

Synthesis and Properties of Polyimides Derived from Triptycene with D_3h Symmetry

Xue-jian Zheng, Yu Shao, You-hua Xiao, Sheng-hua Du, Lin Cheng*

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021)

Abstract 1,2,3,4-tetrachlorotriptycene was synthesized by Diels-Alder reaction using tetrachlorophthalic acid and anthracene. Then by nitration and reduction of 1,2,3,4-tetrachlorotriptycene, 2,6-diamino-13,14,15,16-tetrachloro triptycene diamine monomer was prepared. Novel triptycene polyimides were synthesized *via* a two step polycondensation by 2,6-diamino-13,14,15,16-tetrachloro triptycene diamine and bisphenol A dianhydride and hexafluoro dianhydride and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride. The structure of 2,6-diamino-13,14,15,16-tetrachloro triptycene diamine monomer was characterized by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and FTIR. The structure of polyimides were characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR, the properties of the polymers were investigated by solubility, thermal properties, inherent viscosity and BET. The results showed that polyimides containing the tetrachlorotriptycene structure had good solubility, polymers could be dissolved in common organic solvents, such as DMAc, DMF, NMP, THF, pyridine and *m*-cresol. In particular, polyimides based on bisphenol A dianhydride and hexafluoro dianhydride were easily dissolved in chloroform at room temperature. These polyimides had excellent thermal properties, the glass transition temperature of the polymers was not found between $0 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ and the 10% weight loss temperatures of these three polyimides were all above $500\text{ }^\circ\text{C}$. The three polymimides also had good film forming properties giving light transparent films, wherein the polyimide films based on bisphenol A dianhydride were colorless transparent. The polyimide based on hexafluoro dianhydride with BET specific surface area of $370\text{ m}^2/\text{g}$ was a novel porous polymer.

Keywords Polyimides, Triptycene, Solubility, Thermal stability, BET specific surface area

* Corresponding author; Lin Cheng, E-mail: cheng@hqu.edu.cn

界面预湿处理对异质增强型 PVDF 中空纤维膜 结构与性能的影响*

范智丽 肖长发** 刘海亮 胡晓宇 环国兰

(天津工业大学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 以熔融纺丝聚氯乙烯(PVC)中空纤维多孔膜为增强体,聚偏氟乙烯(PVDF)为成膜聚合物,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂,*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,配置铸膜液,采用同心圆牵引-涂覆法制备了异质增强型 PVDF 中空纤维膜.制备过程中,采用预湿溶液对增强体基膜表面进行预处理,研究了预湿溶液组成及含量对异质增强型 PVDF 中空纤维膜结构与性能的影响.结果表明,未经预湿处理的异质增强型 PVDF 中空纤维膜具有较厚的致密界面层;预湿溶液可对基膜表面孔起到保护作用,使异质增强型 PVDF 中空纤维膜的界面层变薄或形成多孔界面层,有益于改善增强型 PVDF 中空纤维膜的通透性能;与二甲基乙酰胺(DMAc)水溶液相比,以乙醇水溶液为预湿溶液所得异质增强型 PVDF 中空纤维膜的性能较优;当预湿液中乙醇含量为 60 wt% 时,所得增强型 PVDF 中空纤维膜的渗透性能较优,拉伸强度可达 8.61 MPa.

关键词 聚偏氟乙烯, 异质增强, 中空纤维膜, 预湿处理, 界面层

聚偏氟乙烯(PVDF)因其优良的耐腐蚀、耐溶剂性和力学性能已被广泛应用于膜分离技术^[1-3].目前,PVDF 中空纤维膜主要是由非溶剂致相分离法(NIPS)^[4]制备,所得膜由致密表面分离层和大孔支撑层构成,其分离精度高,但机械强度较低^[5],在膜生物反应器(MBR)中应用时,受流体冲击或扰动易损坏或断裂,丧失分离功能^[6].因此,开发面向 MBR 应用过程的高强度 PVDF 中空纤维超/微滤膜受到人们关注.除 NIPS 法外,制备超滤、微滤中空纤维膜的传统方法还有熔融纺丝拉伸法(MSCS)、热致相分离法(TIPS)^[7]等,MSCS 法及 TIPS 法所得膜为均质膜结构,无明显皮层,机械强度较高,渗透性能较好,但膜表面的开孔易造成嵌入式污染^[5].结合 NIPS 法和 MSCS 法制膜特点,可制备一种双层异质增强型 PVDF 中空纤维膜,使其兼具 NIPS 法和 MSCS 法的优点,即优异的分选性能和较高的机械强度.

通常,可采用薄膜层压法^[8]、界面聚合法^[9]和溶液涂覆法^[10]等制备具有双层结构的中空纤维膜.

溶液涂覆法是在多孔基膜表面复合一层分离层,虽工艺过程较简单,但因毛细管力的作用,复合制膜过程中铸膜液易渗入多孔基膜表面孔,在双层膜表面分离层与基膜之间形成较致密的界面层,会严重影响膜的通透性能^[10-13].为此,在涂覆前通过对多孔基膜进行表面预处理来保护基膜表面孔的研究受到重视.Kafchinski 等^[11]在研究不对称气体分离膜时,先将基膜在丙三醇或乙二醇溶液中预湿处理,以提高不对称复合膜的渗透性能;刘建立等^[12]在制备聚偏氟乙烯液体分离膜过程中,将基膜经水或弱极性有机液体充分浸润,以避免铸膜液中溶剂对基膜表面孔结构的溶解弥合,保持膜的通透性;肖长发等^[13]在制备双层同质增强膜过程中,采用溶剂水溶液对增强体基膜表面进行预处理来改善同质增强膜的性能;Chen 等^[10]采用预湿溶液对基膜预湿处理后再进行一次涂覆,所得气体分离膜的渗透性和选择性均明显提高.可见,选用适宜的预湿溶液对基膜进行预湿处理,可有效改进增强型复合膜的性能.

