

Al₂O₃/PVDF 杂化膜的制备及凝胶相变过程的研究

董浩, 唐成

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 利用乙烯基三甲氧基硅烷为偶联剂, 异丙醇铝 (AIP) 为无机前驱体, 与 KOH 甲醇溶液改性的聚偏氟乙烯 (PVDF) 混合形成铸膜液, 通过相转化法制备具有化学键相结合的 Al₂O₃/PVDF 杂化膜。研究了杂化制膜液体系相行为及凝胶沉淀过程动力学过程, 探讨了 AIP 对杂化膜结构和性能影响的机理。结果表明: 加入 AIP 后, 铸膜液的粘度增加, 且 AIP 含量的增加会改变铸膜液体系的相平衡关系, 使其成为热力学不稳定体系, 降低其对非溶剂的容纳能力, 从而加速铸膜液的凝胶化过程。凝胶化初期成膜过程凝胶速度最快, 之后随时间的延长而逐渐减慢。不同的铸膜液体系的凝胶速度不同。随着 AIP 含量的增多, 凝胶速度增加, 体系发生相分离的速度变快, 但当 AIP 含量达到 20% 时, 凝胶速率反而下降。

关键词: Al₂O₃/PVDF 杂化膜; 动力学; 相平衡; 凝胶速率; 相变过程

文章编号: 1673-9078(2012)7-801-805

Preparation and Gelling-phase Inversion of Al₂O₃/PVDF Hybrid Membrane

DONG Hao, TANG Cheng

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The casting solution for forming Al₂O₃/PVDF hybrid membrane was prepared using PVDF modified by KOH in the solution of methanol as a membrane-forming polymer, using vinyl-trimethoxy-silicane as a coupling agent and using aluminium isopropoxide (AIP) as an inorganic precursor. Al₂O₃/PVDF hybrid membrane linking with chemical bond was obtained with the dry-wet inversion method. The effects of AIP on the phase behavior and gelation kinetics of the casting solution were studied so as to explore the mechanism of the influence of AIP on micro-structure of the Al₂O₃/PVDF hybrid membrane. Results showed that the change in the phase equilibrium of casting solution was encouraged by an increase in AIP concentration and casting solution became thermodynamic unstable, so that compatibility of the casting solution with non-solvent was decreased and the gelation rate of casting solution was accelerated. The highest gelation rate was found in the initial period of membrane formation, and then it slowed down. The gelation rates for different casting solution varied with different casting solutions. Both gelation rate and phase separation rate for the casting solutions were improved by the increases of AIP concentrations; however the gelation rate decreased when AIP concentration reached 20%.

Key words: Al₂O₃/PVDF hybrid membrane; kinetics; phase equilibrium; gelation rate; phase inversion

聚偏氟乙烯 (PVDF) 具有很好的化学稳定性、耐热性、机械稳定性、易于用相转化法制膜, 这些突出的特点, 使得 PVDF 成为一种性能优良的新型聚合物膜分离材料, 广泛应用于反渗透 (RO)、微滤 (MF)、纳滤 (NF)、超滤膜的制备 (UF) [1-5]。但是, PVDF 疏水性较强, 对于水溶液体系, 容易在膜表面产生吸附, 造成膜污染, 使膜通量下降, 降低膜的性能, 限制了其在诸多领域的应用范围 [6-7]。

提高疏水 PVDF 膜的亲水性能, 对其进行亲水性改性已经成为改进 PVDF 膜性能的主要研究内容之一。目前, 增加 PVDF 膜亲水性的主要方法有接枝、

共聚和共混等, 在聚合物材料中引入亲水性基团, 提高其亲水性能 [8-9]。有机膜容易成孔, 孔径分布相对均匀, 但是, 存在强度低等问题; 而无机材料强度高, 化学稳定性好。因此, 在 PVDF 有机材料中, 引入无机材料而进行亲水改性形成有机-无机杂化膜, 已经成为近年来 PVDF 膜制备方面的研究热点。有关无机/有机杂化膜的研究报导中, 无机组分主要有 SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂ 和一些小分子的无机盐 [10-11]。而由于 Al₂O₃ 纳米颗粒对水具有较强的亲和力, 使其成为 PVDF 膜的亲水改性的较好的候选材料。目前, 关于 Al₂O₃/PVDF 杂化膜的研究多集中于有机共混体系的研究, 而对于无机纳米粒子与 PVDF 共混制备杂化膜的研究较少, 并且对于功能化 Al₂O₃/PVDF 杂化膜

