

纳米氧化物粒子对 PVDF 中空纤维膜结构与性能的影响

李健生, 王连军*, 梁祎, 王慧雅, 孙秀云, 刘晓东

(南京理工大学环境科学与工程系, 南京 210094)

摘要:采用相转化法制备纳米氧化物/聚偏氟乙烯复合中空纤维膜, 讨论了纳米氧化钛和氧化铝粒子对 PVDF 膜结构和性能的影响. 应用牛血清白蛋白截留实验、扫描电子显微镜、傅立叶红外光谱分别对不同膜的分离性能、微观结构和晶相组成进行了分析. 结果表明, 复合膜的性能与纯 PVDF 膜相比有显著地改善, 其中纯 PVDF 膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 和 TiO_2/PVDF 复合膜对牛血清白蛋白的截留率分别为 3.27%、67.20% 和 86.67%, 复合膜的水通量则较纯 PVDF 膜分别提高 2.3 倍和 2.6 倍. 氮气吸附实验测定的孔径分布进一步表明复合膜的孔径分布变窄, 孔径变小.

关键词:氧化钛; 氧化铝; 聚偏氟乙烯; 复合中空纤维膜; 结构

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0126-04

Effects of Nanoscale Oxide Particles on Structure and Property of PVDF Hollow Fiber Membrane

LI Jian-sheng, WANG Lian-jun, LIANG Yi, WANG Hui-ya, SUN Xiu-yun, LIU Xiao-dong

(Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The preparation of nanoscale oxide/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite hollow fiber membrane by phase transition process was introduced. The effects of nanoscale titania and alumina particles on structure and property of composite hollow fiber membrane were investigated. The separation property, microstructure and crystalline phase of composite membranes were characterized by bovine serum albumin (BSA) rejection experiment, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), respectively. The results show that the properties of composite membrane are improved greatly compared to the pure PVDF membranes. The BSA rejection ratios of pure PVDF, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ and TiO_2/PVDF membranes were 3.27%, 67.20% and 86.67%, respectively. The pure water fluxes of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ and TiO_2/PVDF membranes were 2.3 and 2.6 times higher than that of pure PVDF membranes. Moreover, the pore size and its distribution of composite membrane characterized by nitrogen isothermal absorption measurement are smaller and narrower than pure PVDF membranes.

Key words: titania; alumina; polyvinylidene fluoride; composite hollow fiber membrane; structure and property

聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 是一种新型氟碳热塑性塑料, 有极好的耐候性和化学稳定性. 自 20 世纪 80 年代中期美国 Millipore 公司首先用该聚合物开发出 Durapore 型微孔膜后^[1], 目前已经实现了平板、管式和中空纤维等各种形式膜组件的商业化生产, 并广泛应用于膜蒸馏、气体净化、有机溶剂精制等非水体系^[2,3]. 随着 PVDF 膜应用领域的不断拓宽, 当应用的场合不同时, 对其性能也提出了不同的要求. 通过改善聚偏氟乙烯膜的亲水性, 从而提高膜的抗污染性在 PVDF 分离膜改性以提高膜性能的研究中处于重要的地位. 聚偏氟乙烯膜亲水化改性研究较常用的方法有: 表面改性^[4]、共混改性^[5]和化学改性^[6]等. 近年来, 在疏水性聚合物体系中引入少量亲水性无机氧化物粒子的改性方法引起人们的广泛兴趣, 该法可以将无机材料的耐热、化学稳定性与聚合物的柔韧性和低成本相结合, 而使所得膜的孔性能、耐污染性能得到显著地提高^[7,8]. 但目前, 国内外采用该技术进行改性研

究的体系主要集中在聚砜^[7-9]、聚乙烯醇^[10]体系, 对聚偏氟乙烯体系的研究还鲜见报道. 本文在前期研究的基础上, 进一步报道在聚偏氟乙烯制膜液中添加亲水性纳米氧化物粒子对所制 PVDF 中空纤维膜结构与性能的影响.

1 材料与方法

1.1 试剂

聚偏氟乙烯: 上海三爱富新材料股份有限公司.
N,N'-二甲基甲酰胺: 上海联试化工试剂有限公司.
聚乙二醇: 分子量 6 000, 日本进口分装.
纳米氧化钛: 浙江舟山明日纳米材料有限公司, 平均粒径 27 nm, 锐钛矿.

