

PVDF/PMMA/PES 共混膜的制备及性能研究

叶茜, 许美兰, 廖文超, 燕龙龙, 张硕, 严滨

厦门理工学院环境科学与工程学院; 厦门市膜技术研发与应用重点实验室, 厦门 361024

摘要 以聚偏氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯/聚醚砜(PVDF/PMMA/PES)为三元共混体系, 采用浸没沉淀法制备共混超滤膜, 以期改善PVDF膜的亲水性能, 提高其抗污染性。结果表明, 当PVDF:PMMA:PES的质量比为85:10:5, 80:15:5, 75:15:10及70:20:10时, 共混体系相容性较好, 且所制备的膜亲水性较好。当PVDF:PMMA:PES的质量比为70:20:10时, 水通量为 $43 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 、孔隙率为73%, 前进角为 75.88° , 后退角为 20.22° 。

关键词 聚偏氟乙烯; 聚醚砜; 聚甲基丙烯酸甲酯; 共混膜

中图分类号 TQ028.8

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.013

Preparation and performance of the PVDF/PMMA/PES blend membrane

YE Qian, XU Meilan, LIAO Wenchao, YAN Longlong, ZHANG Shuo, YAN Bin

Xiamen Key Laboratory of Membrane Research and Application; School of Environmental Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China

Abstract For improving the hydrophilicity and the anti-fouling performance of the polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane, the PVDF/polymethyl methacrylate (PMMA)/polyether sulfone (PES) blend membrane is prepared by the immersing precipitation. It is shown that the ternary system has a good compatibility when the ratio of PVDF/PMMA/PES is 85:10:5, 80:15:5, 75:15:10 and 70:20:10. Additionally, the hydrophilicity of those membranes is improved. The optimized PVDF/PMMA/PES blending ratio is 70:20:10. Under this condition, the water flux is $43 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, the porosity is 73%, the advancing contact angle is 75.88° , and the receding contact angle is 20.22° .

Keywords polyvinylidene fluoride; polyether sulfone; polymethyl methacrylate; blend membrane

由于聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)具有优良的热稳定性、化学稳定性及机械强度, PVDF膜被广泛应用于各行各业^[1,2]。PVDF表面能较低, 亲水性较差, 容易受到蛋白质污染, 影响膜的使用寿命和抗污染性能。因此, 可以采用共混改性的方法改善膜的亲疏水性, 延长其使用寿命。由于浸没沉淀法制膜工艺简单, 重复性较好, 适合用于大规模工业生产, 本研究采用浸没沉淀法制备共混膜。

目前常用的改性材料有聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,

PVA)、醋酸纤维素(cellulose acetate, CA)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)、聚醚砜(polyether sulfone, PES)及聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)等^[3,4]。由于PES具有明显的热稳定性、尺寸稳定性、耐高跨膜压差及优异的力学性能, 而PMMA化学性质稳定、亲水性强、与PVDF有很好的相容性且价格较低, 因此本研究采用PVDF/PMMA/PES三元体系进行共混, 筛选并优化共混条件, 以期改善PVDF膜的性能。

收稿日期: 2015-05-13; 修回日期: 2015-06-02

基金项目: 福建省科技计划重点项目(2014N0031); 福建省属高校科研专项(2014JK0035); 厦门理工学院对外合作与交流专项(dw009)

作者简介: 叶茜, 副教授, 研究方向为膜分离技术, 电子信箱: yeq@xmut.edu.cn; 许美兰(共同第一作者), 博士研究生, 研究方向为膜分离技术, 电子信箱: brooke@xmut.edu.cn

引用格式: 叶茜, 许美兰, 廖文超, 等. PVDF/PMMA/PES共混膜的制备及性能研究[J]. 科技导报, 2015, 33(14): 74-77.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

PVDF, 上海3F新材料股份有限公司; PES、PMMA、N, N-二甲基乙酰胺(DMAC), 国药集团化学试剂有限公司; 牛血清白蛋白(BSA)盐城赛宝生物科技有限公司; DK-S22电热恒温水浴锅、DHG-9146A型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精密实验设备有限公司; JJ-1型精密增力电动搅拌器, 常州国华电器有限公司; SF-SB膜性能评价仪, 杭州赛菲膜分离技术有限公司; 722型可见分光光度计, 上海光谱仪器有限公司; S-4800扫描电子显微镜, 北京中科科仪股份有限公司; 平板刮膜机, 自制。

