

聚偏氟乙烯/聚二甲基硅氧烷复合纳米纤维膜的 渗透汽化脱盐性能研究

刘秋波^{1,2} 汪 滨^{1,2} 王娇娜^{1,2} 李从举³ 李秀艳^{1*}

(1.北京服装学院材料设计与工程学院,北京 100029;
2.服装材料研究开发与评价北京市重点实验室,北京 100029;
3.北京科技大学能源与环境工程学院,北京 100083)

摘 要 以静电纺丝聚偏氟乙烯(PVDF)纳米纤维膜为多孔支撑层,在其上涂覆聚二甲基硅氧烷(PDMS)为致密分离层,制备了 PVDF/PDMS 复合纳米纤维膜,并对复合膜的渗透汽化脱盐性能进行了研究。在涂覆操作前,使用堵孔剂聚乙二醇处理 PVDF 纳米纤维膜,以降低涂覆过程的孔渗问题,有效提高了复合膜对盐离子的截留能力。通过扫描电子显微镜、热重分析仪和红外光谱仪等手段表征了复合膜的微观形貌、热稳定性和表面官能团形式。结果表明:聚乙二醇浓度为 12%(wt,质量分数,下同)为最佳处理条件。操作温度为 25℃ 时,渗透汽化脱盐通量可达 6.46 L/(m²·h),NaCl 截留率为 98.8%;升温至 75℃,通量可达 19.3L/(m²·h),NaCl 截留率为 95.6%。

关键词 静电纺丝,聚偏氟乙烯,聚二甲基硅氧烷,渗透汽化

Pervaporation of PVDF/PDMS composite nanofiber membrane

Liu Qiubo^{1,2} Wang Bin^{1,2} Wang Jiaona^{1,2} Li Congju³ Li Xiuyan¹

(1.College of Material Science and Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029;2.Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,
Beijing 100029;3.School of Energy and Environmental Engineering,University of Science and
Technology,Beijing 100083)

Abstract Polydimethylsiloxane/polyvinylidene fluoride (PDMS/PVDF) composite nanofibrous membranes were prepared by coating electrospinning PVDF nanofibers with PDMS solution for pervaporation separation of NaCl aqueous solution.Filling the pores of PVDF layer with polyethylene glycol(PEG) before the coating process alleviated the permeability of PDMS and enhanced rejection rate of NaCl by protecting the pores from blocking of PDMS.The morphology and functional groups of membranes were characterized and the results suggested that permeation flux of membranes reached 6.46L/(m²·h) with the rejection of 98.8%,when PEG blocking solution concentration was 12%. With the operating temperature increased to 75℃,the permeation flux of membranes heightened to 19.3L/(m²·h) and the rejection rate of NaCl maintained at 95.6%.

Key words electrospinning,polyvinylidene fluoride(PVDF),polydimethylsiloxane(PDMS),pervaporation

渗透汽化(PV)是一种新型膜分离技术,已广泛用于有机溶剂的脱水,如乙醇-水体系^[1];水中少量有机物的脱除,如水-丁醇体系^[2];有机物混合体系分离,如甲苯-正庚烷体系^[3]等。此外,渗透汽化因具有分离效率高、能耗低、操作简单等优点,与反渗

透海水淡化技术相比,渗透汽化在脱盐领域具有潜在应用优势,成为近年研究的热点之一^[4]。

现阶段的有机类脱盐渗透汽化膜通常采用管状中空纤维改性或在成品膜上涂覆高分子材料来制作,如聚醚酯、聚醚酰胺和聚砜等^[5],而且有孔隙率

基金项目:国家自然科学基金(51503005 和 21274006);北京市科技北京百名领军人才工程(Z161100004916168);北京市百千万人才工程(110403000402);北京市自然科学基金(2182014);北京市优秀人才青年骨干个人项目(2017000020124G089);北京市教育委员会科技计划一般项目(SQKM201710012004);“北京服装学院高水平教师队伍建设专项资金”(BIFTQG201807)

作者简介:刘秋波(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为渗透汽化脱盐。

联系人:李秀艳。

小、传质阻力大等问题^[6],其通量普遍较低。静电纺纳米纤维膜具有孔隙度高的优点,且基于纳米级的纤维直径,所搭建的孔状结构的孔径在纳米到亚微米之间,能够在渗透过程中减小传质阻力^[7]。