收稿日期: 2004-05-28; 修订日期: 2004-07-25

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20020288015); 江苏省环保科技项目 (2002005)

作者简介: 李健生 (1969 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为分离膜的制备与应用.

* 通讯联系人

纳米氧化铝:浙江舟山明日纳米材料有限公司,平均粒径 30 nm,γ相。

牛血清白蛋白:分子量 67 000,中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 中空纤维膜的制备

纯 PVDF 和 TiO₂/PVDF 中空纤维膜的制备按照文献[11]的方法进行。将所制得的纯 PVDF 中空纤维膜记为样品 A, TiO₂/PVDF 中空纤维膜记为样品 B。Al₂O₃/PVDF 的制备方法:将 60 g γ-Al₂O₃ 添加到 1 500 mL 二甲基甲酰胺(DMF)中,加入适量的聚乙二醇和添加剂,经超声波分散,加入一定量的 PVDF 溶解后得到铸膜液,采用与样品 A、B 相同的纺丝和后处理条件制备 Al₂O₃/PVDF 中空纤维膜,记为样品 C。将所得的 3 种中空纤维分别制成膜组件,进行膜性能测试。

1.3 分析测试

采用紫外-可见分光光度计(美国 VARIAN 公司,型号 CARY 100)对氧化物/PVDF 复合中空纤维膜和纯 PVDF 膜进行牛血清白蛋白截留率的测定;用扫描电子显微镜(日本电子公司,型号 JSM-6300)对不同膜的微观结构进行表征;用加拿大波曼公司生产的型号为 MBI 54S 傅立叶红外光谱仪(FT-IR)进行结构分析;用材料试验机(日本日本岛津公司,型号 AGS-10KN)测定样品的拉伸强度;用等温氮气吸附仪(美国 Coulter 公司,型号

SA3100)对膜的孔径及其分布进行分析;利用泡压法测定膜的最大孔径。

2 结果与讨论

2.1 纳米氧化物粒子对膜性能的影响

表 1 为纯 PVDF 膜、Al₂O₃/PVDF 和 TiO₂/PVDF 复合膜的性能指标。可以看出,在中空纤维铸膜液体系中引入氧化物粒子后对所制备膜的性能有显著影响。加入氧化物粒子得到的复合膜,分离性能显著提高的同时力学性能也有一定程度的提高。复合膜和纯 PVDF 膜相比,对牛血清白蛋白的截留率从 3.27%提高到 86.67%和 67.20%,水通量则分别提高 2.6 和 2.3 倍,值得注意的是复合膜水通量的提高是在孔径和孔隙率都有较大幅度的下降的情况下实现的。这可能是因为采用干湿法纺丝工艺制备中空纤维膜时,微孔的形成归因于铸膜液中的溶剂和凝胶浴中的水进行交换时产生的应力,而氧化物粒子的加入会有助于应力的消除,从而避免了大孔和缺陷的产生,因而表现为最大孔径减小,孔隙率下降,进而使复合膜对 BSA 的截留率提高,改善了中空纤维的断裂引力;同时将氧化物粒子引入到 PVDF 体系中,由于氧化物粒子表面富含羟基,会改变中空纤维膜的亲水性能,因而复合膜表现为力学性能和水通量的显著改善。2 种复合膜之间的性能差异则可能与氧化物粒子在 PVDF 中的分散状态有关。

表 1 纯 PVDF 膜、Al₂O₃/PVDF 和 TiO₂/PVDF 复合膜的性能

Table 1 Performances of pure PVDF, TiO₂/PVDF and Al₂O₃/PVDF membranes

样品	最大孔径/μm	孔隙率/%	纯水通量 ¹⁾ /L·(m ² ·h) ⁻¹	BSA 截留率/%	断裂强度/MPa
A	0.64	63.2	9.0	3.27	3.35
B	0.33	49.7	32.2	86.67	4.70
C	0.25	44.0	29.5	67.20	3.58