1.2 实验方法

1.2.1 膜的制备

按照表1中的铸膜液组成及制膜条件进行实验: 1) 按照表1中的铸膜液成分及比例配置铸膜液, 分别在80、100、120、130℃下溶解, 静置在烘箱内24 h后, 观测其溶解状态; 2) 对配方溶解状态良好的铸膜液, 用0.5 mm刮刀将铸膜液均匀的刮在覆有膜基材的玻璃板上, 观测成膜品相; 3) 将玻璃板浸入20℃含质量分数30%DMAC的水浴中30 min, 然后浸入纯水凝胶浴中, 固化成膜, 并置于去离子水中24 h, 完全交换出溶剂, 备用。

表1 铸膜液组成及制备条件

Table 1 Composition of casting solutions and precipitation conditions %

编号	铸膜液			85%溶剂
	15%聚合物			
	PVDF	PMMA	PES	
A	90	5	5	DMAC
B	85	5	10	DMAC
C	85	10	5	DMAC
D	80	10	10	DMAC
E	80	5	15	DMAC
F	80	15	5	DMAC
G	75	15	10	DMAC
H	75	10	15	DMAC
I	70	10	20	DMAC
J	70	20	10	DMAC

1.2.2 膜结构的表征

将膜片在50℃下真空烘干制样, 在5 kV下金离子溅射180 s, 采用扫描电镜(S-4800)观察膜表面形态结构。

1.2.3 膜总孔隙率计算

取一定面积 $A(\text{cm}^2)$ 的PVDF膜, 测定膜厚度 $D(\text{cm})$ 、质量

$W_m(\text{g})$, 按下式计算膜孔隙率(Porosity, P):

$$P = \frac{D \times A - \frac{W_m}{\rho_p}}{D \times A} \quad (1)$$

式中, ρ_p 为PVDF的密度 1.77 g/cm^3 。

1.2.4 水通量的测定

采用膜评价仪, 在0.1 MPa的操作压力下预压30 min, 待通量稳定后, 测定不同膜的纯水通量。

$$J_v = \frac{V}{At} \quad (2)$$

式中, J_v 为水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为透过水的体积, L ; t 为透过水所需要的时间, h ; A 为有效膜面积, m^2 。

2 结果与讨论

2.1 PVDF-PMMA-PES共混配方的筛选

对表1中的10组共混配方的溶解情况及成膜情况进行重复实验和分析, 结果如表2所示。由表2可知, 铸膜液配方C、F、G、J在各个溶解温度下溶解状况都很好, 所制备的共混膜成膜效果好, 表面平整光滑。而其他铸膜液配方即便在延长溶解时间后(80~100℃), 也并未溶解完全, 当提高溶解温度至120~130℃, 溶解情况有所改善, 但所制备的膜, 成膜表现性能差, 机械强度低, 不能适应工业需求。因此, 优选配方为C、F、G、J, 进一步探索和分析配方C、F、G、J所成膜的结构和性能。

表2 不同共混配方的溶解及成膜情况

Table 2 Solubility and membrane coating for different compositions of casting solutions

编号	溶解情况				成膜情况
	80℃	100℃	120℃	130℃	
A	×	×	×	√	成膜质量差, 表面有裂痕, 强度低
B	×	×	√	√	成膜质量差, 表面有裂痕, 强度低
C	√	√	√	√	成膜好, 表面平整光滑, 强度适中
D	×	×	×	√	成膜质量差, 表面有裂痕, 强度低
E	×	×	√	√	成膜质量差, 表面有裂痕, 强度低
F	√	√	√	√	成膜好, 表面平整光滑, 强度适中
G	√	√	√	√	成膜好, 表面平整光滑, 强度适中
H	×	×	×	√	成膜质量差, 表面有裂痕, 强度低
I	×	×	√	√	成膜质量差, 表面有裂痕, 强度低
J	√	√	√	√	成膜好, 表面平整光滑, 强度适中

