

混合添加剂对 PVDF 微孔膜结构和性能的影响

刺玲敏 周 叶 卢彦越* 覃晓练 莫愿斌 廖安平

(广西民族大学化学化工学院, 广西多糖材料与改性重点实验室,
广西高校化学与生物转化过程新技术重点实验室, 南宁 530006)

摘 要 采用浸没沉淀相转化法(NIPS)制备聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜。研究了不同纳米二氧化硅(nSiO_2)用量加入磷酸(H_3PO_4)形成不同配合比的混合添加剂,对 PVDF 微孔膜结构及性能的影响。研究表明, H_3PO_4 和 nSiO_2 可以改善膜的性能。在铸膜液中加入 H_3PO_4 和 nSiO_2 后都获得了较高的孔隙率、平均孔径、纯水通量、膜通量。在 nSiO_2 用量为 0.05% (wt, 质量分数), H_3PO_4 用量为 5% (wt, 质量分数) 条件下,制得的 PVDF 微孔膜的性能相对较好,膜的孔隙率为 63.4%,膜的平均孔径为 0.76 μm ,膜通量为 22 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,纯水通量为 70.6 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

关键词 浸没沉淀相转化法,聚偏氟乙烯,结构,性能

Influence of mixed additive on the structure and property of PVDF microporous membrane

La Lingming Zhou Ye Lu Yanyue Qing Xiaolian Mo Yuanbin Liao Anping

(School of Chemistry and Chemical Engineering of Guangxi University for Nationalities,
Guangxi Key Laboratory for Polysaccharide Materials and their Modification, Key Laboratory of
Chemical and Biological Transformation Process of Guangxi Higher Education Institutes,
Nanning 530006)

Abstract Polyvinylidene fluoride (PVDF) microporous membranes were prepared by immersion precipitation phase inversion (NIPS). The effects of different nano-silica (nSiO_2) content and phosphoric acid (H_3PO_4) additive on the structure and properties of membranes were investigated. The results shown that H_3PO_4 and nSiO_2 can improve the performance of the membrane. High porosity, average pore size, pure water flux, and membrane flux were obtained after adding H_3PO_4 and nSiO_2 to the casting solution. Under the condition that the amount of nSiO_2 was 0.05% (wt, mass fraction) and the amount of H_3PO_4 was 5% (wt, mass fraction), the performance of the membrane was relatively good, and the porosity of the membrane was 63.4%. The average pore diameter was 0.76 μm , the membrane flux was 22 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the pure water flux was 70.6 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

Key words immersion precipitation phase inversion method, polyvinylidene fluoride, structure, property

膜技术作为一种新型分离技术,不仅广泛应用于废水处理、重金属去除等分离领域,也越来越多用于海水淡化等领域。膜分离具有分离效率高、二次污染小和分离过程简单等优点,越来越受到研究者的关注。已投入工业应用的膜分离过程主要有微滤、超滤、纳滤、反渗透和电渗析等。近年来,一些新的膜分离过程也得到了不断的研究和发展,如膜蒸馏、膜萃取和膜生物反应器等^[1]。

膜蒸馏是近年来出现的一种新的膜分离工艺,是一种采用疏水微孔膜以膜两侧蒸汽压力差为传质

驱动力的膜分离过程。在不同温度的水溶液被疏水微孔膜分隔开时,由于膜的疏水性,两侧的水溶液均不能透过膜孔进入另一侧,但由于膜两侧存在一定的温差,热侧水溶液与膜界面的水蒸汽压高于冷侧,水蒸汽就会透过膜孔从热侧进入冷侧而冷凝。膜蒸馏可用于水的蒸馏淡化,去除水溶液中的挥发性物质。该工艺可充分利用工厂废热或太阳能等廉价能源,加上过程易自动化、设备简单,正成为一种有实用意义的分离工艺。但是膜蒸馏技术至今仍未得到工业化应用,主要原因是没有专业膜蒸馏用膜。膜

基金项目:国家自然科学基金(21566007,21466008);广西科学研究与技术开发计划课题(桂科能 1598025-17)