聚偏氟乙烯(PVDF)分子中 C—F 键键能很高,使其具有良好的化学稳定性、耐腐蚀性和耐溶剂性。聚二甲基硅氧烷(PDMS)交联后具有三维网状结构,结晶度较小,且化学性质非常稳定,并具有良好的成膜性。但本身机械强度较差,单独成膜易破损^[8]。将其涂覆在静电纺丝 PVDF 纳米纤维膜上,可以结合二者的优点。但由于 PVDF 纳米纤维膜的多孔性特点,在其表面涂覆 PDMS 的过程中,会发生较为严重的孔渗现象^[9]。Vankelcom 等^[10]研究发现,轻微的孔渗可以增强薄膜之间的结合力;但程度过大,则会堵塞支撑层孔道,影响水分子的透过。因此为了控制涂覆过程中孔渗的程度,本研究采用堵孔剂聚乙二醇(PEG)对静电纺丝 PVDF 纳米纤维膜进行预处理,然后再浸涂 PDMS,制得 PVDF/PDMS 复合纳米纤维膜。并考察了 PEG 用量对 PVDF/PDMS 复合膜渗透汽化脱盐性能的影响。此外,还对渗透汽化温度对复合纳米纤维膜脱盐性能的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF),国产;聚二甲基硅氧烷(PDMS,Sylgard184),美国道康宁公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、正己烷,均为分析纯,北京化工厂;聚乙二醇 4000(PEG,分析纯),西陇化工有限公司;去离子水,自制。

扫描电子显微镜(SEM,JEM-7500F 型),日本 JEOL 公司;电导率仪(DS-11A 型),上海康仪仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet Nexus 670 型),日本岛津公司;热重-红外联用分析仪(TG,209 F1 型),德国耐驰公司。

1.2 PVDF/PDMS 复合膜的制备

将 PVDF 溶于 DMF 与丙酮(体积比 6:4)的混合溶剂中,配成 PVDF 溶液($w/v=17\%$,质量/体积)。在纺丝电压 25kV,推进速度 0.4mL/h,接收距离 15cm,滚筒转速 60r/min 的条件下静电纺丝制得 PVDF 纳米纤维膜作为支撑层。

配制质量分数为 4%、8%、12%、16%和 20%的 PEG 水溶液作堵孔剂,将 PVDF 膜放入溶液中室温浸泡 1d,晾干。

用正己烷配制质量分数为 10%的 PDMS 涂覆液,PDMS 溶液 A(含烯烃基团的可交联硅橡胶低聚物)、B(含硅烷基团的硅橡胶低聚物及铂催化剂)两组分按质量比为 10:1称取。在室温下磁力搅拌 4h,使溶液混合均匀。在浸泡过 PEG 的 PVDF 膜表面进行涂覆。首先在涂覆液中浸涂 5min 后取出,晾干。然后真空旋涂 30s,移入 110℃烘箱中固化交联 6h。将交联后的 PVDF/PDMS 复合膜在去离子水中浸泡 1d,以溶去堵孔剂 PEG,洗涤 3 次后晾干,备用。

1.3 PVDF/PDMS 复合膜表征及渗透汽化实验

1.3.1 表征

采用 SEM 对 PVDF/PDMS 复合膜表面及截面进行表征,电压 10kV,电流 10 μ A;通过 FT-IR 表征 PVDF/PDMS 复合膜的化学结构,分辨率 8,扫描范围 500~4000cm⁻¹,扫描次数 64 次,测试方式为衰减全反射(ATR);通过 TG 分析 PVDF/PDMS 复合膜的热稳定性,30~800℃,N₂ 气氛,升温速率 10℃/min。

1.3.2 溶胀率

将一定质量 PVDF/PDMS 复合膜(平均膜厚度 25 μ m)放入烘箱,80℃干燥 24h 后称重,质量记为 m_1 (g),之后放入质量分数为 35%的 NaCl 溶液中浸泡 48h。擦去表面水分,称重,记为 m_2 (g),按式(1)计算 PVDF/PDMS 复合膜的溶胀率 η (%)。

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3 渗透汽化性能

PVDF/PDMS 复合膜采用自制装置(图 1)进行渗透汽化测试。测试条件为:以 5g/L 的 NaCl 溶液作为原料液,PVDF/PDMS 复合膜的有效面积为 16.5cm²,负压 0.099MPa,操作温度分别为 25℃、50℃和 75℃。运行一段时间后,收集渗透物,取样称重并分析。渗透液中 NaCl 浓度采用电导率仪测定。