本文选用化学性能稳定、价格低廉、力学性能

* 2014-03-21 收稿,2014-05-08 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB722706)、国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2012AA03A603)、国家自然科学基金(基金号 21274109)、长江学者和创新团队发展计划资助(项目号 IRT13084)和天津市应用基础与前沿技术研究计划(重点项目)(项目号 14JCZDJC37300)资助.

** 通讯联系人,E-mail:cfxiao@tjpu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14076

良好的熔融纺丝法聚氯乙烯 (PVC) 中空纤维多孔膜为增强体,以 PVDF 为表面分离层的成膜聚合物,聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为添加剂,*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 为溶剂,配置铸膜液,采用同心圆牵引-涂覆法制备了异质增强型 PVDF 中空纤维膜. 制备过程中,采用预湿溶液对 PVC 中空纤维基膜进行预处理,通过形貌观察、通透性能测试及力学性能测试,分析和讨论了预湿溶液组成及含量对异质增强型 PVDF 中空纤维膜结构与性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚偏氟乙烯树脂 (W#1300 型),日本吴羽化学工业株式会社;熔融纺丝法聚氯乙烯中空纤维多孔膜,天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程重点实验室提供,其平均孔径 0.13 μm,孔隙率 60.87%,断裂强度 10.21 MPa,断裂伸长率 61.12%;非溶剂致相分离法聚偏氟乙烯中空纤维多孔膜,天津膜天膜科技股份有限公司提供,其断裂强度为 2.72 MPa;*N,N*-二甲基乙酰胺 (分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮 (PVP K30,分子量 10000,分析纯),天津市光复精细化工研究所;无水乙醇 (分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司;牛血清蛋白 (BSA,分析纯,分子量 67000),北京奥博星生物技术有限责任公司.

1.2 异质增强型 PVDF 中空纤维膜制备

将一定比例 PVDF 和 PVP 均匀分散于溶剂 DMAc 中,在 70 ℃ 恒温水浴中搅拌至聚合物完全溶解并形成均一体系,静置脱泡待用. 异质增强型 PVDF 中空纤维膜纺制过程如图 1 所示. 首先,将 PVC 基膜经过预湿溶液浸润 20 s; 然后使预湿的 PVC 基膜经过同心圆涂覆装置,使铸膜液均匀涂覆在 PVC 基膜外表面,铸膜液温度为 20 ℃; 在导丝辊带动下经过 8 cm 空气浴,进入 20 ℃ 水凝固浴固化成形. 将制得的异质增强型 PVDF 中空纤维膜在蒸馏水中浸泡 48 h 以上,以除去多余的溶剂和添加剂. 预湿溶液和铸膜液组成见表 1, PVC 基膜标记为 M0,无预湿异质增强型 PVDF 中空纤维膜标记为 M1, M2-M6 分别为采用不同预湿溶液处理制备的异质增强型 PVDF 中空纤维膜.

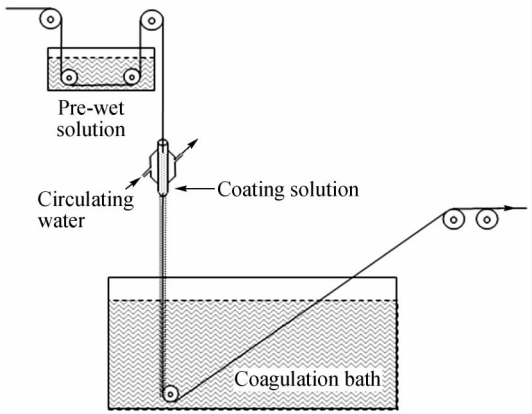


Fig. 1 Schematic diagram of the heterogeneous reinforced PVDF hollow fiber membranes

Table 1 The compositions of pre-wet solutions and coating dope solutions of heterogeneous reinforced PVDF hollow fiber membranes

Membrane ID	PVDF (wt%)	PVP (wt%)	DMAc (wt%)	Pre-wet solution (wt%)	Matrix membrane
M0	0	0	0	—	PVC hollow Fiber membrane
M1				—	
M2				Ethanol 30	
M3	10	10	80	Ethanol 60	
M4				Ethanol100	
M5				DMAc 60	
M6				DMAc 80	

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌观察

用荷兰 FEI 公司 Quanta200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察中空纤维膜形貌,将样品在液氮中淬断,表面喷金后观察.

1.3.2 接触角测定

用德国 KRUSS 公司 DSA-100 动态接触角测量仪测定不同组成的预湿溶液及 PVDF 聚合物溶

液对 PVC 基膜 (干态) 的接触角. 每个样品测 3 次取平均值. 按式 (1) 计算各溶液在 t (s) 时的接触角相对于 0 s 时的变化率^[6]:

$$\text{Ratio}(t) = - \frac{\theta_t - \theta_0}{\theta_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 θ_t 为溶液在 t 时的接触角; θ_0 为溶液在 0 s 时的接触角.

1.3.3 水通量测定

用实验室自制膜通量测试仪外压法测定. 中空纤维膜在室温及 0.1 MPa 压力下预压 20 min 后, 测定一定时间内透过水的体积, 按式(2)计算其水通量:

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (2)$$

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

1.3.4 蛋白质过滤通量和截留率测定

在室温及 0.1 MPa 压力下, 用 1 g/L 牛血清蛋白溶液测试膜过滤性能. 用 UV-1901 紫外-可见分光光度计, 在 280 nm 波长下分别测定牛血清蛋白溶液原料液和透过液吸光度, 并换算成相应的浓度. 按式(2)计算膜过滤通量, 按式(3)计算截留率:

$$R = \frac{c_r - c_p}{c_r} \times 100\% \quad (3)$$

式中 R 为截留率 (%), c_r 与 c_p 分别为原料液和透过液中被分离物质的浓度 (g/L).

