

聚全氟乙丙烯中空纤维膜研究*

苗中青 肖长发** 黄庆林

(天津工业大学材料科学与工程学院 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地 天津 300387)

摘 要 以聚全氟乙丙烯(FEP)为成膜聚合物,复合无机粒子为成孔剂,邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为稀释剂,采用熔融纺丝工艺制备得到 FEP 中空纤维膜.分析和讨论了不同成膜体系对 FEP 中空纤维膜热性能、动态力学性能和力学性能的影响,并对膜的纯水通量和孔径分布进行表征.用扫描电子显微镜(SEM)观察了膜的横断面和表面形貌.结果表明,所得 FEP 中空纤维膜为由溶出微孔和界面微孔组成的海绵状孔结构.随着成孔剂含量的增加,成孔剂在成膜体系中分散程度变差,容易发生团聚,最终导致膜孔径变大,孔径分布变宽.成孔剂和稀释剂对 FEP 中空纤维膜的热性能和动态力学性能影响较小.当 FEP 含量增加到 70 wt% 时,膜表面容易形成一层致密层,降低了膜的通透性.

关键词 聚全氟乙丙烯,熔体纺丝,中空纤维膜,性能

聚四氟乙烯(PTFE)具有良好的化学稳定性,耐强酸、强碱以及宽广的耐温性能,是一种优异的过滤分离材料^[1],但尚无适宜的溶剂使 PTFE 溶解,即使将其加热至分解温度也很难流动,因此 PTFE“不溶不融”的特性使其加工性能很差^[2~8].

PTFE 的熔点高,熔融黏度很大,且对在无定形状态下的剪切很敏感,容易产生熔体破裂,因此不能采用熔融挤出、注塑成型等常规的热塑成型工艺加工,只能采用类似粉末冶金的方法进行烧结成型^[9~14].

聚全氟乙丙烯(FEP)是四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)的共聚物,六氟丙烯的含量在 18% 左右,是聚四氟乙烯的改性材料. FEP 和 PTFE 一样,也是完全氟化的结构,具有与 PTFE 相似的特性.不同的是 PTFE 主链部分氟原子被三氟甲基所取代,FEP 分子链的柔顺性增加,熔点和熔融黏度有较大幅度的降低,加工性能得到明显改善.肖长发等^[15]首次采用熔融纺丝的方法制备出 FEP 中空纤维膜,并与 PTFE 管式膜进行比较,发现 FEP 中空纤维膜壁较薄,通透性较好.本文以 FEP 为成膜聚合物,复合无机粒子为成孔剂,邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为稀释剂,采用熔融纺丝技术制备了 FEP 中空纤维膜,分析和讨论了不同成膜体系对 FEP 中空纤维膜性能的影响.

1 实验部分

1.1 原材料与试剂

FEP,FR460,上海市三爱富新材料股份有限公司;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),分析纯,天津市化学试剂一厂;成孔剂,复合无机粒子(由纳米级 SiO₂、KCl 及界面处理剂等构成),天津膜天膜工程技术有限公司.

1.2 制备方法

分别称取一定量的 FEP、成孔剂和稀释剂投入锥形双螺旋共混机中充分共混,然后加入到锥形双螺杆中,在一定条件下经中空纤维纺丝组件挤出成形,制得初生中空纤维膜.初生中空纤维膜经萃洗和拉伸后制成中空纤维膜,在室温水浸泡处理 72 h 后,取出室温风干备用.表 1 列出本文几种样品组成.

Table 1 The composition of hollow fiber membranes

Sample	FEP (wt%)	Pore-forming agent (wt%)	DOP (wt%)
1#	60	30	10
2#	65	25	10
3#	70	20	10
4#	80	10	10

* 2012-03-28 收稿,2012-05-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073120)、国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB722706)、天津市科技发展计划(项目号 10SYSYJC27900)以及中国纺织联合会基础研究项目资助.

** 通讯联系人,E-mail:cfxiao@tjpu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12082

1.3 测试与分析

1.3.1 形貌观察

用荷兰 FEI 公司 Quanta200 型扫描电镜 (SEM) 观察中空纤维膜形貌, 样品在液氮中冷却淬断, 表面喷金后观察.

1.3.2 孔径分布

用美国 Porous Materials 公司孔径分布测试仪测试样品的孔径及其分布.