膜的性能用通量及截留率评价,分别按式(2)和式(3)计算。

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

$$R = \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中, J 为滤膜的渗透通量,L/(m²·h); V 为渗透液的体积,L; A 为滤膜的有效面积,m²; t 为过滤时间,h; R 为截留率,%; c_2 为渗透液的浓度,g/L; c_1 为进料液的浓度,g/L。

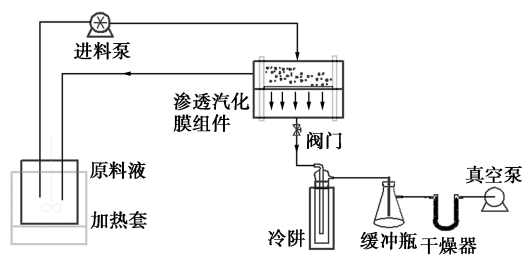


图 1 渗透汽化装置示意图

2 结果与讨论

2.1 PVDF/PDMS 复合膜的表征

图 2 为 PVDF 膜及 PVDF/PDMS 复合膜的 SEM 图。由图可知, PVDF 膜直径在 100~200nm 之间, 孔道交错, 有很好的空间立体结构。由图还可知, 涂覆液在膜表面形成均一完整的皮层。截面图可明显看出复合膜的三层结构。上层 PDMS 层在 PVDF 纳米纤维层中有一定的渗入, 形成一层过渡层, PDMS 没有完全渗入 PVDF 层中。过渡层可以使两层结合得更加紧密, 防止层与层之间分离, 增加了 PVDF/PDMS 复合膜的稳定性。

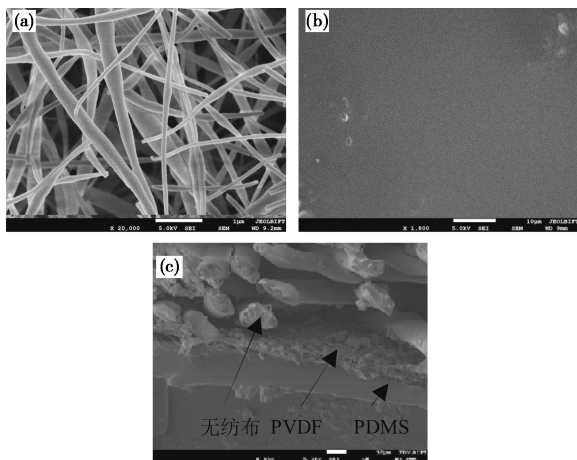


图 2 PVDF 膜(a)与 PVDF/PDMS 复合膜表面(b)及截面(c)的 SEM 图

PDMS 膜、PVDF 膜和 PVDF/PDMS 复合膜的 FT-IR 谱图见图 3。由图可知, 3 种膜在 2962.7cm^{-1} 、 2964.5cm^{-1} 和 2962.4cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动峰^[11]。PDMS 膜和 PVDF/PDMS 复合膜在 1257.5 与 1257.3cm^{-1} 处的峰为 Si—CH 的变角振动, 1009.8 及 1013cm^{-1} 处为 Si—O—Si 键典型的双肩峰^[12], 此为 PDMS 的结构。792.3 和 790.9cm^{-1} 处有一个强的吸收峰, 此为 Si—CH 的伸缩振动。PVDF 膜在 1176.3cm^{-1} 处有 C—F 键的不对称伸缩振动^[13], 此为 PVDF 的结构。因此, 复合膜的化

学结构结合了 PVDF 及 PDMS 膜的化学结构特性, 二者并未发生化学反应, 主要依靠物理作用结合在一起。PEG4000 的最强谱带是 1105.14cm^{-1} 处 C—O 的伸缩振动^[14], 在谱图中并没有观察到, 说明 PEG 已被水洗除去。