1.3.5 孔隙率测定

中空纤维膜的孔隙率采用称重法按公式(4)测定:

$$\varepsilon(\%) = \frac{W_1 - W_2}{(\pi/4)(D^2 - d^2)l\sigma} \times 100\% \quad (4)$$

式中 ε 为孔隙率 (%); W_1 为湿膜质量 (g); W_2 为干膜质量 (g); σ 为水的密度 ($\sigma = 1 \text{ g}/\text{cm}^3$); l 为样品膜长度 (cm); D 为膜外径 (cm); d 为膜内径 (cm).

1.3.6 力学性能测定

在室温下, 用 SANS 公司 CMT4204 型微机控制电子万能试验机测定中空纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率. 夹距 50 mm, 拉伸速率为 100 mm/min, 每个样品膜测试 3 次, 取平均值.

2 结果与讨论

2.1 PVC 与 PVDF 相容性

溶解度参数法是判断 2 种物质相容性的有效方法之一^[14~16]. 2 种聚合物的溶解行为可用溶解度参数分量 (包括色散参数 δ_d 、偶极参数 δ_p 、氢键参数 δ_h) 进行表征. 溶解度参数按下式表示:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (5)$$

式中, δ_d 、 δ_p 、 δ_h 分别为色散参数、偶极参数和氢键

参数.

对于相容性较好的极性共混体系, 二者的溶解度参数 δ 相近且二者的色散参数 δ_d 、偶极参数 δ_p 、氢键参数 δ_h 也分别相似. PVDF 的溶解度参数为 $\delta_1 = 23.20 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 溶解度参数分量分别为 $\delta_{d1} = 17.20 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{p1} = 12.50 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{h1} = 9.20 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$; PVC 的溶解度参数为 $\delta_2 = 21.46 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 溶解度参数分量分别为 $\delta_{d2} = 18.72 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{p2} = 10.03 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{h2} = 3.07 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ^[17]. 由于二者的溶解度参数 δ_1 与 δ_2 、偶极参数 δ_{p1} 与 δ_{p2} 、氢键参数 δ_{h1} 与 δ_{h2} 相差均较大, 所以可推测 PVDF 与 PVC 为非相容或部分相容体系, 可能会影响异质增强型 PVDF 中空纤维膜的界面结合性能.

2.2 浸润性能

图 2 为不同预湿溶液及 PVDF 聚合物溶液对 PVC 中空纤维基膜接触角随时间的变化, 图 3 为溶液接触角在 20 s 时相对于 0 s 的变化率. 由图可知, 随着时间的延长, PVDF 聚合物溶液接触角逐渐减小, 表明 PVDF 聚合物溶液可在基膜表面扩散并渗入基膜表面孔中. 乙醇含量为 100 wt% 的预湿溶液对基膜的渗入性能较优, 接触角变化率较大, 10 s 时已达 0°, 乙醇含量为 60 wt% 的预湿溶液, 在 20 s 时, 接触角达到 0°, 而乙醇含量为 30 wt%、DMAc 含量分别为 60 wt% 和 80 wt% 的预湿溶液, 渗入性能较差, 接触角变化率较小 (图 3). 这与预湿溶液的表面张力有关, 表面张力越小, 对基膜的润湿作用越强, 加之毛细管力的作用, 越易渗入基膜表面孔中. 乙醇表面张力 (20 °C) 为 22.3 mN/m, DMAc 表面张力 (20 °C)

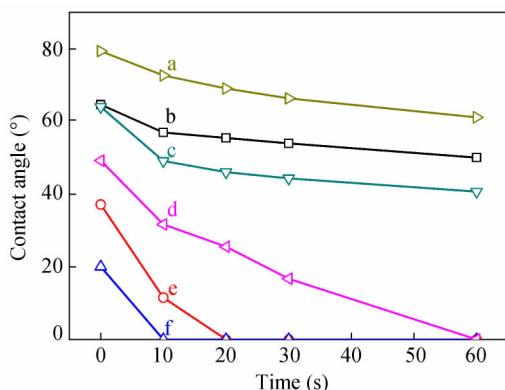


Fig. 2 Contact angle of pre-wetting solutions: (a) PVDF coating solution, (b) ethanol 30 wt%, (c) DMAc 60 wt%, (d) DMAc 80 wt%, (e) ethanol 60 wt% and (f) ethanol 100 wt%

为 25.3 mN/m,水的表面张力(20 ℃)为 72.8 mN/m,因此,随着预湿液中乙醇或 DMAc 含量的增加,预湿液的表面张力减小,接触角减小,20 s 时接触角变化率增大,渗入性能提高.

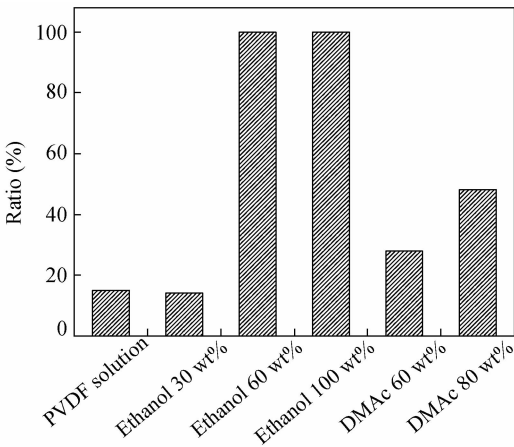


Fig. 3 Ratio of contact angle at 20 s

2.3 异质增强型 PVDF 中空纤维膜形貌

图4为未经预湿处理的异质增强型PVDF中

空纤维膜形貌.由图4(a)可知,本研究制备的异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M1 由 3 层结构组成,即外侧选择性分离层、内侧多孔支撑层和两层之间的界面层.由图4(b)可知,形成的界面层较选择性分离层和多孔支撑层致密.这是因为,PVC 基膜外表面存在许多开孔且孔隙率较高(图 5(c)),当与铸膜液接触时,因毛细管力的作用,聚合物溶液易渗入基膜表面孔中^[8],同时聚合物溶液中高浓度(80 wt%)溶剂 DMAc 对基膜表面孔的侵蚀溶解^[5],固化成形后形成致密的界面层.界面层的形成可提高 PVC 中空纤维基膜和选择性分离层之间的界面结合强度.由图4(b)还可看出,选择性分离层为非对称结构,由致密的皮层和多孔亚层构成,亚层中大孔区推进至膜的中部,底部为海绵状孔.这是因为,膜的皮层分相主要由热力学性质控制,发生延时液固分相,生成无孔的外皮层(图 4(c)).膜的多孔亚层分相主要受动力学过程控制,皮层的生成导致多孔亚层中溶剂与非溶剂的动力学交换速率减缓,发生延迟液液分相,抑制指状孔结构的发展,形成海