1.3.3 纯水通量

用实验室自制仪器测试样品水通量, 每次测试时间为 15 min, 测试压力为 0.1 MPa. 用实验室自制水通量测试装置, 按式 (1) 测定样品的水通量:

$$J = V / (A \times t) \quad (1)$$

式中, J 为纯水通量, $L / (m^2 \cdot h)$; V 为滤液体积, L ; A 为分离膜有效面积, m^2 ; t 为获得 V 体积滤液所需的时间, h .

1.3.4 热分析

用德国 NETZSCH 公司 DSC200F3 型差示扫描量热仪 (DSC) 测试样品热性能, 升温速率 10 K/min, 氮气氛围, 温度范围 20 ~ 400 °C.

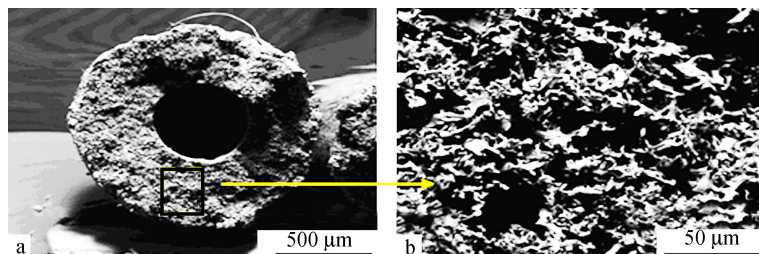


Fig. 1 Cross-section morphology of an FEP hollow fiber membrane (1#): (a) whole cross-section and (b) enlarged cross-section

图 2 为 FEP 中空纤维膜的内表面形貌. 从图中可以看出, 随 FEP 含量增多和成孔剂含量降低, 中空纤维膜内表面会形成连续的致密层, 微孔数量减少. 从图 2(a) 可以看到, 膜内表面分布有不同孔径结构的微孔, 这是由于成孔剂含量较多, 成孔剂在膜中分散程度降低发生团聚. 成孔剂在膜中团聚结构大小不同, 当成孔剂被水溶出后, 在膜中成孔剂存在的位置形成了不同孔径结构的微孔. 随着成孔剂含量减低, 在膜内表面形成的微孔数量减少, 成孔剂在膜中分散程度较高, 成孔剂团聚减少, 形成的孔径较均一. 当成孔剂含量减少到一定量时, 在膜内表面的微孔数量大量减少, 致密层增多. 致密层增多和微孔数量减少会影响膜的通透性. 在膜内外表面形成分散均匀的微孔和减少膜表面存在的致密层, 有利于提高中空纤维膜

1.3.5 动态力学性能

用德国 NETZSCH 公司 DMA242C 型动态力学分析 (DMA) 测试样品动态力学行为, 升温速率 10 K/min, 氮气氛围, 温度范围 20 ~ 350 °C.

1.3.6 力学性能

用莱州市电子仪器有限公司 YG061-1500 型力学拉伸仪测试样品力学性能, 定长 250 mm, 拉伸速率 200 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 形貌观察

图 1 为 1# 中空纤维膜的横断面形貌. 从图中可以看出, 经熔融纺丝法制得的 FEP 中空纤维膜, 膜孔为海绵状结构. 膜孔有两部分组成, 一部分是由于初生中空纤维膜在水中浸泡后, 成孔剂被水溶解后洗出, 在中空纤维膜中形成的微孔; 另一部分是由于初生中空纤维膜在拉伸过程中, FEP 和成孔剂发生分离, 产生界面微孔^[4]. 在图 1(b) 可以看到有较大的微孔, 这是由于过多的成孔剂在成膜体系中分散程度较低发生团聚, 团聚的成孔剂被水溶出后在膜中形成的膜孔孔径较大.

的通透性.

2.2 孔径分布

图 3 为成膜体系中成孔剂含量对 FEP 中空纤维膜孔径分布的影响. 从图中可以看出, 随着成膜体系中成孔剂含量的增加, 中空纤维膜孔径分布逐渐变宽, 且出现大孔的数量增多. 从图 3(a) 看到, 在成孔剂含量较多时, 成孔剂在膜中分散程度较低, 容易发生团聚, 经水溶出后形成的膜孔孔径变大. 团聚的成孔剂结构较大时, 在拉伸过程中由 FEP 与团聚的成孔剂分离产生的界面微孔也比较大. 随着成孔剂含量降低, 成孔剂在成膜体系中分散程度较好, 成孔剂团聚减少, 形成的膜孔径分布变窄. 从图 3(c) 可以看到, 在成孔剂含量为 20 wt% 时, 成孔剂在成膜体系中分散程度较高, 孔径分布较窄, 小孔径的微孔所占比例较大. 因