收稿日期: 2012-03-22

作者简介: 董浩, 男, 硕士, 研究方向: 膜材料制备及应用技术

的凝胶过程和成膜机理几乎未见报道。

本文利用乙烯基三甲氧基硅烷为偶联剂, 异丙醇铝 (AIP) 为无机前驱体, 与 KOH 甲醇溶液改性的 PVDF 混合形成铸膜液, 通过相转化法制备具有化学键相结合的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜, 通过研究 AIP 的添加量对铸膜液体系的相行为及膜凝胶过程动力学的影响, 探讨 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜的成膜机理, 为无机/有机杂化膜的制备提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

PVDF: FR904, 上海有机氟材料厂; AIP: C.P, 国药集团化学试剂有限公司; HNO_3 , 北京化工厂; N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 天津市富宇精细化工有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K30), 德国进口分装; 乙烯基三甲氧基硅烷 (A-171), 哈尔滨化工研究院。

LRH-250-HS 恒温恒湿培养箱, 广东省医疗器械厂; BS2202S 电子分析天平, Sartorius 公司; pHS-3C 型酸度计, 上海虹益仪器厂; Synthesis-A10 超纯水机, Millipore 公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市英裕予华仪器厂; Vector 33 傅立叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; NDJ-5S 数字旋转粘度计, 上海地学仪器研究所; E600 偏光显微镜, 日本 Nikon 公司。

1.2 亲水性 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜的制备

1.2.1 改性 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜的制备工艺路线



图1 改性 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜的制备工艺路线

Fig.1 Preparation route of modified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ hybrid membrane

1.2.2 PVDF 聚合物的碱法改性

配制 KOH 的甲醇溶液, KOH 的质量浓度分别为 5%。将 PVDF 加入以上配制好的溶液中, 于恒温水浴中在磁力搅拌下反应, 反应温度分别为 60 °C, 反应时间分别为 30 min。将处理后的 PVDF 用甲醇反复清洗至中性, 在 70 °C 的真空烘箱内干燥 24 h 后备用。

1.2.3 PVDF 聚合物与 AIP 交联

取改性后的 PVDF 溶解于 DMAc 溶剂中, 配制成一定浓度的溶液, 加入适量的偶联剂 A-171, 然后分批加入不同含量的 AIP, 加热搅拌溶解一段时间。在偶联剂的作用下, 实现 AIP 与 PVDF 聚合物的化学键交联。

1.2.4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜的制备

PVDF 聚合物与 AIP 以化学键交联后, 滴加去离子水, 87 °C 水解 1 h 后, 将体系温度降到 60 °C 以下滴加 HNO_3 催化胶溶, 然后加入成孔剂聚乙烯吡咯烷酮, 升温至 87 °C 继续搅拌 20 h, 得到均质的铸膜液。在室温下静置 24 h, 使该溶液充分脱泡备用。将脱泡后的铸膜液在室温下刮制成平板膜, 在空气中放置一定时间后, 浸入凝固浴中固化成型, 形成的超滤膜在去离子水中浸泡 5~7 d, 取出在空气中晾干备用。

1.3 改性 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜成膜机理的表征

1.3.1 FT-IR 表征

采用 FT-IR 对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜进行表征。膜样品采用透射法分析, 即在 50 °C 下将膜真空干燥 3 h, 与 KBr 一起研磨、压片, 随后进行测试。