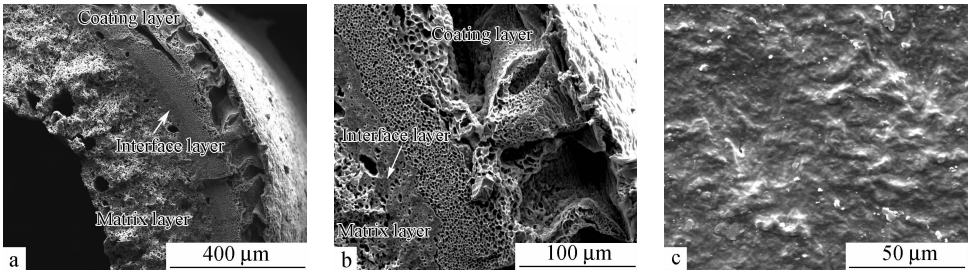


Fig. 4 Morphologies of heterogeneous reinforced PVDF hollow fiber membranes without using pre-wetting solutions: (a) cross section, (b) partial enlargement of cross section and (c) outer surface

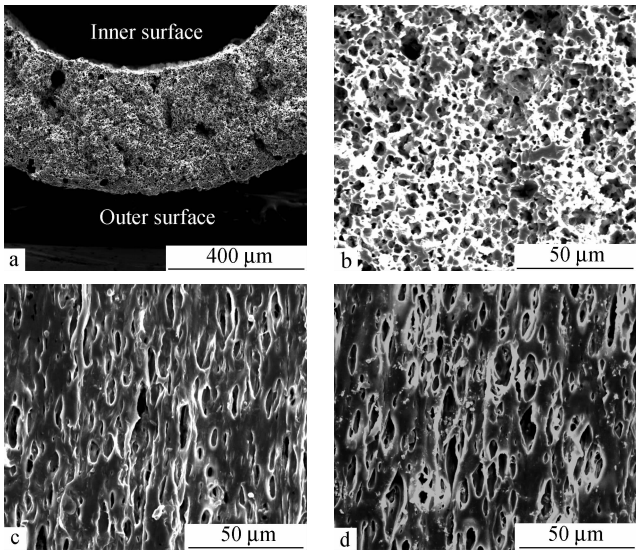


Fig. 5 Morphologies of PVC hollow fiber matrix membrane: (a) cross section, (b) partial enlargement of cross section, (c) outer surface and (d) inner surface

绵状孔结构^[18].

图 6 为不同乙醇含量预湿液对异质增强型 PVDF 中空纤维膜形貌的影响. 由图 6(a1)、6(b1)、6(c1)及图 6(a2)、6(b2)、6(c2)可知, 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M2、M3 在外侧选择性分离层和内侧多孔支撑层之间形成多孔界面层, 而 M4 则形成较薄的致密界面层. 这与预湿溶液向基膜表面的渗入和扩散性能有关. 通常, 可用接触角表征预湿溶液的渗入性能, 接触角越小, 渗入越充分. 结合图 2、图 3 可知, 乙醇含量为 30 wt% 的预湿溶液在 20 s 时接触角较大, 制膜过程

中, 渗入性能较差的预湿溶液可在基膜表面形成一层液膜, 而乙醇含量为 60 wt% 的预湿溶液在 20 s 时刚好看到完全渗入基膜表面孔中, 这两种预湿溶液均可阻止聚合物溶液向基膜表面孔的渗入, 形成多孔界面层; 乙醇含量为 100 wt% 的预湿溶液对基膜的渗入性能较优, 10 s 时即可完全渗入基膜表面孔中, 因预湿溶液不断向基膜内部渗入, 导致基膜表面孔在 20 s 时部分裸露在聚合物溶液中, 形成较薄的致密界面层. 由图 6(a3)、6(b3)、6(c3)可知, 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M2、M3、M4 形成了无孔的外皮层.

