

Al₂O₃ 含量对 PVDF/PVC/Al₂O₃ 共混中空纤维膜的影响*罗肖^{1,2}, 滕双双^{1,2}, 王鹏飞^{1,2}, 洪昱斌³, 丁马太², 何旭敏¹, 蓝伟光^{2,3}

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005;

3. 三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022)

摘要: 以聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氯乙烯(PVC)和纳米氧化铝(Al₂O₃)三元共混, 制备中空纤维膜, 探讨 Al₂O₃ 含量对膜性能的影响。结果表明, 由于适量 Al₂O₃ 的加入, 中空纤维膜膜孔结构明显改善, 大孔减少, 微孔增多; 亲水性明显提高。Al₂O₃ 为最佳含量 3% 时, 水通量和截留率分别达到了 289 L/(h·m²) 和 77.2%。

关键词: PVDF; Al₂O₃; 中空纤维膜

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2012)21-2950-04

1 引言

聚偏氟乙烯(PVDF)膜近年来成为膜分离领域的研究热点, 主要归因于它的优异物理和化学性能。PVDF 耐多种溶剂、油与酸碱的腐蚀, 对气体与液体的渗透性低^[1-3]但 PVDF 膜表面能低, 疏水性极强, 容易吸附油脂、蛋白质等而导致膜孔堵塞, 且难以清洗。通过共混对其进行亲水化改性, 以期显著提高膜通量和抗污染能力, 延长膜的使用寿命, 是目前的主攻方向。

可供共混的材料有 PMMA^[4]、TPU、PVA、PAN^[5]等。因为 PVC 与 PVDF 部分相容, 本文采用 PVC 作为共混材料, 共混后疏水膜性能有明显改善^[6], 但不具亲水性。考虑到 Al₂O₃ 纳米粒子具有较高的比表面积, 因而又引入 Al₂O₃, 期待结合有机和无机的双重优点, 令膜具有亲水性并提高力学性能。

2 实验

2.1 实验材料和器材

PVDF-761, ARKEMA 公司; PVC, 上海氯碱化工; PEG4000(CP), 牛血红蛋白(BR), 国药集团化学试剂有限公司; N,N-二甲基乙酰胺(CP), 韩国三星公司; 丙三醇(CP), 吐温-20(CP), 汕头西陇化工有限公司; Al₂O₃, 德国 Evonik Degussa 公司。

水浴锅, HH-2; 通量测试仪(自制); 拉伸测试仪, 天水 WDS-5; 场发射扫描电子显微镜, LEO 1530; XRD, 荷兰帕纳科仪器公司。

2.2 膜的制备

将 PVDF、PVC、Al₂O₃、添加剂按一定比例与

DMAc 溶剂混合, 恒温搅拌 8h 至完全溶解, 静置脱泡。进行干-湿法纺丝: 以高压氮气将预先放入贮料罐中的铸膜液经由计量器后从喷丝头挤出; 与此同时, 芯液在高位槽压力下通过转子流量计从喷丝头的中心空穴进入中空纤维的空腔, 作为支撑物和内凝固介质。铸膜液离开喷丝头后, 经过喷丝头和凝固浴槽之间的空气间隙, 进入凝固浴, 充分凝固成形后经过导丝、绕丝, 最后收集。所成中空纤维膜在蒸馏水中浸泡 48h, 再用 50% 的甘油水溶液浸泡 24h, 晾干后测定膜的性能。

2.3 共混膜性能测定

2.3.1 晶型测定

将中空纤维膜用剪刀剪碎, 压制成样品后, 进行晶型测试。

2.3.2 通量测试

以自制通量仪测定中空纤维膜水通量于自制通量仪中, 在 0.10mPa 压力下测定一定时间 t 内中空纤维膜试样的渗透液体积 V 。用下式计算膜通量 J (L/(h·m²)):

$$J = \frac{V}{A_m t}$$

其中, V 是 t 时间内渗透液体积(L), A_m 是膜总面积(m²), t 是渗透时间(h)。

2.3.3 截留率测试

测定牛血红蛋白溶液通过膜试样前后的浓度变化。膜截留率的计算公式如下:

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100\%$$

式中, R 为截留率(%); C_F 为原液中牛血红蛋白的浓度(mol/L); C_P 为透过液中牛血红蛋白的浓度(mol/L)。

2.3.4 拉伸测试

样品长度为 4cm, 在室温、拉伸速率为 20mm/min 下, 测定膜的拉伸强度。每个样测试 5 组, 取平均值。

2.3.5 电镜图

膜丝样品用液氮脆断后, 用 LEO 1530 观察膜的内外表面及断面结构。

3 结果与讨论

3.1 晶型分析

从图 1 可以看出, 纯 PVDF 结晶衍射峰在 18.5、

* 基金项目:福建省科技合作计划重点资助项目(2010I0012)

收到初稿日期:2012-04-15

收到修改稿日期:2012-08-28

通讯作者:何旭敏, 蓝伟光

作者简介:罗肖 (1988-), 男, 河南周口人, 在读硕士, 师承蓝伟光教授, 从事膜材料研究。

20.1 和 26.7°; 在 PVDF/PVC 中, PVDF 的衍射峰减弱; 在 PVDF/PVC/Al₂O₃ 中, Al₂O₃ 在 45.7、67.2° 处的衍射峰消失, 而 PVDF 只有在 26.7° 处的衍射峰减弱, 其它峰并没有太大变化, 可见, PVDF 仍然保持其大部分结晶性。结晶高分子的耐热性主要由晶相提供, 非晶相提供柔顺性。三元共混之后, PVDF 的晶型并没有受到太大影响, 所以可以保持其耐热性和柔顺性^[7]。

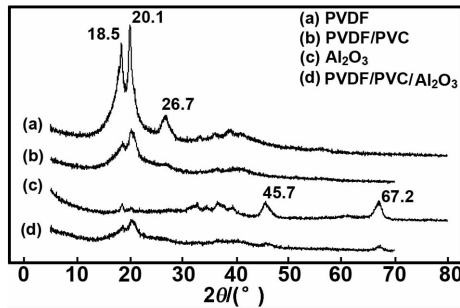


图 1 (PVDF)、(PVDF/PVC)、(Al₂O₃) 和 (PVDF/PVC/Al₂O₃) 的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of (PVDF), (PVDF/PVC), (Al₂O₃) and (PVDF/PVC/Al₂O₃)

3.2 通量分析

从图 2 可以看出, 水通量是随着 Al₂O₃ 含量的增加而变大的; Al₂O₃ 含量为 4% 时通量较佳, 达到 301L/(h·m²)。Al₂O₃ 含量继续增加, 水通量开始下降。虽然 Al₂O₃ 含量的增加, 膜的亲水性增强, 有利于水通量的增加; 但与此同时, 纺丝液的粘度也在增大, 当 Al₂O₃ 增加到一定程度时, 由于成膜过程中非溶剂的扩散速度被大大减弱, 致浓度梯度减小到足以阻碍大孔的形成和发展, 就会导致通量下降。

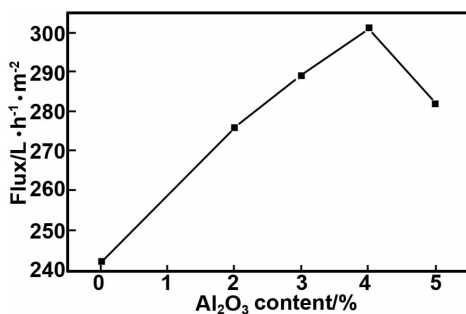


图 2 Al₂O₃ 含量对中空纤维膜水通量的影响

Fig 2 Effect of Al₂O₃ content on flux of hollow fiber membrane

3.3 截留率分析

从图 3 可以看出, Al₂O₃ 含量为 0 增加到 3%, 截留率由 44.1% 增加到 77.2%。但 Al₂O₃ 含量增加到 4% 时, 截留率开始下降。在 Al₂O₃ 含量为 5% 时, 虽又呈现略微上升趋势, 但仍比 3% 时的 77.2% 要小。这还是因为随着 Al₂O₃ 含量的增加, 铸膜液体系粘度增大的缘故, 此时成膜速度减慢, 相分离延迟, 非溶剂的扩散速度被大大减弱, 阻碍了指状孔的形成和发展, 所以对牛血清白蛋白截留率逐渐提高。但 Al₂O₃ 含

量增长到 4% 时, 会因 Al₂O₃ 的析出而使膜中重新出现较大空穴, 较大的纳米颗粒会占据更大的空间, 从而使截留率下降; 至于 Al₂O₃ 含量为 5% 时, 截留率略有回升, 是因为纳米粒子团聚到一定程度时颗粒进一步增大, 且数目较多, 适度延长了蛋白分子通过时的路径。