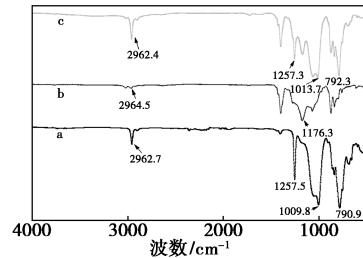


图 3 PDMS 膜(a)、PVDF 膜(b)和 PVDF/PDMS 复合膜(c)的 FT-IR 谱图

为了考察 PVDF/PDMS 复合膜的热稳定性, 进行了 TG 测试, 结果见图 4。由图可知, PVDF/PDMS 复合膜的热失重曲线在 350°C 前与 PDMS 膜类似, 在 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ 之间迅速失重, 失重后类似于 PVDF 膜, 且在高温区的热稳定性与纯膜相比较低。这可能是由于涂覆过程发生孔渗, 使 PVDF/PDMS 复合膜过渡层中部分分子链结构发生变化, 导致稳定性弱于纯膜。但 PVDF/PDMS 复合膜的分解温度远高于渗透汽化实验的操作温度, 因此可保证 PVDF/PDMS 复合膜的稳定使用。

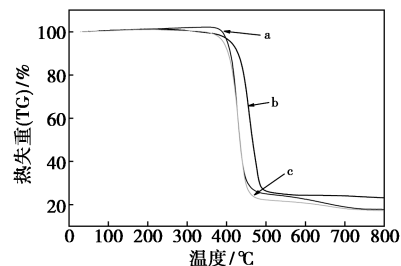


图 4 PDMS 膜(a)、PVDF 膜(b)和 PVDF/PDMS 复合膜(c)的 TG 曲线图

表 1 列出了 PVDF/PDMS 复合膜在质量分数为 35% 的 NaCl 溶液中的溶胀性。由表可知, 随着堵孔剂 PEG4000 浓度的增大, PVDF/PDMS 复合膜的溶胀性变大。这可能是由于增大了 PEG 浓度, 浸泡过程中单位体积有更多的 PEG 分子渗入 PVDF 孔隙中, 使 PVDF 孔隙有所增大, 容纳更多水分子^[15-16]。虽然 PVDF/PDMS 复合膜的溶胀性

表 1 PVDF/PDMS 复合膜在盐水中的溶胀性

PEG 浓度/%	4	8	12	16	20
溶胀度/%	0.57	1.98	4.02	7.96	8.40

增加较明显,但溶胀度还是较小,相比于其他类复合膜最低 11% 的溶胀率^[17]。

2.2 盐溶液渗透汽化性能测试

在 25℃,原料液浓度 5g/L 的条件下,考察 PEG 溶液浓度对复合膜渗透汽化脱盐效果的影响,结果见图 5。在制膜过程中,涂覆前加入堵孔剂,可以填充支撑层的孔道,防止发生严重的孔渗。利用 PEG 易在水中溶解的性质,涂覆后在去离子水中浸泡可溶去 PEG。通过改变堵孔剂的浓度,使孔渗程度不同。由图可知,不同复合膜的截留率均较高,而 12% PEG 处理后的复合膜通量最高,为 6.46 L/(m²·h),截留率高达 98.8%。结合膜的溶胀性实验,PEG 浓度为 12% 时,复合膜的溶胀率是 4%,继续加大 PEG 浓度,溶胀率会有一定程度增大,因此堵孔剂最佳浓度为 12%。

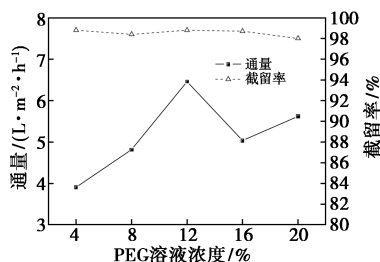


图 5 PEG 溶液浓度对复合膜渗透汽化脱盐效果的影响

经不同浓度 PEG 溶液处理后复合膜的渗透性能与操作时间的关系见图 6。由图可知,不同浓度 PEG 溶液处理后复合膜的截留率都很高,可达到 98% 以上。但操作时间达到 8h 以后,部分复合膜的截留率有所下降。这是由于随着过滤时间的延长,复合膜的孔道被盐所填充,更多的盐离子嵌入复合膜中,扩大了膜的自由体积空间,促进了盐的透过^[18],导致继续过滤,复合膜截留性能下降。不同浓度堵孔剂处理后复合膜的通量随操作时间的增加总体都呈下降趋势,过滤性能有所降低,其中用 12% PEG 处理后复合膜的通量最高,达到 6.46 L/(m²·h)。