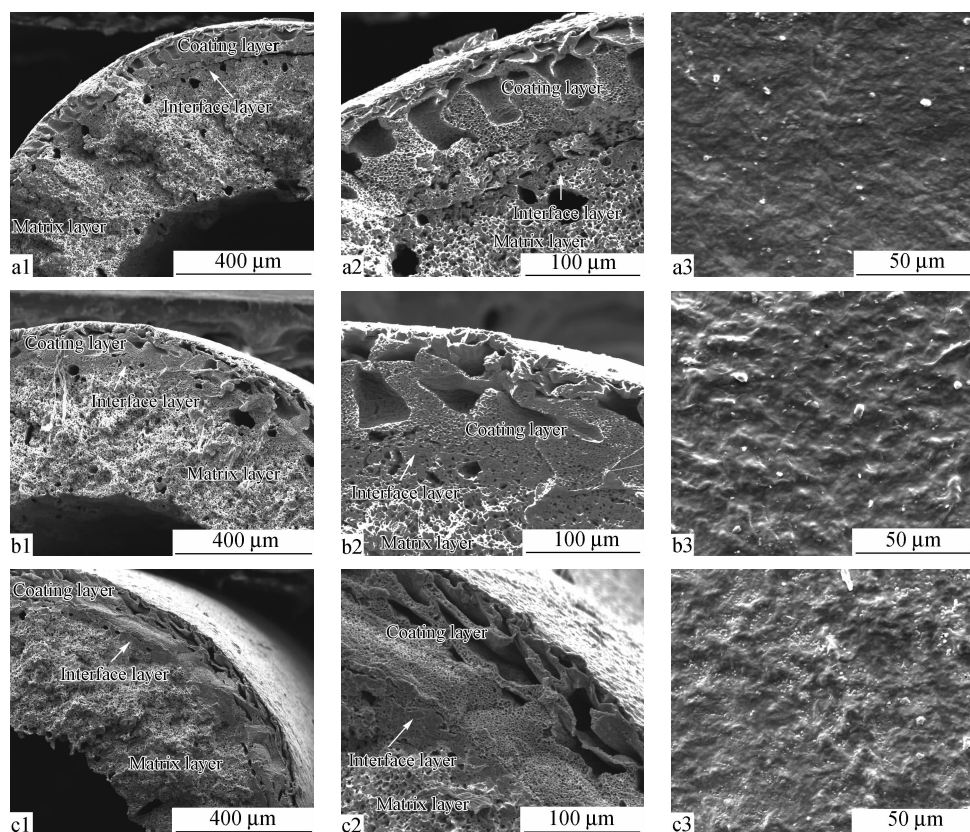


Fig. 6 Morphologies of heterogeneous reinforced PVDF hollow fiber membranes using pre-wetting ethanol aqueous solutions: (a) M2, (b) M3 and (c) M4; 1-cross section, 2-partial enlargement of cross section, 3-outer surface

图 7 为不同 DMAc 含量预湿液对异质增强型 PVDF 中空纤维膜形貌的影响. 由图 7(a1)、7(b1)及图 7(a2)、7(b2)可知, 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M5、M6 在外侧选择性分离层和内侧多孔支撑层之间形成多孔界面层. 结合图 2、图 3 可知, DMAc 含量分别为 60 wt% 和 80 wt% 的预湿溶液接触角变化率较小, 制膜过程中, 部分预湿溶液渗入基膜表面孔中, 阻碍了聚合物溶液向膜孔

内的渗入, 形成多孔界面层. 对比图 6(a2)、6(b2)与图 7(a2)、7(b2)可以看出, 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M5、M6 形成的界面层较 M2、M3 致密, 这是因为 DMAc 是基膜的良溶剂, 作为预湿溶液的 DMAc 水溶液对基膜表面孔也有一定的侵蚀溶解作用, 因此, 形成致密的界面层. 由图 7(a3)、7(b3)可知, 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M5、M6 外表面形成无孔的外皮层.

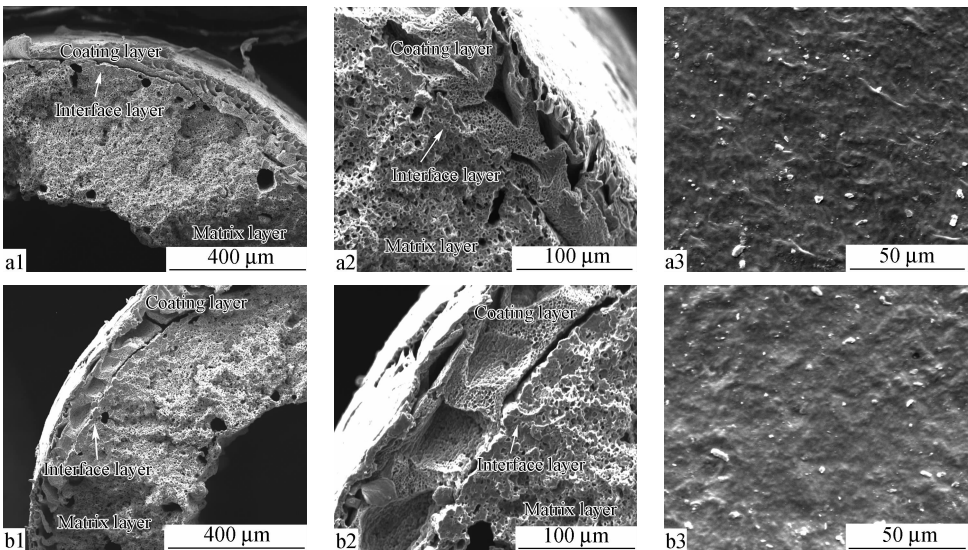


Fig. 7 Morphologies of heterogeneous reinforced PVDF hollow fiber membranes using pre-wetting DMAc aqueous solutions : (a) M5 and (b) M6; 1-cross section, 2-partial enlargement of cross section, 3-outer surface

2.4 界面预湿处理对异质增强型 PVDF 中空纤维膜渗透性能的影响

表 2 为异质增强型 PVDF 中空纤维膜的渗透性能数据. 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M1 的纯水通量和蛋白质过滤通量明显低于 PVC 基膜 M0, 而截留率较高. 这是因为, 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M1 形成了较厚的致密界面层(图 4(a)), 增大了膜自身过滤阻力, 而 M0 是均质膜, 由连通的海绵状孔组成(图 5(a)、5(b)), 膜自身过滤阻力较小, 所以通量较大. 截留率与膜外表面的致密程度有关, M1 较 M0 外表面形成了致密皮层(图 4(c)), 提高了膜截留率. 由此可见, 本文采用预湿的方法对基膜进行预处理, 对改进异质增强型 PVDF 中空纤维膜的渗透性能具有重要作用.