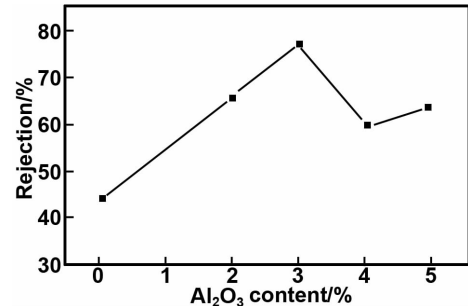


图 3 Al₂O₃ 含量对中空纤维膜截留率的影响

Fig 3 Effect of Al₂O₃ content on rejection of hollow fiber membrane

3.4 拉伸强度分析

从图 4 可以看出, 膜丝中含有氧化铝, 膜丝力学性能得以提高。Al₂O₃ 含量为 3%, 力学性能最佳。正好, 此时的截留率也最佳。

Al₂O₃ 含量由 0 逐步增加至 3% 时, 中空纤维膜的断裂强度随之增大; Al₂O₃ 含量为 3% 时, 膜的断裂强度最好; 在含量为 4% 时断裂强度下降, 5% 时又有所回升。这是因为 Al₂O₃ 有补强效果, 可提升力学性能。断裂伸长率随 Al₂O₃ 含量的增加先增后减, 说明 Al₂O₃ 有一定的增韧效果, Al₂O₃ 含量 2% 时达到最大, 为 140%。

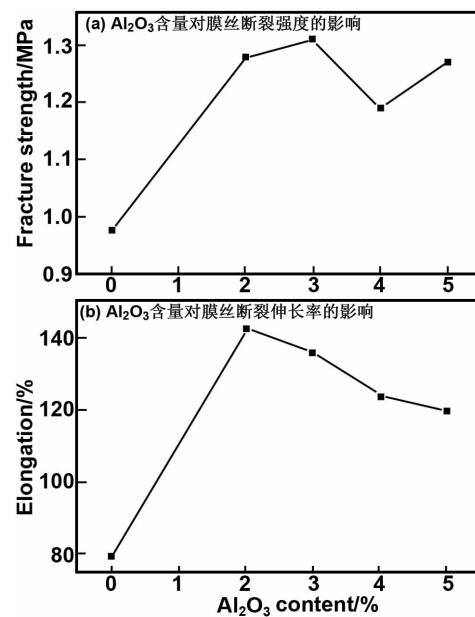


图 4 不同 Al₂O₃ 含量膜的膜断裂强度及断裂伸长率
Fig 4 Effect of Al₂O₃ content on fracture strength and breaking elongation of membrane

Al₂O₃ 粒子表面和 PVDF 大分子链之间存在着较强的吸附作用, 还有部分 Al₂O₃ 颗粒是散布在高分子链的间隙之中, 链的流动性仍然很高。当 Al₂O₃ 含量

不很高时,有机大分子网络的空间位阻效应能够有效地阻碍 Al_2O_3 粒子间的团聚, Al_2O_3 的均匀分散有利于膜的韧性和延展性。纳米颗粒对于聚合物的补强效果,主要是其起到应力分散作用的缘故^[8]。

3.5 膜结构

中空纤维的成膜过程是一个双扩散过程,即水由

外部扩散到膜内,溶剂和添加剂从膜内扩散出来。其交换速率对于膜孔的结构起着一定的作用^[9]。一般认为,快速成膜条件下,液-液双扩散速度很快,有利于指状孔的生成;反之,则有利于海绵状结构的形成。