作者简介:刺玲敏(1992-),男,硕士,研究方向为膜材料制备及膜分离技术。

联系人:卢彦越(1974-),男,博士,教授,研究方向为膜材料制备及膜分离技术。

蒸馏使用疏水性微孔膜,在膜材料和制备工艺方面选择有限,同时膜蒸馏在用膜和组件设计方面仍然存在很多不足。

浸没沉淀相转化法(NIPS)是制备疏水微孔膜的方法之一。该方法制膜工艺简单,在制膜过程中可以通过控制各种工艺条件,对膜的结构和性能进行调控,因此逐渐成为制备聚合物微孔膜广泛采用的方法。在制膜过程中影响微孔膜性能的因素有很多,如添加剂的种类及含量、溶剂的种类、凝胶浴的组成以及温度等,许多研究者进行了相关的研究^[2-7]。

本研究采用聚偏氟乙烯(PVDF)为原料,*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,采用浸没沉淀相转化法制备微孔膜。根据不同添加剂的特点,磷酸(H_3PO_4)作为致孔剂,纳米二氧化硅(nSiO_2)作为疏水性添加剂,考察 H_3PO_4 ^[8] 与 nSiO_2 ^[9-15] 在不同用量配合比制得的混合添加剂对 PVDF 微孔膜结构和性能的影响,获得最优制膜工艺,制备疏水性强、膜蒸馏通量高和化学性能稳定的膜蒸馏用膜。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF,FR904),上海三爱富新材料股份有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯),上海大茂试剂有限公司; H_3PO_4 、氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司; nSiO_2 (99.5%,50nm±5nm),上海麦克林生化科技有限公司。

电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型),上海精宏仪器设备有限公司;超声震荡仪(SK2200HP 型),上海科导超声仪器有限公司;SCM 超滤杯(MSC-300 型),上海摩速科学器材有限公司;恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;超级恒温水浴锅(HH-S4 型),金坛市医疗仪器厂;电子天平(AR1530/C 型),豪斯国际贸易有限公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM,EVO18 型),德国卡尔蔡司公司;膜蒸馏设备(平板膜蒸馏 LV-010 型),厦门绿瑜膜科技有限公司。

1.2 膜的制备

称取聚偏氟乙烯粉末,采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)80℃干燥 24h 以上。称取一定量的 nSiO_2 [用量分别为 0%(wt,质量分数,下同)、0.05%、0.10%、0.50%、1.00%]于圆底烧瓶中,加入 DMAc,采用超声震荡仪(SK2200HP 型,上海科导超声仪器有限

公司)超声震荡,使 nSiO_2 均匀分散在溶剂中。将 PVDF 与 H_3PO_4 按照一定配合比加入圆底烧瓶中配制成铸膜液(各材料用量见表 1),密封于圆底烧瓶中,然后采用恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)控制一定的转速进行磁力搅拌,在整个搅拌过程中铸膜液的溶解温度固定在 50℃,待铸膜液完全溶解后冷却至室温,真空脱泡。将脱泡完全的铸膜液在室温下均匀地在玻璃板上刮制成薄层,然后浸入一定温度的超纯水中成膜。将脱离玻璃板的成品膜取出浸入到去离子水 24h 以上,即制得 PVDF 微孔膜。

表 1 铸膜液组成^①

添加剂(nSiO_2) 用量/%	添加剂(H_3PO_4) 用量/%	DMAc 用量/%	PVDF 用量/%
0	5	80.00	15
0.05	5	79.95	15
0.10	5	79.90	15
0.50	5	79.50	15
1.00	5	79.00	15

注:①用量为质量分数。

1.3 样品的测试

1.3.1 膜的孔隙率测定

膜的孔隙率采用干湿重量法进行测定。先裁取一定面积的膜,采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)干燥 2h 至恒重,采用电子天平(AR1530/C 型,豪斯国际贸易有限公司)准确称取其质量。然后将膜浸入装有超纯水的烧杯中,采用超声震荡仪(SK2200HP 型,上海科导超声仪器有限公司)超声震荡 2h,保证膜的空隙中浸满水,取出后用滤纸将沾附在膜表面的水擦干,再次采用电子天平准确称得膜的质量。膜的孔隙率计算公式见式(1)。

$$\epsilon = \frac{(m_n - m_p) \div \rho_n}{Al} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ϵ 为膜的孔隙率,%; m_n 为浸过水的湿膜质量,g; m_p 为干膜的质量,g; A 为膜的面积, cm^2 ; l 为膜的平均厚度,mm。