由表 2 还可看出, 异质增强型 PVDF 中空纤维

膜 M2、M3、M4、M5、M6 纯水通量和蛋白质过滤通量较 M1 明显提高. 这是因为, 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M2、M3、M5、M6 形成多孔界面层(图 6(a2)、6(b2), 图 7(a2)、7(b2)), M4 形成较薄的致密界面层, 降低了膜自身过滤阻力, 提高了渗透通量. 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M2、M3、M4 与 M5、M6 相比, 其纯水通量和蛋白质溶液过滤通量较高, 可见, 乙醇及其水溶液的预湿效果优于 DMAc 水溶液的. DMAc 水溶液对基膜表面孔的侵蚀溶解作用, 使 M5、M6 所形成界面层孔的贯通性降低, 增加了膜自身过滤阻力, 降低了膜 M5、M6 渗透通量. 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M3 性能最优, 其纯水通量达到 $154.03\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, 蛋白质溶液过滤通量为 $107.46\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, 截留率为 68.00%.

Table 2 Permeation properties of heterogeneous reinforced PVDF hollow fiber membranes

Membrane ID	Porosity (%)	PWF ^a (L/m ² · h)	PSF ^b (L/m ² · h)	BSA rejection (%)
M0	60.87	160.58	109.11	12.57
M1	59.42	17.76	7.50	62.73
M2	73.07	110.91	82.73	67.20
M3	79.76	154.03	107.46	68.00
M4	62.90	83.89	46.82	58.50
M5	44.14	25.82	14.08	51.35
M6	64.88	30.40	19.20	67.78

^aPWF: pure water flux; ^bPSF: protein solution flux

2.5 力学性能

图 8 为不同乙醇含量预湿溶液对异质增强型 PVDF 中空纤维膜拉伸强度和断裂伸长率的影响.

M7 为溶液相转化法 PVDF 中空纤维膜, 拉伸强度仅为 2.72 MPa. 由图 8 可知, 异质增强型 PVDF 中空纤维膜拉伸强度均高于 M7, 略低于基

膜 M0. 增强型 PVDF 膜的拉伸强度主要取决于基膜, 在复合制膜过程中, 溶剂 DMAc 对基膜的刻蚀作用会降低增强型 PVDF 膜的拉伸强度. 相转化法 PVDF 膜的拉伸强度约为 $1 \sim 3 \text{ MPa}^{[19]}$, 较低的拉伸强度, 影响膜的使用可靠性和使用寿命. 本研究制得的异质增强型 PVDF 中空纤维膜, 其拉伸强度接近 9 MPa , 适用于 MBR 过程. 异质增强型 PVDF 中空纤维膜的断裂伸长率较基膜高, 这是因为, 表面分离层与增强体之间较高的界面结合强度有利于提高增强型中空纤维膜的断裂伸长率^[5]. 图 9 为不同 DMAc 含量预湿溶液对异质增强型 PVDF 中空纤维膜拉伸强度和断裂伸长率的影响. 可见, 增强型 PVDF 膜 M5、M6 的拉伸强度都略低于基膜, 而断裂伸长率则高于基膜.

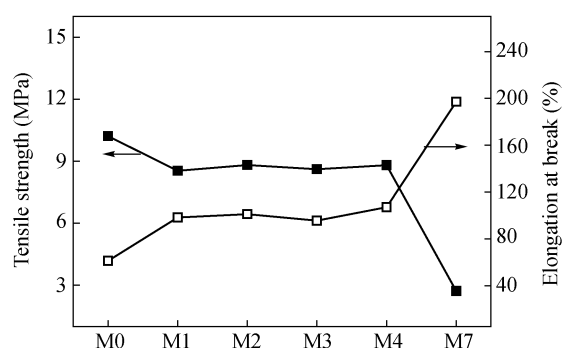


Fig. 8 The mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes (*i. e.*, M0, M1, M2, M3, M4, M7) were immersed in 30% glycerol-water solution before stretch test.

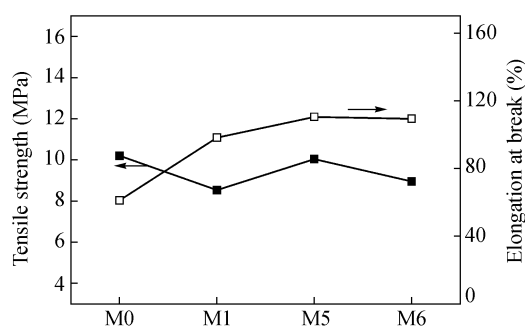


Fig. 9 The mechanical properties of heterogeneous reinforced PVDF hollow fiber membranes using pre-wetting DMAc aqueous solutions

2.6 等速拉伸对异质增强型 PVDF 中空纤维膜界面结合性能影响

通过等速拉伸(增强型中空纤维膜断裂伸长百分数)试验, 测试异质增强型 PVDF 中空纤维膜(未经甘油水溶液浸润)的纯水通量并观察膜的形貌, 分析和讨论异质增强型 PVDF 中空纤维

膜表面分离层与增强体之间的界面结合性能. 图 10 为伸长率对异质增强型 PVDF 中空纤维膜纯水通量的影响. 由图 10 可知, 随着伸长率的增加, M1 与 M3 的纯水通量变化不大, M1 被拉断时(断裂伸长率 61.12%), 其纯水通量变化不大; M3 断裂时, 表面功能层脱落, 界面被破坏, 失去了分离性能, 因此未测试其断裂时的纯水通量. 表明在一定拉伸变形范围内, M1 与 M3 保持了较好的界面结合强度与分离性能.