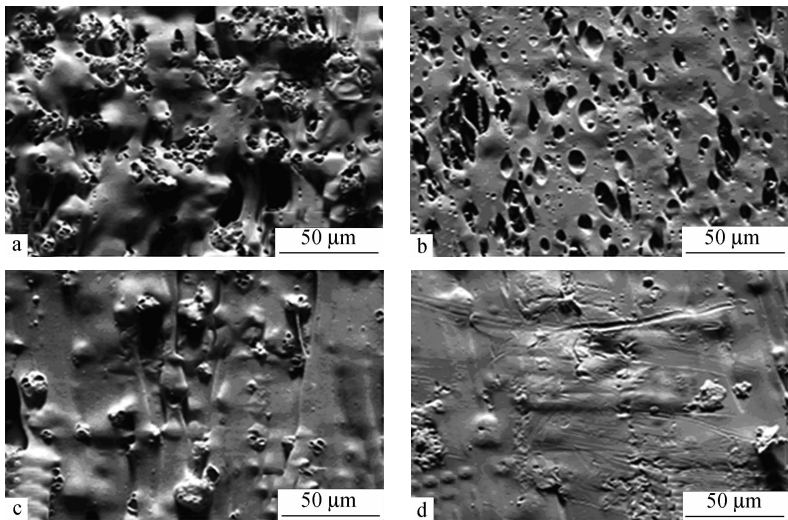


Fig. 2 Inner surface morphologies of FEP hollow fiber membranes: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3# and (d) 4#