1.3.2 膜的平均孔径测定

膜的平均孔径采用滤速法测定。称取一定面积的 PVDF 微孔膜,在一定操作压力下测定其对自来水的滤速。PVDF 微孔膜的平均孔径计算^[16],见式(2)。

$$r_f = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon)8\eta l Q}{\epsilon \times P \times A}} \quad (2)$$

式中, r_f 为平均孔径, mm; ϵ 为膜的孔隙率, %; η 为水的黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; l 为膜的平均厚度, mm; A 为膜的面积, cm^2 ; Q 为滤速, cm^3/h ; P 为操作压力, MPa。

1.3.3 纯水通量测定

纯水通量是用来衡量膜分离性能的一个重要参数。采用 SCM 超滤杯(MSC-300 型, 上海摩速科学器材有限公司)测定样品的纯水通量, 在室温及 0.1 MPa 压力条件下, 将超纯水膜压实 30 min, 待流速稳定后, 记录 1 min 内水通过膜的渗透量。膜的纯水通量计算见式(3)。

$$J = V \div (A \times t) \quad (3)$$

式中, J 为膜的纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为水的渗透体积, cm^3 ; t 为测试时间, s; A 为有效膜面积, cm^2 。

1.3.4 膜通量测定

选取制得的 PVDF 膜, 剪取适合大小的膜, 进行直接接触式膜蒸馏(DCMD), 膜蒸馏设备测试流程图见图 1。称量氯化钠药品配置 3% 的氯化钠溶液, 采用膜蒸馏设备(平板膜蒸馏 LV-010 型, 厦门绿珍膜科技有限公司)加热至 60℃。选取条件为热侧 60℃, 冷侧 20℃, 热侧流速为 96 L/h, 冷侧流速为 80 L/h, 每隔 20 min 记录热侧料液桶里氯化钠溶液的质量变化。膜通量计算见式(4)。

$$N = \frac{\Delta m}{At} \quad (4)$$

式中, N 为膜通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; Δm 为平均质量变化, g; A 为膜的有效面积, cm^2 ; t 为时间, s。

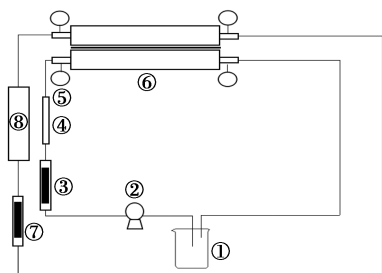


图 1 膜蒸馏设备测试流程图

(①水槽; ②循环泵; ③流量计; ④加热器; ⑤温度计;
⑥膜组件; ⑦流量计; ⑧冷水机)

1.3.5 膜表面和截面的微观结构观察

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, EVO18 型, 德国卡尔蔡司公司)对膜表面和截面的微观结构进行观察, 将微孔膜经过液氮淬冷处理, 并将膜小心折断, 制成光滑的膜断面, 之后将膜断面和膜表面固定在样品台上, 进行喷金处理, 最后将样品台放入扫

描电镜下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 nSiO₂ 用量对膜孔隙率和平均孔径的影响

在 H_3PO_4 用量为 5% 条件下, nSiO_2 用量不同对膜孔隙率和平均孔径的影响见图 2。从图可以看出, 在 H_3PO_4 用量为 5% 条件下, PVDF 微孔膜随着 nSiO_2 用量的增加, 膜的孔隙率呈先增长后减少态势, 膜的平均孔径呈增长态势, 在 nSiO_2 用量为 0.05% 条件下, 膜的孔隙率为 63.4%, 膜的平均孔径为 $0.76 \mu\text{m}$, 研究结果表明, 添加 nSiO_2 不仅使得膜的孔隙率增大, 膜的平均孔径也随之增大, 同时 nSiO_2 的加入使铸膜液黏度增大, 使原有的聚集状态发生变化, 无机相和有机相之间产生过渡相界面, 在膜凝胶固化时, 在无机和有机两相之间产生孔隙, 使膜的孔隙率增加, 随着 nSiO_2 用量的增加, 铸膜液的黏度逐渐增大。铸膜液的黏度大小会影响成膜过程中溶剂与非溶剂之间的相互作用大小, 在 nSiO_2 用量较小条件下, 铸膜液的黏度相对较小, 分相过程中溶剂与非溶剂之间交换速度较快, 使膜的孔隙率增加; 在 nSiO_2 用量较大条件下, 铸膜液黏度较大, 分相过程中溶剂与非溶剂之间的交换速度较慢, 使膜的孔隙率减小。