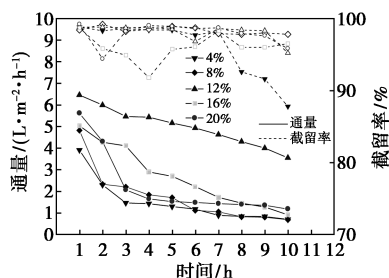


图 6 不同浓度 PEG 溶液处理后复合膜的渗透性能与操作时间的关系图

不同渗透汽化温度下复合膜渗透性能随时间的变化趋势见图 7。由图可知,升温对通量影响很大。从 25℃ 到 50℃ 再到 75℃,通量几乎增加一倍,75℃ 时通量最高,可达到 19.3 L/(m²·h),而截留率仍可保持在 95.6%。这是由于升温后,一方面水分子在渗透侧的蒸汽压增大,而在膜后真空侧变化不大,从而使传质推动力增加。另外,渗透汽化过程遵循溶解-扩散机理,通量与进料温度的关系可用阿伦尼乌斯定律描述^[19]。由于纯水组分的表观活化能高于盐水中的组分。高的活化能对温度变化更加敏感,因此升高温度对水分子渗透更为有利^[20]。另一方面,升温使复合膜高分子链发生移动,增大了平均自由体积,使水分子在膜中的传质速率加快,有利于通量的提高;但同时,复合膜孔道平均自由体积的增大不利于盐的截留,使截留率有所降低^[21]。

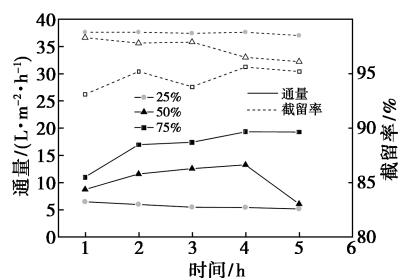


图 7 不同渗透汽化温度下复合膜渗透性能随时间的变化趋势图

3 结论

通过静电纺丝纺制了 PVDF 基膜,然后在不同浓度堵孔剂 PEG 溶液中浸泡预处理,再用 PDMS 进行涂膜、热交联,制得了 PVDF/PDMS 复合膜。结果表明,基膜涂覆之前用 PEG 浸泡,能够控制孔渗程度,解决了涂覆过程孔渗问题。当 PEG 浓度为 12% 时,PVDF/PDMS 复合膜的截留率为 98.8%,通量最高,达到 6.46 L/(m²·h)。随着渗透汽化操作时间的增加,PVDF/PDMS 复合膜的过滤性能有所下降,主要体现在通量下降。升高温度在基本保持截留率(95.6%)的情况下,能明显提高通量,与 25℃ 时相比,通量可提高近一倍。

参考文献

- [1] Chao W C, Huang S Hs, Liaw D J, et al. Novel interfacially-polymerized polyamide thin-film composite membranes: studies on characterization, pervaporation, and positron annihilation spectroscopy[J]. Polymer, 2011, 52(11): 2414-2421.
- [2] Fouad E A, Feng X S. Pervaporative separation of n-butanol