1) 纯水通量是在 0.1 MPa 的条件下测试

2.2 氧化物粒子对微观形貌的影响

图 1~3 分别为纯 PVDF 膜、TiO₂/PVDF 和 Al₂O₃/PVDF 复合膜的扫描电镜照片。可见所制备的复合膜具有典型的非对称结构特征:纤维的外侧为指状孔结构,指状孔的长度约为壁厚的一半,纤维的内侧则为网络状结构,这与在相同的纺丝和后处理条件下制备的纯 PVDF 中空纤维膜的断面结构十分类似。在用干湿法纺丝过程中,当铸膜液接触到凝胶浴时,凝胶浴与初生态膜间发生溶剂、非溶剂的逆向传质,使初生态膜非溶剂浓度增加,溶剂浓度降低,发生分相。在氧化物/PVDF 复合膜制备过程中兼具分散剂和制孔剂作用的水溶性聚乙二醇,富集在聚合物稀相中,聚合物稀相经洗脱后造成纤维外

侧指状孔结构。

复合膜断面网络状结构与纯 PVDF 的有较明显的区别[图 1~3(c)],复合膜的网络结构相对更加致密。这可能是由于纳米氧化物粒子的存在提高了铸膜液中的溶剂和凝胶浴中非溶剂的传质阻力,在一定程度上阻碍了传质速度,在铸膜液进入凝胶浴中发生相分离形成微孔的过程中,有助于内应力的消除,最终导致复合膜中形成了较为致密的网络结构。

2.3 红外光谱分析

图 4 为纯 PVDF 膜、Al₂O₃/PVDF 和 TiO₂/PVDF 复合膜的红外光谱。在纯 PVDF 膜的 FTIR 谱图中,1 404 cm⁻¹ 附近处的吸收峰是 PVDF 中与

CF₂ 相连的变形振动吸收峰;1 180cm⁻¹处是 PVDF 树脂中 CF₂ 的伸缩振动吸收峰;纯 PVDF 膜呈现出半结晶性的相态,由非晶态、α 相和 β 相组成,其中

880cm⁻¹、840 cm⁻¹是无定形相的特征吸收峰,763 cm⁻¹、613 cm⁻¹处的尖锐吸收峰是 α 相的振动吸收峰,1 280 cm⁻¹则对应于 β 相的振动吸收峰^[12]。

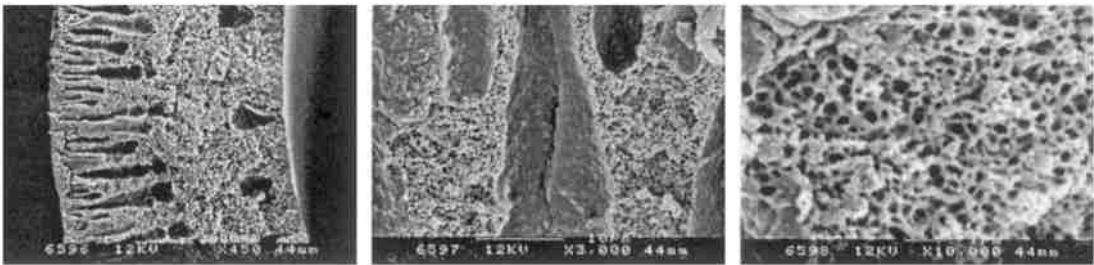


图 1 纯 PVDF 膜的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photographs of PVDF hollow fiber membrane