注: √表示溶解均匀, 铸膜液清澈; ×表示不能完全溶解, 铸膜液浑浊。

2.2 膜的结构

共混膜的扫描电镜图(scanning electron microscope, SEM)见图1。从断面结构图可以看出,共混膜的结构是由皮层和指孔状的亚层所构成的,这种结构是由非溶剂扩散诱导相分离所形成的^[4],是一种不对称结构。并且,从断面图可以看到,从C到J指状孔不断变大,这是由于铸膜液C到J中PMMA的质量分数逐渐增加,促使了指状孔的形成。大孔的形成往往是瞬时液液分相所引起的^[5],因为PMMA具有良好的亲水性,在相分离过程中,促使溶剂和非溶剂的相互渗透的速率增加,引起了瞬时液液分相,利于指状大孔的形成。此外,PMMA的加入使得铸膜液的黏度下降,这也有利于瞬时液液分相的发生,利于大孔的形成,因此,膜断面结构中指状孔更加明显。这与Ochoa等^[6]的研究结果相一致,Ochoa等发现当聚合物中PMMA的质量分数为50%时,膜断面指状孔非常明显,膜断面底部支撑层的大孔结构也非常明显。另外,铸膜液C到J中,PVDF的含量也逐渐减小,使得铸膜液黏度下降,也利于瞬时液液分相的发生。从表面结构中可以看出,随着铸膜液中聚合物PVDF质量分数减少,PMMA的增加,膜表面由致密变得疏松。这是由于在PVDF具有良好的力学性能和阻断性,在质量分数较高时,结晶度较高,因此形成的膜致密,随着PVDF的减少和PMMA的增加,PMMA抑制了PVDF的结晶程度,使结晶程度下降,尺寸变大,膜表面趋于疏松。

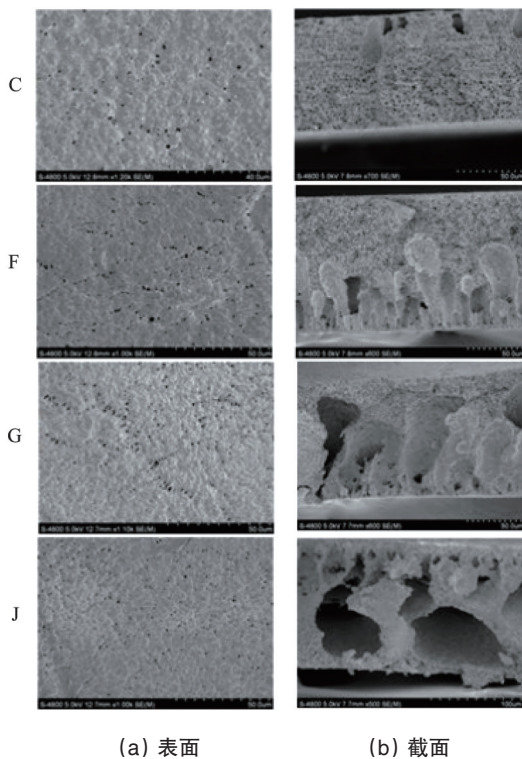


图1 不同共混配方所制备成膜的SEM

Fig. 1 Scanning electron micrographs of membranes precipitated from casting solutions of different compositions

2.3 膜的性能

根据对PVDF-PMMA-PES共混配方的初步筛选结果,将表1中铸膜液配方C、F、G、J在100℃下溶解后,制备共混膜,并对所制备共混膜的性能进行表征。

2.3.1 膜的纯水通量

图2为不同比例的PVDF-PMMA-PES共混膜的纯水通量和孔隙率。由图2可知,从C到J水通量逐渐增大,这是因为由C到J所形成的膜指状孔结构不断增大,海绵体结构厚度变小,从而水通量增大。由于其结构逐渐疏松,孔隙率也呈现出相同的规律。

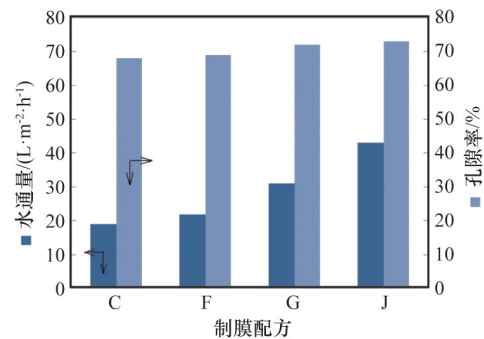


图2 不同配方PVDF/PMMA/PES共混膜的纯水通量和孔隙率

Fig. 2 Water flux and porosity of membranes precipitated for different compositions of casting solutions

2.3.2 膜的热行为分析

玻璃化转变温度是聚合物发生玻璃化转变的温度,由聚合物分子级混合程度决定,可用来表征混合物的相容性。不同配方的PVDF/PMMA/PES共混膜的玻璃化转变温度如图3所示,通过差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)测得。PES的玻璃化转变温度为216℃,PVDF的玻璃化转变温度为-39℃^[7]。从图3可以明显看出,几组比例下的混合物都只有一个玻璃化转变温度,分别为C: 120.81℃, F: 132.20℃, G: 139.21℃, J: 126.60℃,这说明4组共混配方体系是相容或基本相容。