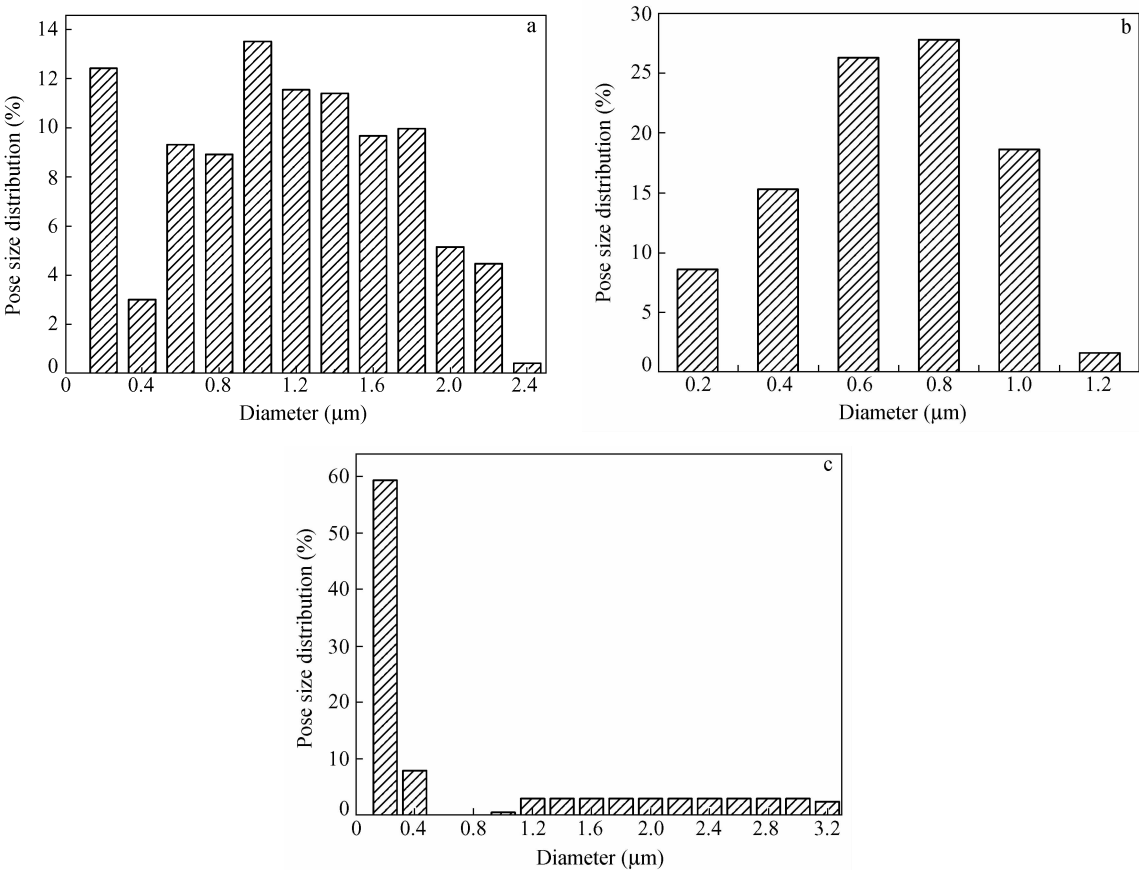


Fig. 3 Pose size distribution of FEP hollow fiber membranes: (a) 1#, (b) 2# and (c) 3#

此,成孔剂的含量越少,在成膜体系中分散程度越高,形成的孔径越小.过多的成孔剂在成膜体系中分散程度较低,会使成孔剂在中空纤维膜中发生团聚,形成大孔径的微孔比较多,得到的孔径分布较宽.控制成膜体系中成孔剂的含量可以制得孔径较为均一的 FEP 中空纤维膜.

2.3 水通量测试

在 0.1 MPa 的恒定测试压力下,对所得 FEP 中空纤维膜进行水通量测试.图 4 为成膜体系中 FEP 含量对中空纤维膜水通量的影响.从图中可以看出,膜的水通量随着 FEP 含量的增加呈降低的趋势.成膜体系中稀释剂 DOP 的含量保持不

变,随着 FEP 含量的增加,成孔剂的含量相应降低.当 FEP 含量为 60 wt%,成孔剂的含量为 30 wt%时,所得的中空纤维膜水通量大.随着 FEP 含量增加中空纤维膜的渗透性降低,水通量减小.这是由于成孔剂含量较多时,中空纤维膜中微孔数量多,同时大孔径的膜孔也较多,孔径分布宽,测得的水通量较大.成孔剂含量降低时,使其在成膜体系中分散程度提高不容易发生团聚,中空纤维膜的膜孔孔径小,大孔径的膜孔数量减少,单位时间和单位面积内测得的水通量就较小.

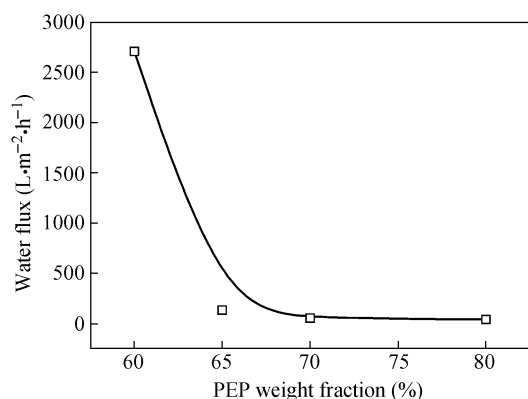


Fig. 4 Water flux of FEP hollow fiber membranes

2.4 热分析

图 5 为 FEP 中空纤维膜的 DSC 曲线.从图中可以看出,FEP 熔点在 266℃ 附近,FEP 中空纤维膜的熔融温度随着成膜体系中 FEP 含量的减少有减低的趋势,但变化较小.在成膜体系中 DOP 的含量保持不变,随着 FEP 的含量减少,DOP 相对于 FEP 增多.稀释剂 DOP 能够减低 FEP 的粘度,便于 FEP 熔融挤出,较多的 DOP 对 FEP 结晶部分有一些影响,使聚合物的链段运动能力增加,FEP 结晶区的熔融温度有所降低.FEP 是完全氟化的结构,C—F 键的键能高,FEP 的熔点高,在熔融挤出过程中需有高的纺丝温度.稀释剂能够降低成膜体系的黏度,使其具有良好的流动性能,对其热性能影响较小.