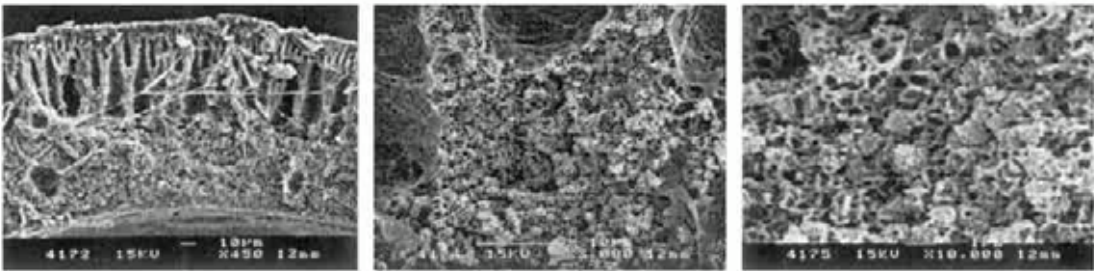


图 2 TiO₂/PVDF 复合膜的扫描电镜照片

Fig.2 SEM photographs of TiO₂/PVDF composite hollow fiber membrane

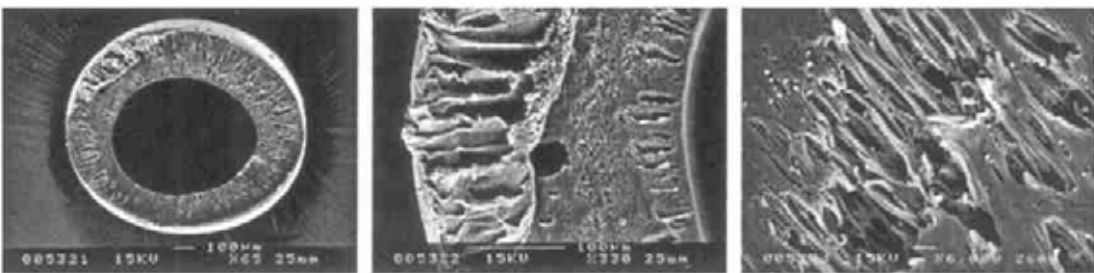


图 3 Al₂O₃/PVDF 复合膜的扫描电镜照片

Fig.3 SEM photographs of Al₂O₃/PVDF composite hollow fiber membrane

氧化物粒子的加入对 PVDF 膜的结构有一定的影响,无机粒子的加入使 PVDF 膜的 α 相的特征峰显著减弱.在 Al₂O₃/PVDF 膜的红外谱图中除了在 588cm⁻¹和 640cm⁻¹处出现氧化铝的特征峰外,763 cm⁻¹、613 cm⁻¹处 α 相的振动吸收峰完全消失,而 1280 cm⁻¹处 β 相的振动吸收峰略有增强.在 TiO₂/PVDF 复合膜的红外谱图中,609cm⁻¹附近出现了 Ti-O-Ti 的对称伸缩振动吸收峰^[13],与 Al₂O₃/PVDF 膜的红外谱类似,α 相 PVDF 的振动吸收峰完全消失,而 β 相的振动吸收峰有所增强.这是由于

加入氧化物粒子后的铸膜液在成型过程中,虽然保持了与纯 PVDF 相同的挤出速度和卷绕速度,但粒子的存在引起了初生态纤维内部的应力变化,而应力是导致 PVDF 在晶相变化的主要因素^[14]。

2.4 氧化物粒子对孔径分布的影响

图 5 为采用氮气吸附法测定的纯 PVDF 膜、Al₂O₃/PVDF 和 TiO₂/PVDF 复合膜的孔径分布.可见,与纯 PVDF 膜的孔径分布相比,复合膜的孔径分布更窄,较小孔径所占比例有所提高,整体而言,孔径分布向小孔径方向移动. TiO₂/PVDF 复合膜的

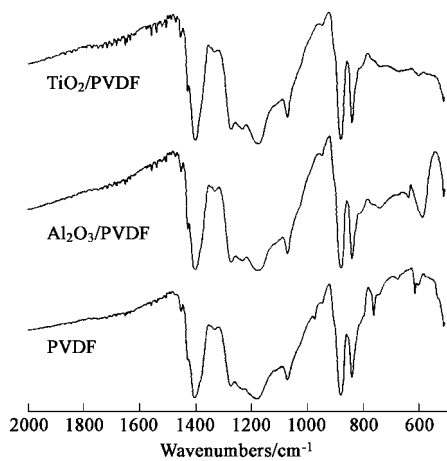


图4 纯PVDF膜、Al₂O₃/PVDF和TiO₂/PVDF复合膜的红外光谱

Fig.4 FTIR curves of PVDF, TiO₂/PVDF and Al₂O₃/PVDF membrane

孔径分布呈单峰,最可几孔径为36.6nm,明显小于纯PVDF膜的108.4nm,10nm以下的孔径所占比例为16.9%;Al₂O₃/PVDF复合膜孔径分布的最可几孔径虽然与纯PVDF膜的相近,但值得注意的是在小于10nm的孔径所占比例高达30.3%,远比纯PVDF的10.67%要高.

表2为不同样品的孔性能参数.在氮气吸附测试的孔径范围内(3~200nm),复合膜的比表面积和孔容与纯PVDF膜的相比都显著地提高,TiO₂/PVDF的比表面积和孔容较PVDF膜的分别提高了6.7倍和1.7倍;Al₂O₃/PVDF复合膜则分别提高了3.9倍和0.7倍.说明纳米粒子的引入会使小孔的比例显著增加.