1.3.2 绝对粘度的测定

聚合物膜的成膜过程及结构与制膜液的粘度有着很重要的关系, 在成膜之前, 可以通过其制膜液的粘度来判断铸膜液中聚合物的存在状态和此后所形成的膜的一些基本情况。配制不同组成的铸膜液, 静置脱泡, 室温下, 用旋转粘度计测绝对粘度。

1.3.3 杂化膜铸膜液的相图研究

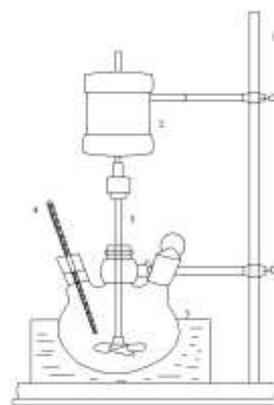


图2 相图实验装置简图

Fig.2 Schematic representation of the experimental apparatus for phase graph

注: 1-铁架台, 2-电动搅拌器, 3-水浴锅, 4-温度计, 5-滴定管。

采用浊点滴定法考察杂化膜铸膜液的相图, 即 50 °C 加热搅拌下向一定质量的聚合物溶液中逐滴加入非溶剂, 直到最后一滴使原来的溶液变混浊为止,

记录非溶剂的用量计算该条件下相转化各组分的浓度。测试装置如图2所示。

1.3.4 膜凝胶动力学过程的观测及凝胶速度的测定

$Al_2O_3/PVDF$ 杂化膜的凝胶过程采用偏光显微镜进行观测。具体方法为：将一滴铸膜液滴于载玻片上，盖上盖玻片，此时两玻片之间的溶液形成一定均匀厚度的薄液膜。用针管在两玻片的缝隙处滴加一滴非溶剂，此时非溶剂沿着两玻片之间的缝隙扩散与铸膜液接触凝胶，用偏光显微镜观察凝胶动力学过程，并记录凝胶前峰的行进位移和相应的时间，绘出凝胶速度曲线。

2 结果与分析

2.1 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

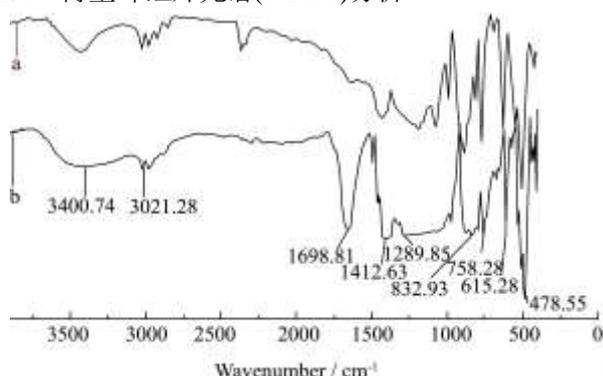


图3 改性PVDF (a)和改性APHM (b)的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of modified PVDF (a) and modified APHM (b)

图3中a为改性PVDF的红外光谱图,可以看到,改性后的PVDF在 1628 cm^{-1} 附近出现了较强的吸收峰,这是碳碳双键的伸缩振动特征峰,显示有碳碳双键的形成,说明经过碱液体系改性处理的PVDF表面可以引入碳碳双键,这为 $Al_2O_3/PVDF$ 膜的进一步改性奠定了基础;同时在 $3000\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 则出现较宽的峰,这是羟基的特征吸收峰。因为当偶联剂和碱液体系处理PVDF使其脱氟时伴随着一个氧化反应[12-14]。偶联剂是影响无机粒子的数量、粒径及分布、分散状态,以及与聚合物基质之间的界面状态的重要因素之一,能够起到增进两相间相容性的作用。图3中b为经过改性的APHM的红外光谱图,可以看出在 1698.81 cm^{-1} 处出现了一个较强的吸收峰,这是羰基的特征峰,表明经过改性的APHM成功引入了羰基。另外,在 832.93 cm^{-1} 和 758.28 cm^{-1} 处出现了Si-O-Al的伸缩振动峰,在 615.28 cm^{-1} 处出现了Si-O-Al的弯曲振动峰,这标明偶联剂和AIP参与了杂化反应。