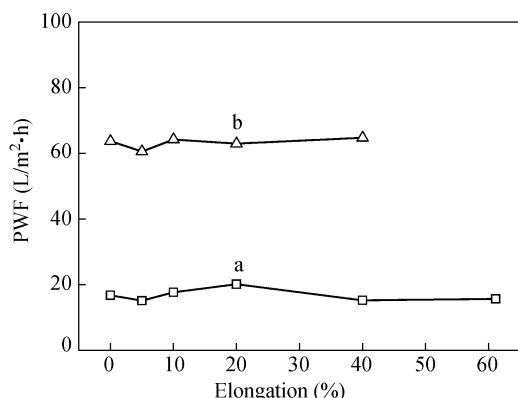


Fig. 10 Effect of the elongation on pure water flux of the heterogeneous reinforced PVDF hollow fiber membranes: (a) M1 and (b) M3

图 11 为等速拉伸后异质增强型 PVDF 中空纤维膜局部横断面和外表面形貌. 图 11 中 (a)、(b) 为异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M1 形貌, (c)、(d) 为异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M3 形貌. 由图可知, 伸长率由 0 增加到 40% 时, M1 与 M3 断面结构并未发生明显变化, 表面分离层与增强体之间界面结合状态良好; 伸长率为 20% 时, M1 外表面并无明显变化, 而 M3 外表面出现微小的褶皱; 伸长率增加到 40% 时, M1 外表面出现细小裂纹, M3 外表面褶皱增多; 随着伸长率的逐渐增加, 直至膜发生断裂, M1 界面结合状态良好, 其外表面出现微小褶皱, 而 M3 外表面出现较大的褶皱, 表面分离层与增强体基膜剥离, 甚至从增强体基膜表面脱落(图 12), 界面结合层被破坏, 丧失分离性能. 由此可知, 异质增强型 PVDF 中空纤维膜 M1 和 M3 沿轴向较小拉伸变形后均可保持较好的界面结合状态, 表明 60 wt% 乙醇预湿对异质增强型 PVDF 中空纤维膜使用性能影响不大.

3 结论

以熔融纺丝法 PVC 中空纤维多孔膜为增强体, PVDF 为表面分离层的成膜聚合物, PVP 为添

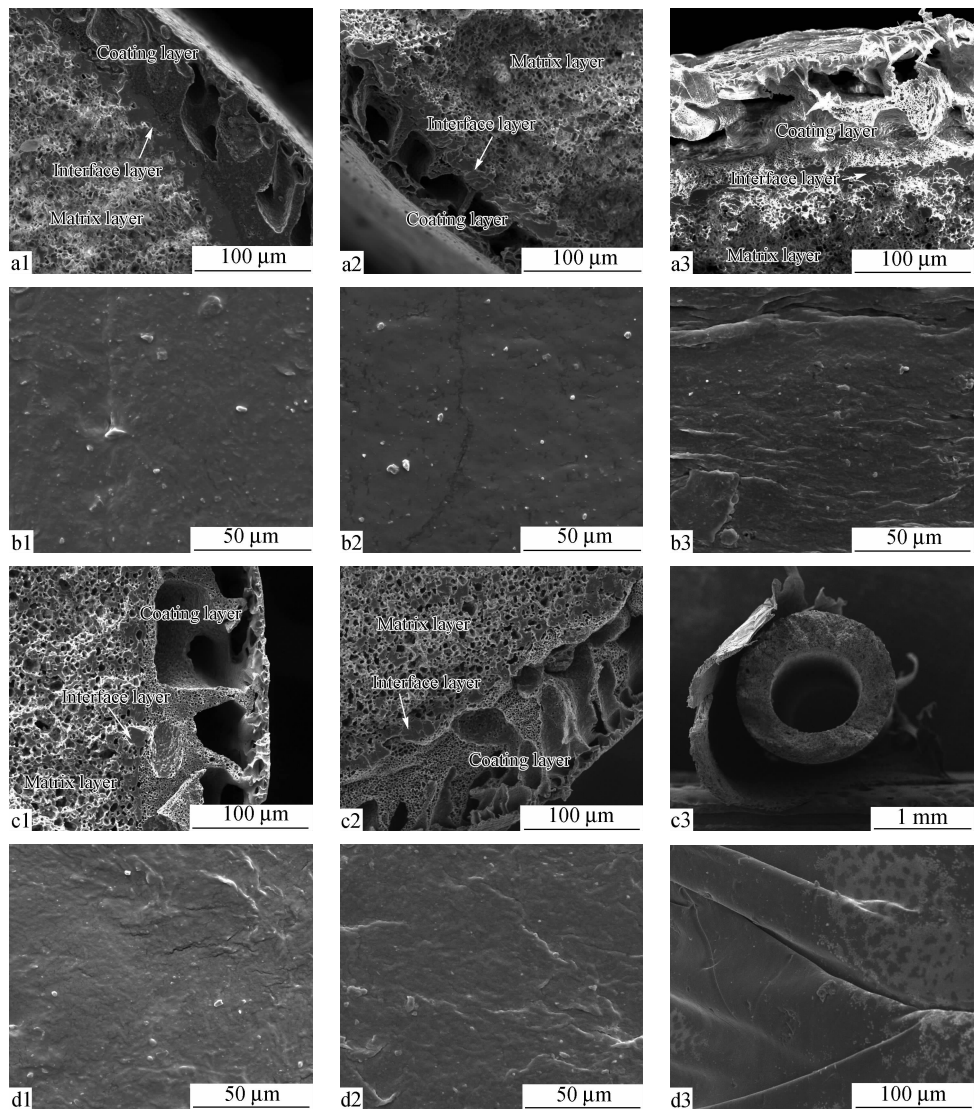


Fig. 11 The cross-sectional and outer surface SEM morphologies of elongated heterogeneous reinforced PVDF hollow fiber membranes : (a1 ~ a2) M1 cross-section at elongation of 20% and 40% , (a3) M1 cross-section at break ; (b1 ~ b2) M1 outer surface at elongation of 20% and 40% , (b3) M1 outer surface at break ; (c1 ~ c2) M3 cross-section at elongation of 20% and 40% , (c3) M3 cross-section at break ; (d1 ~ d2) M3 outer surface at elongation of 20% and 40% , (d3) M3 outer surface at break

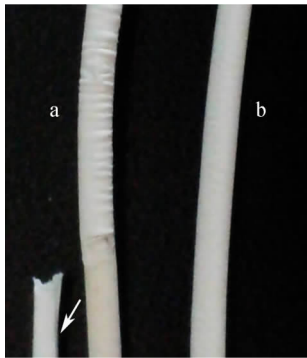


Fig. 12 Photos of the membranes after the tensile strength test: (a) M3 and (b) M1

