happened in the sublayer, and crystallization had little effect on the kinetic diffusion. It was found in the light transmission that the demixing time was short, and curve variation was steep. Correspondingly, the membrane formed with a fingerlike macrovoid structure and a small amount of crystal spherulite in the sublayer, thus the membrane displayed the lower crystallinity and the higher membrane thickness, higher porosities and higher gas fluxes. For the systems with DMAc as solvent, the instantaneous liquid-liquid demixing happened in the sublayer. Compared to the DMSO system, crystallization had a great influence on the kinetic diffusion, leading to the longer demixing time and the flat curve variation in the light transmission drawing. Accordingly, the membrane was fabricated with an amount of crystal spherulite and the concurrent structure of macrovoid and spongy-like pores in the sublayer, and the membrane displayed the high crystallinity and the low membrane thickness, porosities and gas fluxes. For the system with DMF as solvent, compared to the DMSO and DMAc systems, the delayed liquid-liquid demixing initiated in the sublayer, and the crystallization had a greatest effect on the kinetic precipitation process, resulting in the longer demixing time and the flatter curve variation in the light transmission drawing. Finally, the membrane with a honeycomb-structure sublayer was prepared with the higher crystallinity and the smaller thickness, porosities and gas fluxes.

Keywords PVDF asymmetrical membrane, Skin-sublayer two step precipitation, Phase separation, Kinetic mass transfer, Demixing time