图5为不同 Al_2O_3 含量中空纤维膜的断面、外表面及内表面 SEM 图。

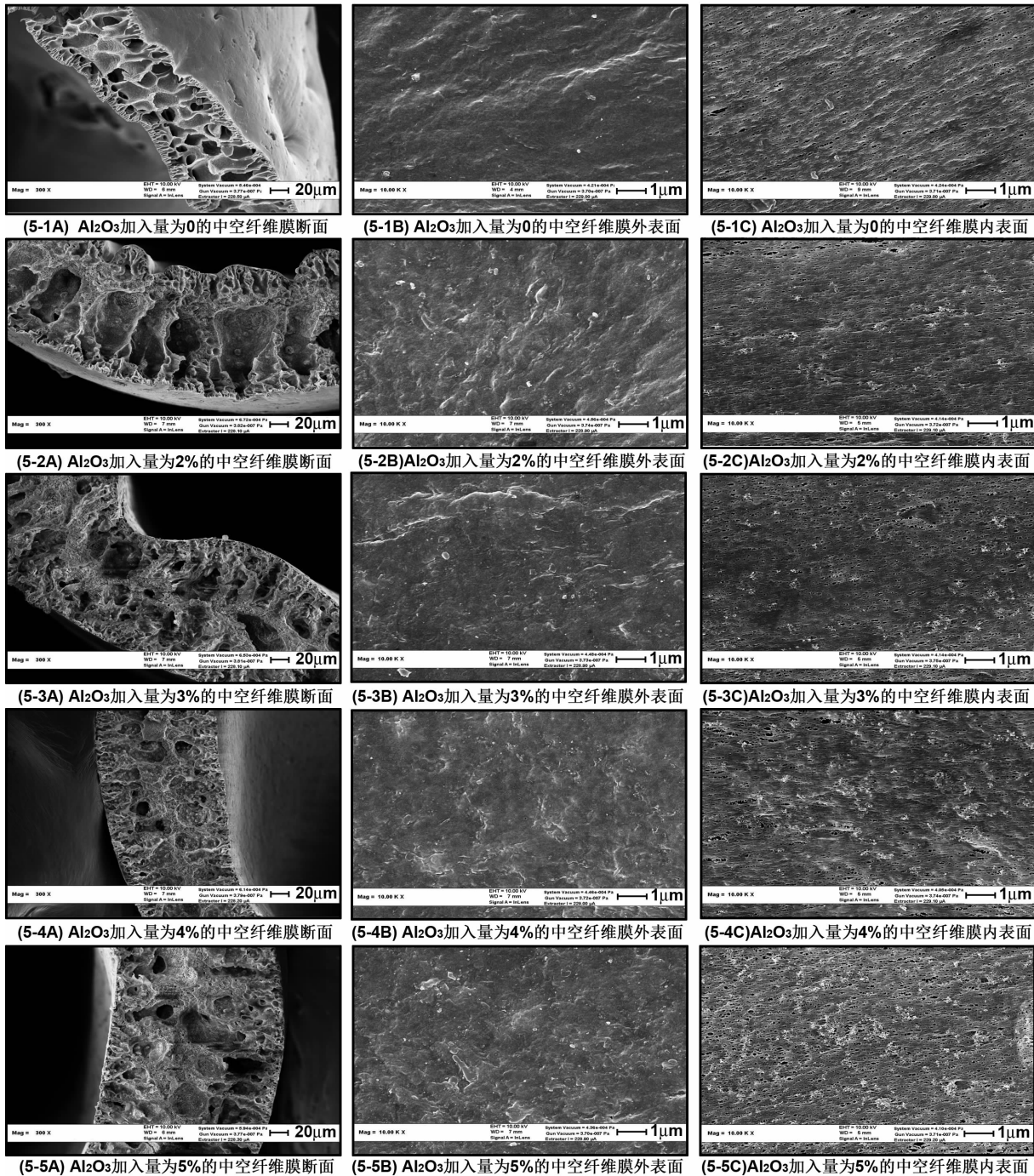


图5 不同 Al_2O_3 含量中空纤维膜的断面、外表面及内表面 SEM 图

Fig 5 Section, outer surface and inner surface SEM photographs of different Al_2O_3 content

从断面 SEM 图 5(5-1A)~(5-5A)可以看出, PVDF/PVC 和 PVDF/PVC/ Al_2O_3 复合膜均有较为致密的表皮层,皮下也都有指状孔和海绵层;但是后者的指状孔明显减少。加入 Al_2O_3 之后,因为铸膜液体系粘度增大,成膜速度减慢,相分离延迟,非溶剂的扩散速度大大减弱,阻碍了指数孔的形成和发展^[10]。还

因为 Al_2O_3 嵌入到聚合物中时,也起到填充孔道的作用,既使得杂化膜孔径减小,还提高了微孔孔隙率^[11]。

从外表面 SEM 图 5(5-1B)~(5-5B)可以看出, Al_2O_3 含量为 0~3% 时,均未发现外表面孔; Al_2O_3 含量为 4% 时,有微孔出现,且比 Al_2O_3 含量为 5% 时多。因为, Al_2O_3 含量为 4% 时, Al_2O_3 的部分团聚致使所