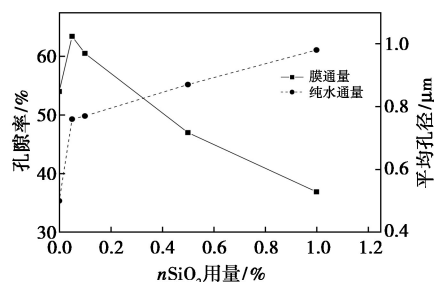


图 2 nSiO_2 用量不同对膜孔隙率和平均孔径的影响

2.2 nSiO₂ 用量对膜纯水通量和膜通量的影响

在 H_3PO_4 用量为 5% 条件下, nSiO_2 用量不同对膜通量和纯水通量的影响见图 3。从图可以看出, 随着 nSiO_2 用量的增加, PVDF 微孔膜的膜通量呈先快速增大后减小的趋势, 纯水通量呈先快速增大后减小的趋势, 在 H_3PO_4 用量为 5%, nSiO_2 用量为 0.05% 条件下, 制得的 PVDF 微孔膜的膜通量为 $22 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 纯水通量为 $70.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 膜的纯水通量和膜通量的变化趋势基本一致。研究结果表明, nSiO_2 的加入使铸膜液黏度增大, 使原有的聚集状态发生变化, 无机相和有机相之间产生过渡相界面, 在膜凝胶固化时, 在无机和有机两相之间产生

孔隙,导致膜的水通量增加。

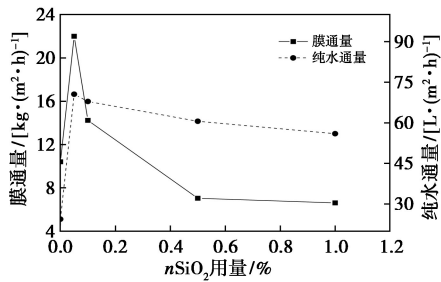


图 3 nSiO₂ 用量不同对膜通量和纯水通量的影响

2.3 膜结构分析

在 H₃PO₄ 用量为 5% 条件下, nSiO₂ 用量不同 PVDF 微孔膜的 FESEM 图见图 4。从图可以看出, PVDF 微孔膜的表面均是由较为均匀疏松的网状结