分析和讨论了界面预湿处理对异质增强型 PVDF 中空纤维膜结构与性能的影响. 结果表明, 未经预湿处理的异质增强型 PVDF 中空纤维膜具有较厚的致密界面层; 分别以 30 wt% 乙醇溶液、60 wt% 乙醇溶液、60 wt% DMAc 溶液和 80 wt% DMAc 溶液为预湿溶液, 对基膜进行预处理, 所得中空纤维膜具有多孔界面层; 以 100 wt% 乙醇溶液为预湿溶液对基膜进行预处理, 所得中空纤维膜具有较薄的致密界面层. 预湿处理可明显改善异质增强型 PVDF 中空纤维膜的渗透性能. 预湿液中乙醇含量为 60 wt% 时, 所得异质增强型 PVDF 中空纤维膜性能最优, 纯水通量达到 $154.03 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$, 拉伸强度为 8.61 MPa .

加剂, DMAc 为溶剂, 配置铸膜液, 采用同心圆牵引-涂覆法制备了异质增强型 PVDF 中空纤维膜,

REFERENCES

- 1 Liu F, Hashim N A, Liu Y, Abed M R M, Li K. J Membr Sci, 2011, 375 (1-2) : 1 ~ 27
- 2 Kang G D, Cao Y M. J Membr Sci, 2014, 463 : 145 ~ 165
- 3 Rajabzadeh S, Cui L, Ohmukai Y, Maruyama T, Matsuyama H. J Membr Sci, 2014, 423 ~ 424 : 189 ~ 194
- 4 Wang K Y, Chung T S, Gryta M. Chem Eng Sci, 2008, 63 (9) : 2587 ~ 2594
- 5 Liu H L, Xiao C F, Huang Q L, Hu X Y. Desalination, 2013, 331 : 35 ~ 45
- 6 Zhang X L, Xiao C F, Hu X Y, Bai Q Q. Appl Surf Sci, 2013, 264 : 801 ~ 810
- 7 Tabatabaei S H, Carreau P J, Ajji A. J Membr Sci, 2008, 325 (2) : 772 ~ 782
- 8 Kim H J, Kim H J, Shul Y G, Han H S. J Power Sources, 2004, 135 (1-2) : 66 ~ 71
- 9 Yu S C, Ma M, Liu J Q, Tao J, Liu M H, Gao C J. J Membr Sci, 2011, 379 (1-2) : 164 ~ 173
- 10 Chen H Z, Xiao Y C, Chung T S. J Membr Sci, 2011, 381 (1-2) : 211 ~ 220
- 11 Kafchinski E R. US patent, 5213689. 1993-05-25
- 12 Liu Jianli (刘建立), Xiao Changfa (肖长发). CN patent, 102068922A. 2011-05-25
- 13 Xiao Changfa (肖长发), Liu Hailiang (刘海亮). CN patent, 103111194A. 2013-05-22
- 14 Eom Y, Kim B C. Polymer, 2014, 55 (10) : 2570 ~ 2577
- 15 Just S, Sievert F, Thommes M, Breitzkreutz J. Eur J Pharm Biopharm, 2013, 85 (3) : 1191 ~ 1199
- 16 Diaz I, Diez E, Camacho J, Leon S, Ovejero G. Fluid Phase Equilib, 2013, 337 : 6 ~ 10
- 17 Brabdrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer Handbook. 4th ed. California: John Wiley & Sons Inc, 1999. 619 ~ 707
- 18 Zuo Danying (左丹英), Xu Weilin (徐卫林), Xu Youyi (徐又一). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (6) : 522 ~ 528
- 19 Xu J, Xu Z L. J Membr Sci, 2002, 208 : 203 ~ 212

Effect of Interface Pre-wetting on Performance of Heterogeneous Reinforced Polyvinylidene Fluoride Hollow Fiber Membranes

Zhi-li Fan, Chang-fa Xiao*, Hai-liang Liu, Xiao-yu Hu, Guo-lan Huan

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Process, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Heterogeneous reinforced (HR) polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes consisting of polyvinyl chloride (PVC) matrix membrane and PVDF coating layer were fabricated via concentric circles coating process. The polyvinyl chloride (PVC) matrix membrane with macroporous structure was prepared by melt-spinning method. While the coating layer was obtained by non-solvent induced phase separation method with PVDF as the polymer matrix, dimethylacetamide (DMAc) as the solvent, and polyvinylpyrrolidone (PVP) as the pore-forming agent. During the coating process, high concentration DMAc of polymer solutions could infiltrate into the surface pore of PVC hollow fiber membranes due to the effect of capillary force. Interface layer was formed between the coating layer and the matrix membrane of the HR PVDF hollow fiber membranes with compact structure. Therefore, pre-wetting solutions were used for the pretreatment of PVC matrix membranes before the coating process. The influences of pre-wetting solutions on structure and performance of HR membranes were investigated. The results showed that the interface layer of HR membranes without pre-wetting solutions was thick and dense. Because of the protection of pre-wetting solutions to surface pores of matrix membrane, the interface layer of HR membranes was thin and porous. The performance of HR membranes with pre-wetting solutions of ethanol and ethanol aqueous solutions were better than that of the DMAc aqueous solutions. The optimal permeability of HR membranes was obtained as the ethanol concentration of pre-wetting solutions reached to 60 wt%. The tensile strength of HR PVDF hollow fiber membrane was nearly 9 MPa. The results also showed that the interface adhesion between reinforcement and separation surface had a good combination in the range of 40% elongation.

Keywords Polyvinylidene fluoride, Heterogeneous Reinforce, Hollow fiber membrane, Pre-wetting, Interface

* Corresponding author: Chang-fa Xiao, E-mail: cfxiao@tjpu.edu.cn