生成的孔大小分布均不同,大孔占据的空间较大,在表面则形成了纳米级微孔,这也是其通量增大的原因之一。 Al_2O_3 含量为 5% 时,团聚的现象更为明显,形成较大的团聚颗粒,致使所生成的孔数量少,但孔径更大。

从内表面 SEM 图 5(5-1C)~(5-5C) 可以看出, Al_2O_3 含量为 3% 时,有较多的密集小孔,此时,截留率最大; Al_2O_3 含量为 4% 时,颗粒团聚导致大孔的生成,并使小孔相互贯穿; Al_2O_3 含量为 5% 时,团聚颗粒增大,在一定程度上对指状孔起着堵塞作用,截留率比 4% 时反而有所提高。

4 结 论

PVDF 杂化膜越来越受到研究者的青睐。PVDF/PVC 共混,可以融合两者的优异性能;引入无机填料,又赋予其亲水性,改善其机械性能。

(1) 适量添加。纳米 Al_2O_3 , 对于 PVDF 的结晶性能没有太大影响,从而 PVDF 结晶部分的耐热性及非晶部分的柔韧性仍然得以保留。

(2) 适量添加纳米 Al_2O_3 , 可改善膜的截留率和力学性能; Al_2O_3 为最佳含量 3% 时,截留率为 77.2%,水通量为 $289\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 。

参考文献:

- [1] 杜启云. 聚偏氟乙烯中空纤维膜的研制和应用[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 80-85.
 [2] 张 炯, 吴君毅, 粟小理. 聚偏氟乙烯膜性能影响因素探讨[J]. 有机氟工业, 2006, 3: 21-23.

- [3] 吕晓龙, 胡保安, 马世虎, 等. 聚偏氟乙烯中空纤维膜有机污染的化学清洗研究[J]. 天津工业大学学报, 2004, 6: 16-19.
 [4] Ma W Z, Zhang J, Wang X L, et al. Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of PVDF/PMMA blend prepared in semi-dilute solutions [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 8377-8388.
 [5] Zhang Xuliang, Xiao Changfa, Aa Shulin, et al. Study on PVDF/PAN blend membrane and its pH-sensitive behavior after hydrolyzed[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(8): 1367-1370.
 [6] 高春梅, 奚旦立, 梁新华, 等. 聚偏氟乙烯/聚氯乙烯共混中空纤维膜的研制[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(6): 5-11.
 [7] Rahimpour A, Madaeni S S, Zereshki S. Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting [J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 7455 - 7461.
 [8] 刘耀芳, 马春燕, 奚旦立. 无机添加剂对 PVDF/PMMA/TPU 中空纤维共混膜结构与性能的影响[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(3): 73-76.
 [9] 高春梅, 孟彦宾, 奚旦立. 凝胶条件对 PVDF/PVC 中空纤维膜性能及结构的影响[J]. 膜科学与技术, 2009, 28(2): 38-43.
 [10] 闫 勇, 赵长伟, 栾兆坤. TiO_2 纳米粒子对 PVDF 超滤膜的结构与性能影响研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(8): 35-39.
 [11] 李香莉, 肖凯军, 郭祀远. PVDF/ Al_2O_3 杂化膜的制备与性能表征[J]. 华南理工大学学报, 2010, 38(7): 112-116.

Effects of Al_2O_3 content on PVDF/PVC/ Al_2O_3 blend hollow fiber membrane

LUO Xiao^{1,2}, TENG Shuang-shuang^{1,2}, WANG Peng-fei^{1,2}, HONG Yu-bin³,
 DING Ma-tai², HE Xu-min¹, LAN Wei-guang^{2,3}

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
 2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
 3. Santar Membrane Technology (Xiamen) Co., LTD, Xiamen 361022, China)

Abstract: The hollow fiber membrane was prepared by blending polyvinylidene fluoride (PVDF), polyvinyl chloride (PVC) and nano- Al_2O_3 . The effects of Al_2O_3 content on the performances of PVDF/PVC/ Al_2O_3 blend hollow fiber membrane were investigated. The results demonstrated that pore structure and hydrophilicity of the blend membrane were improved significantly after adding suitable content of Al_2O_3 . In addition, the amount of macropore decreased and that of micropore increased after adding suitable content of Al_2O_3 . When Al_2O_3 content was 3wt%, the water flux of the blend membrane could reach $289\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ and the rejection of bovine serum albumin (BSA) was 77.2%, respectively.

Key words: PVDF; Al_2O_3 ; hollow fiber membrane