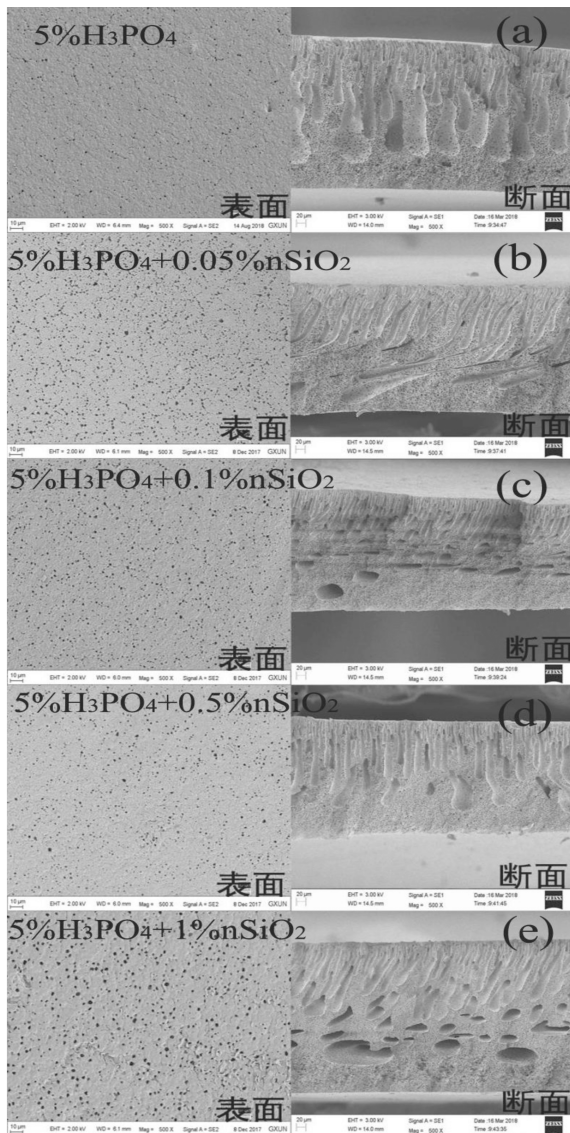


图 4 nSiO₂ 用量不同 PVDF 微孔膜的 FESEM 图
[nSiO₂ 用量: (a) 0%; (b) 0.05%; (c) 0.1%;
(d) 0.50%; (e) 1.00%]

构组成,在 H₃PO₄ 用量为 5% 条件下, nSiO₂ 用量为 0.05% 条件下, PVDF 微孔膜的孔隙率明显比其他用量条件下制得的 PVDF 微孔膜多,在 nSiO₂ 用量较少条件下,铸膜液的黏度相对较小,玻璃板浸入凝固浴时产生瞬时分相,从而形成较高的孔隙率,在铸膜液中 nSiO₂ 用量较多条件下,铸膜液黏度增加,玻璃板浸入凝固浴时产生延迟分相。从图中的断面图可以看出,未添加 nSiO₂ 膜的断面是由 1 层较薄的表面皮层,泪滴状孔和海绵状结构组成的非对称结构;而在 nSiO₂ 的用量为 0.05% 条件下,膜断面是由 1 层较薄的表面皮层,指状孔和海绵状结构组成的非对称结构;在 nSiO₂ 用量为 0.10%、0.50%、1.00% 条件下,膜断面是由 1 层较薄的表面皮层,由泪滴状孔、指状孔和海绵状结构组成的非对称结构。研究结果表明,在 nSiO₂ 用量较低时,凝固浴中的非溶剂与液态膜中的溶剂分相时间短,易于大孔结构的发展,在 nSiO₂ 用量为 0.05% 条件下,指状孔贯穿整个断面,断面的大孔结构使得膜蒸馏过程中传质阻力降低,随着 nSiO₂ 用量的增加,铸膜液黏度增大,产生延迟分相,膜的断面底层逐渐加厚,指状孔和泪滴状孔相间,增加了膜的传质阻力,使得膜通量减小,并且 nSiO₂ 用量的增加有可能导致膜孔的堵塞,使得膜的纯水通量和膜通量减小。

通过膜表面和断面图分析得知,采用 H₃PO₄ 和 nSiO₂ 对 PVDF 膜进行共混改性,膜的结构和性能得到有效改善,混合添加剂对膜的改性比单一添加剂更有效优化膜的结构和性能。

3 结论

采用浸没沉淀相转化法通过添加 H₃PO₄ 和 nSiO₂ 组成的混合添加剂,成功制得 PVDF 微孔膜。通过对膜的孔隙率、平均孔径、膜通量、纯水通量的测定和膜表面、断面微观结构的观察, nSiO₂ 的加入有助于改善膜的性能和孔结构,在 H₃PO₄ 用量为 5%, nSiO₂ 用量为 0.05% 条件下,制得 PVDF 微孔膜的性能达到最佳,膜的孔隙率为 63.4%, 膜的平均孔径为 0.76 μm, 膜通量为 22 kg/(m²·h), 纯水通量为 70.6 L/(m²·h), 相比于单一添加剂,混合添加剂制备的膜性能都得到了很大的提高。

参考文献

- [1] 李小玉,何桂荣,柳滢春,等. 纳米 TiO₂ 改性 PVDF 超滤膜的制备[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(4): 51-55.

(下转第 103 页)