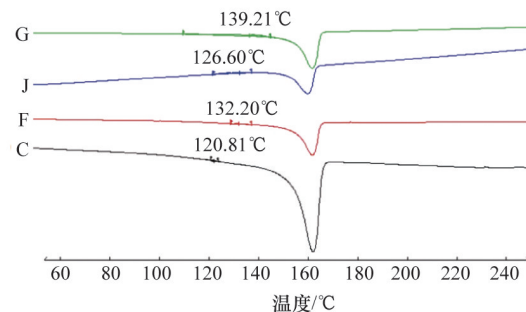


图3 不同配方PVDF/PMMA/PES所制备共混膜的玻璃化转变温度

Fig. 3 Glass transition temperature (Tg) of membranes precipitated from casting solutions of different compositions

2.3.3 共混膜的接触角

不同配方的PVDF/PMMA/PES共混膜的动态接触角如表3所示,可以看出,4组共混配方下,后退角都较小,由于后退角能较好反映出膜表面的憎水性,后退角越小,憎水性越差。因此,4组配方下的膜都具有较好的亲水性。并且随着共混体系内的PMMA和PES的增加,亲水性也不断越强。这是由于相比于PVDF而言,PMMA与PES具有较好的亲水性,当其质量分数增加时,共混膜的亲水性也随即改善。

表3 不同共混配方所制备膜的接触角

Table 3 Contact angle of membranes precipitated from casting solutions of different compositions

编号	前进角/(°)	后退角/(°)
C	76.33±2.14	35.11±1.43
F	78.12±0.62	32.39±1.12
G	69.01±0.67	31.85±2.17
J	75.88±0.98	20.22±2.37

3 结论

通过对10组不同的PVDF/PMMA/PES三元体系共混配方进行试验及成膜性能的研究,主要结论如下:1)当PVDF:PMMA:PES质量比为85:10:5,80:15:5,75:15:10及70:20:10时,可制备膜性能较好的共混超滤膜,通过DSC分析,这四组配方具有较好的共混相容性和亲水性。2)其中PVDF:PMMA:PES质量比为70:20:10时,水通量为 $43 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、孔隙率为73%,前进角为 75.88° ,后退角为 20.22° 。

参考文献 (References)

- [1] Maghsoud Z, Famili M H N, Madaeni S S, et al. Preparation of polyvinylchloride membranes from solvent mixture by immersion precipitation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(8): 2-6.
- [2] Ye Q, Cheng L, Zhang L, et al. Preparation of symmetric network PVDF membranes for protein adsorption via vapor-induced phase separation[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2011, 50(10): 2004-2022.
- [3] Zhao C, Xue J, Ran F, et al. Modification of polyethersulfone membranes—a review of methods[J]. Progress in Materials Science, 2013, 58(1): 76-150.
- [4] 徐晶晶, 王军, 罗文华, 等. PVC/PVDF/PMMA共混膜的研制[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(4): 1-5.
Xu Jinjin, Wang Jun, Luo Wenhua, et al. Study of the PVC/PVDF/PMMA blend membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2011, 31(4): 1-5.
- [5] Bae T H, Tak T M. Effect of TiO_2 nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 249(1): 1-8.
- [6] Ochoa N A, Masuelli M, Marchese J, et al. Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 226(1): 203-211.
- [7] 詹世平, 王玉静, 黄星, 等. 基于三维溶参数的PVDF/PVA共混体系的相容性[J]. 塑料, 2012, 41(1): 61-63.
Zhan Shiping, Wang Yujing, Huang Xing, et al. Compatibility prediction and characterization of PVDF/PVA blend based on three-dimensional solubility parameters[J]. Plastics, 2012, 41(1): 61-63.

(编辑 田恬)

·学术动态·



2015 苏州国际精英创业周在苏州开幕

2015年7月10日,主题为“汇聚全球智慧、打造创业天堂”的2015年(第七届)苏州国际精英创业周在苏州开幕。中国科协副主席、书记处书记陈章良出席活动并讲话。中组部人才工作局副局长陈红,江苏省、苏州市有关领导,海内外嘉宾约600人参加开幕式。苏州市市长周乃翔主持开幕式。

苏州国际精英创业周活动由科技部、人力资源和社会保障部、国务院侨办、共青团中央、中国科协、中国科学院会同江苏省政府联合主办,国家千人计划专家联谊会、千人计划创投中心、中国海外留学人员回国创业专家指导委员会共同协办,中共苏州市委、苏州市人民政府承办。采用主会场和10个分会场上下联动的运作模式,参会项目主要集中于新能源、新材料、智能电网、纳米技术、医药和生物技术、现代装备制造、软件和服务外包、金融、文化创意等九大产业领域。

详见中国科协网<http://www.cast.org.cn/n35081/n35473/n35518/16532207.html>。