2.5 动态力学分析

图 6 为 FEP 中空纤维膜的内耗曲线.从图中可以看出,FEP 在 77℃ 附近有一个尖而窄的内耗峰,这是由 FEP 的非晶部分无定形转变所引起的.与 FEP 的内耗峰相比,在加入成孔剂和稀释剂后制得的 FEP 中空纤维膜的内耗峰变宽,内耗峰的温度增加.随着成膜体系中成孔剂含量增加,FEP 中空纤维膜内耗峰的温度有增加的趋势.这

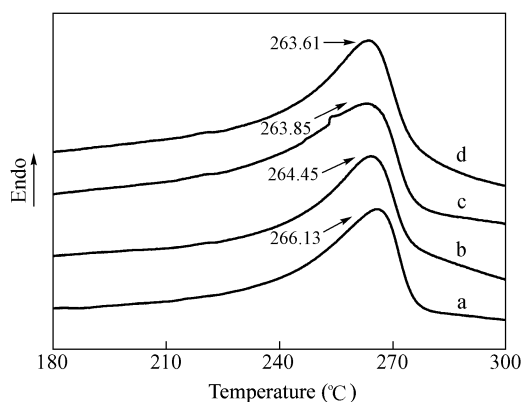


Fig. 5 DSC curves of FEP hollow fiber membranes;

(a) FEP, (b) 4#, (c) 3# and (d) 1#

是由于成孔剂是复合无机粒子组成的,大量复合无机粒子的加入阻碍了 FEP 的非晶部分的转变,使聚合物大分子链的链段运动受阻,表现出 FEP 中空纤维膜内耗峰的温度增加.

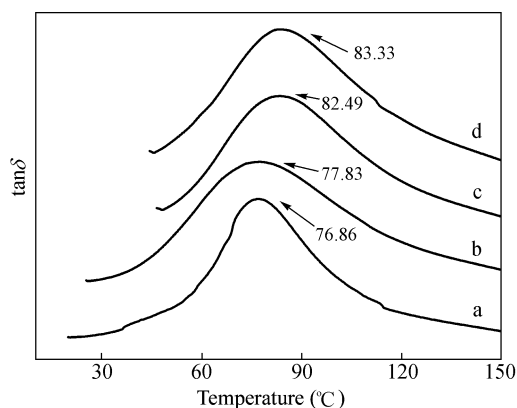


Fig. 6 DMA curves of FEP hollow fiber membranes;

(a) FEP, (b) 4#, (c) 3# and (d) 1#

2.6 力学性能分析

图 7 为 FEP 含量对 FEP 中空纤维膜力学性能的影响.从图中可以看出,中空纤维膜的断裂强度随着成膜体系中 FEP 含量的增加呈增强的趋势.当 FEP 含量小于 65 wt% 时,随着 FEP 含量的减少,膜的断裂强度明显降低.当 FEP 含量高于 70 wt% 时,随着 FEP 含量的增加,膜的断裂强度明显增加.这是由于成膜体系以 FEP 成膜聚合物,膜的断裂强度主要受 FEP 含量的影响,FEP 含量越高,膜的断裂强度越高.成孔剂的含量对膜的断裂强度有一定影响,当成孔剂含量较高时,成孔剂在成膜体系中分散程度较低,容易发生团聚,形成的膜孔孔径较大,孔径分布宽,使膜的断裂强度明显降低.

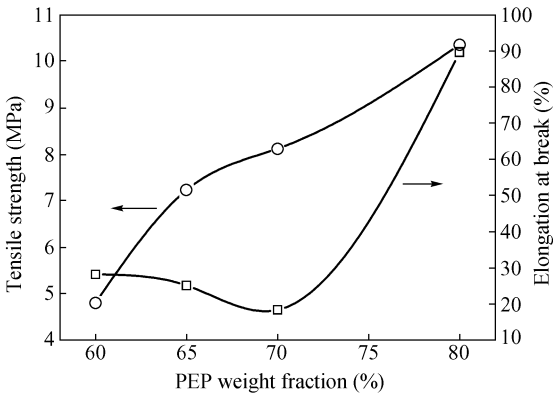


Fig. 7 Effect of FEP content on the mechanical properties of FEP hollow fiber membranes

从图中也可以看出,随着 FEP 含量的增加,中空纤维膜的断裂伸长率有先减小后增加的趋势. 在 FEP 含量低于 70 wt% 时,膜的孔径较大,孔径分布范围宽,孔与孔之间的壁薄,断裂伸长率较低. 当成孔剂含量降低时,膜的孔径分布窄,孔径小,孔与孔之间的壁增厚,断裂伸长率提高. 在

FEP 含量高于 70 wt% 时,FEP 中空纤维膜的断裂伸长率主要受成膜聚合物 FEP 的影响,断裂伸长率较大.