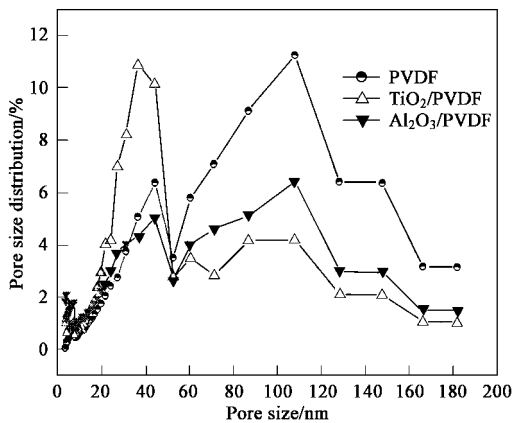


图5 纯PVDF膜、Al₂O₃/PVDF和TiO₂/PVDF复合膜的孔径分布

Fig.5 Pore size distribution of PVDF, TiO₂/PVDF and Al₂O₃/PVDF membrane

3 结论

分别将纳米氧化钛、氧化铝粒子引入PVDF铸

膜液中,采用干湿法纺丝工艺制备出的Al₂O₃/PVDF和TiO₂/PVDF复合膜的孔性能、机械性能与纯PVDF膜的有显著改善.最大孔径从0.64μm减小到0.33μm和0.25μm,对牛血清白蛋白的截留率从3.27%提高到86.67%和67.20%,水通量则较纯PVDF膜分别提高2.3和2.6倍.复合膜的孔径分布窄、分离效率高.亲水性氧化物粒子的引入,对于改善膜表面的抗污染性能,拓宽PVDF膜在水处理等领域的应用将会有诱人的前景.

表2 纯PVDF膜、Al₂O₃/PVDF和TiO₂/PVDF复合膜的孔性能参数

Table 2 Performances of pore in pure PVDF, TiO ₂ /PVDF and Al ₂ O ₃ /PVDF membranes			
样品	A	B	C
比表面积 / m ² ·g ⁻¹	2.76	21.32	13.58
孔容 / mL·g ⁻¹	0.06	0.16	0.10

参考文献:

[1] 王庐岩,钱英,刘淑秀,叶晓.聚偏氟乙烯分离膜改性研究进展[J].膜科学与技术,2002,22(5):52~57.

[2] 黎雁,吕晓龙.聚偏氟乙烯多孔膜的改性研究进展[J].天津工业大学学报,2001,20(5):74~78.

[3] 包艳辉,朱宝库,陈炜,徐又一,徐志康.聚偏氟乙烯微孔膜的亲水化改性及功能化研究进展[J].功能高分子学报,2003,16(2):269~274.

[4] 陆晓峰,汪庚华,梁国明,刘光全,王彬芳.聚偏氟乙烯超滤膜的辐照接枝改性研究[J].膜科学与技术,1998,18(6):54~57.

[5] 尹秀丽,邓桦,杨涛臣.PVDF/PS共混超滤膜的研究[J].水处理技术,1997,23(2):131~134.

[6] 董声雄,洪俊明.聚偏氟乙烯超滤膜的制备及亲水改性[J].福州大学学报,1998,26(6):119~122.

[7] Doyen W, Adriansens W, Molenberghs B, Leysen R. A comparison between polysulfone, zirconia and organo-mineral membranes for use in ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 113(2):247~258.

[8] Genne I, Kuypers S, Leysen R. Effect of the addition of ZrO₂ to polysulfone based UF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 113(3):343~350.

[9] 张裕卿,丁健. Al₂O₃的添加对聚砜膜性能的影响[J].化学工程,2000,28(5):42~44.

[10] 姜云鹏,王榕树.纳米SiO₂-聚乙烯醇复合超滤膜的制备及应用[J].工业水处理,2002,22(5):12~14.

[11] 李健生,梁祎,王慧雅,孙秀云,王连军. TiO₂/PVDF复合中空纤维膜的制备和表征[J].高分子学报,2004,(5):709~712.

[12] 黄宁.PVDF氟碳涂层的红外谱图解析及其组分分析[J].涂料工业,2003,33(12):45~48.

[13] 田清华,赵高凌,韩高荣.HPC对氧化钛薄膜微观结构影响的机理研究[J].无机材料学报,2004,19(1):147~152.

[14] 任萍,张华,张桂芳.聚偏氟乙烯熔纺纤维的晶相研究[J].天津工业大学学报,2003,22(4):8~10,13.