- from dilute aqueous solutions using silicalite-filled poly(dimethyl siloxane) membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 339(1-2): 120-125.
- [3] Ribeiro C P, Freeman B D, Kalika D S, et al. Pervaporative separation of aromatic/aliphatic mixtures with poly(siloxane-co-lmide) and poly(ether-co-lmide) membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(26): 8906-8916.
- [4] Kuznetsov Yu P, Kruchinina E V, Baklagina Yu G, et al. Deep desalination of water by evaporation through polymeric membranes[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, 80(5): 790-798.
- [5] Wang Q Z, Li N, Bolto B, et al. Desalination by pervaporation: a review[J]. *Desalination*, 2016, 387: 46-60.
- [6] 梁斌. 脱盐渗透汽化复合膜的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [7] 梁斌, 曹兵. 复合结构纳米纤维渗透汽化膜的制备及脱盐性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2103, 29(10): 1-5.
- [8] 李珊, 汪朝晖. PDMS/PVDF 优先透有机物渗透汽化复合膜的制备[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(1): 36-39.
- [9] 刘潇, 石川. PDMS/PVDF 渗透汽化膜制备过程中的孔渗透问题研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(4): 193-195.
- [10] Vankelecom I F J, Moermans B, Verschuere G, et al. Intrusion of PDMS top layers in porous supports[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 158(1): 289-297.
- [11] 李博豪. PDMS 渗透汽化膜改性及其渗透汽化性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2016.
- [12] 陈守刚, 尹衍升. SiO_2 掺杂稳定 ZrO_2 界面 $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ 键形成的量子化学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(6): 664-670.
- [13] 甘肇强, 陆新华. 微波 ECR-CVD 法制备 a-C:F:H 膜的红外吸收及其光学带隙[J]. *材料科学与工程*, 2002, 20(2): 162-165.
- [14] 张梅. 聚乙二醇/聚乙烯醇高分子固-固相变材料的合成与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2004.
- [15] 倪澄峰. 高性能中空纤维膜后处理及截留性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
- [16] 戎静, 奚旦立, 李运清. 聚偏氟乙烯/聚氯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯共混多孔中空纤维膜的制备与性能测试[J]. *工业用水与废水*, 2008, 39(5): 65-68.
- [17] Xie Z L, Hoang M, Duong T, et al. Sol-gel derived poly(vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 383(1-2): 96-103.
- [18] Bolanos E Q, Zhou H D, Soundararajan R, et al. Water and solute transport in pervaporation hydrophilic membranes to reclaim contaminated water for microirrigation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 252(1-2): 19-28.
- [19] Polotskaya G A, Pulyalina A Y, Rostovtseva V A, et al. Effect of polystyrene stars with fullerene C_{60} cores on pervaporation properties of poly(phenylene oxide) membrane[J]. *Polymer International*, 2016, 65(4): 407-414.
- [20] Zhang Q Z, Li B B, Li P X, et al. Pervaporation of acetone/water mixture by PDMS-PTFE/PVDF composite Membrane[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(50): 1-16.
- [21] Cho C H, Oh K Y, Kim S K, et al. Pervaporative seawater desalination using NaA zeolite membrane: mechanisms of high water flux and high salt rejection[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 371(1-2): 226-238.

收稿日期: 2017-07-16

(上接第 138 页)

参考文献

- [1] Wang J G, Kang F, Wei B. Progress in materials science[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 74: 51-124.
- [2] 黄廷立, 叶志国, 彭新元, 等. 不同晶型 MnO_2 超级电容器电极材料的电化学特性[J]. *机械工程材料*, 2012, 36(4): 67-70.
- [3] 金莉, 孙东, 张剑荣. 石墨烯/聚 3,4-乙烯二氧噻吩复合物的电化学制备及其在超级电容器中的应用[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(6): 1084-1090.
- [4] 赵雪, 邱平达, 姜海静, 等. 超级电容器电极材料研究最新进展[J]. *电子元件与材料*, 2015, 34(1): 1-8.
- [5] 金晓晓, 钟莲, 万起展, 等. 聚苯胺/改性石墨电极的制备及电容性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(6): 103-106.
- [6] 马延文, 熊传银, 黄雯, 等. 碳化法国梧桐絮制备碳微米管及作为超级电容器电极的研究[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(3): 546-550.
- [7] 于艳艳, 关云锋, 丛野, 等. 碳化硅衍生碳的制备及其超级电容性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(5): 853-859.
- [8] Chen P C, Shen G Z, Shi Y, et al. Preparation and characterization of flexible asymmetric supercapacitors based on transition-metal-oxide nanowire/single-walled carbon nanotube hybrid thin-film electrodes[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4403-4411.
- [9] 苏岳峰, 吴锋. 新型非对称电化学电容器的电极匹配研究[J]. *电化学*, 2004, 10(2): 190-196.
- [10] 吴明霞, 曹小卫, 安仲勋, 等. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{AC}$ 混合超级电容器正负极容量配比研究[J]. *电子元件与材料*, 2011, 30(1): 34-37.
- [11] 孙刚伟. 炭基超级电容器正负极不对称电容行为研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [12] 申来法. 混合型超级电容器关键材料的设计及器件构造[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
- [13] 张宣宣, 冉奋, 范会利, 等. 互通多孔碳/二氧化锰纳米复合材料的原位水热合成及电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(5): 881-890.
- [14] 刘桂静. 基于(氧化)石墨烯/聚吡咯复合材料的非对称电容器[D]. 泉州: 华侨大学, 2014.
- [15] 王建淦. 纳米二氧化锰基复合材料的制备及其电化学特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [16] 王永芳, 左宋林. 含磷活性炭作为双电层电容器电极材料的电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(2): 481-492.

收稿日期: 2017-08-10