3 结论

FEP 具有良好的化学稳定性,耐化学腐蚀和力学强度好等优点. 以 FEP 为成膜聚合物,复合无机粒子为成孔剂,DOP 为稀释剂,采用熔融纺丝工艺制备 FEP 中空纤维膜. 所得 FEP 中空纤维膜的膜孔为海绵状结构,且膜具有较高的断裂强度和断裂伸长率. 随着成孔剂在成膜体系中含量的增加,其分散程度变差,易发生团聚,导致膜孔径变大,孔径分布变宽,纯水通量增加. 随着 FEP 含量的增加,在 FEP 中空纤维膜的表面形成的致密层增大,降低了膜的通透性.

致谢 感谢天津工业大学胡晓宇对于实验方面的帮助,同时感谢天津工业大学测试中心李先锋对于测试方面的支持.

REFERENCES

1 Goessi M, Tervoort T, Smith P. J Mater Sci, 2007, 42(19): 7983 ~ 7990
2 Chen Shanmei(陈珊妹), Li Aoqi(李敖琪). Membrane Science & Technology(膜科学与技术), 2003, 23(2): 19 ~ 22
3 Park S, Lee J W, Popov B N. J Power Sources, 2008, 177(2): 457 ~ 463
4 Wang X F, Huang Z M. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(1): 45 ~ 53
5 Lin H L, Chen Y C, Li C C, Cheng C P, Yu T L. J Power Sources, 2008, 181(2): 228 ~ 236
6 Murali K P, Rajesh S, Prakash O, Kulkarni A R, Ratheesh R. Mater Chem Phys, 2009, 113(1): 290 ~ 295
7 Hu X Y, Xiao C F, An S L, Jia G X. J Mater Sci, 2007, 42(15): 6234 ~ 6239
8 Wang H, Song H R, Cui Y, Deng Y J, Chen X S. Chinese J Polym Sci, 2011, 29(2): 173 ~ 179
9 Kim J H, Kawai M, Yonezawa S, Takashima M. J Fluorine Chem, 2008, 129(7): 654 ~ 657
10 Yao C, Li X S. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(4): 581 ~ 588
11 Mastsuyama H, Teramoto M, Kundari S, Kitamura Y. J Appl Polym Sci, 2001, 82, (1): 169 ~ 177
12 Wang H, Song H R, Chen X S, Deng Y J. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(3): 417 ~ 425
13 Chen J H, Asano M, Yamaki T, Yoshida M. J Membr Sci, 2005, 256(1-2): 38 ~ 45
14 Song T Y, Yao C, Li X S. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(2): 171 ~ 179
15 Huang Q L, Xiao C F, Hu X Y, An S L. J Mater Chem, 2011, 21(41): 16510 ~ 16516
16 Li N N, Xiao C F, Mei S, Zhang S J. Desalination, 2011, 274(1-3): 284 ~ 291
17 Chen T Y, Chiu M S, Weng C N. J Appl Phys, 2006, 100(7): 743081 ~ 743085

STUDIES ON POLY(TETRAFLUOROETHYLENE-*co*- HEXAFLUOROPROPYLENE) HOLLOW FIBER MEMBRANES

Zhong-qing Miao, Chang-fa Xiao, Qing-lin Huang

(*Department of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University,*

State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes,

Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Poly(tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoropropylene) (FEP) hollow fiber membranes were prepared by melt spinning method with FEP as polymer matrix, composite of inorganic particles as pore-forming agent and dioctyl phthalate (DOP) as the diluent. The pure water flux and pore size distribution of the hollow fiber membranes were tested. Effect of FEP and composite of inorganic particles contents on the thermal properties, changes in thermodynamic properties and mechanical properties of the hollow fiber membranes were analyzed and discussed. The cross-section and surface morphologies of the hollow fiber membranes were observed by scanning electronic microscopy (SEM). The results showed that the spongy-like structure could be observed obviously in the cross-section of the hollow fiber membrane, which consisted of dissolved micro-voids and interfacial micro-voids formed by stretching. As the pore-forming agent contents increasing, the dispersed homogeneous degree became worse, which would brought about not only larger pores but also wider pore size distribution. The impact of pore-forming and diluent on the thermal properties and thermodynamic properties of the hollow fiber membranes was little. As the FEP contents reached 70 wt%, the compact layers formed on the hollow fiber surface induced the decrease of FEP hollow fiber membrane permeability.

Keywords FEP, Melt-spinning, Hollow fiber membrane, Property