2.2 AIP含量对铸膜液粘度的影响

通过铸膜液的粘度可以宏观了解铸膜液中聚合物

高分子链的形态及各组分之间的相互作用大小,而且铸膜液的粘度大小会影响成膜过程中溶剂与非溶剂之间的相互传质速度,凝胶过程的快慢直接决定了超滤膜的微观结构,因此铸膜液的粘度将对超滤膜的结构和性能起重要作用。图4是PVDF浓度为17%,PVP浓度为4%,偶联剂为1%固定不变时,不同AIP含量的铸膜液在室温下、SPL4转子、转速6 r/min时测定的粘度值。

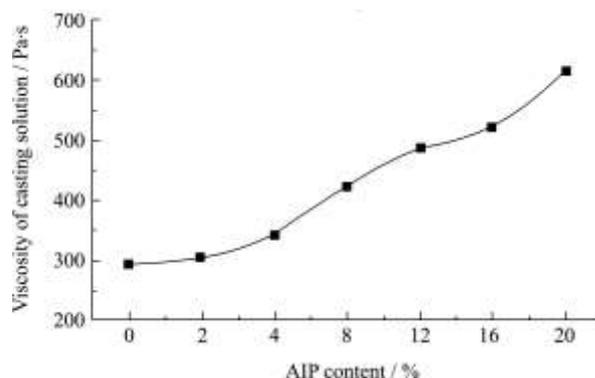


图4 AIP浓度对铸膜液粘度的影响

Fig.4 Effect of AIP content on the viscosity of casting solution

由图4可见,随着AIP含量的增加,铸膜液的粘度逐渐增大。这主要是因为AIP水解缩聚后形成的 Al_2O_3 溶胶粘度较高,其表面存在的羟基可能与PVDF及添加剂PVP形成氢键,而且当其加入到铸膜液中后,使溶质的浓度增加,从而强化了PVDF大分子间的聚集作用,因此导致铸膜液体系粘度增加。测定过程中还发现铸膜液的粘度随放置时间的延长,铸膜液温度的降低而逐渐变大。

2.3 杂化体系的浊点相图分析

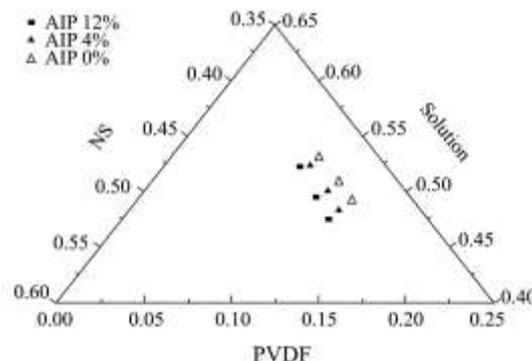


图5 不同AIP含量时 $Al_2O_3/PVDF-S-NS$ 体系浊点相图(50°C)

Fig.5 Cloud-point phase diagram of $Al_2O_3/PVDF-S-NS$ system with different AIP contents at 50°C

在制备的 $Al_2O_3/PVDF$ 杂化膜铸膜液体系中,以去离子水为滴定液,在 50°C 下测试不同AIP浓度下的浊点,绘制体系的三元相图,结果如图5所示。由图5可见,当AIP质量分数分别为0%、4%及12%时,随着AIP含量的增大,浊点曲线逐渐靠近溶剂轴。这

是由于形成的 Al_2O_3 溶胶中含有大量的羟基, 可与 PVDF 形成氢键, 对 PVDF 分子链有很强的吸附作用, 同时 Al_2O_3 溶胶中含有的醇羟基也可与溶剂形成氢键, 从而削弱了 PVDF 与溶剂之间的亲和力, 使大分子链相互聚集, 加速其相分离^[5]。因此, 随着 AIP 浓度的增大, 铸膜液对非溶剂的容纳能力减小, 即加入少量非溶剂就能使 PVDF 固化, 所以 AIP 的加入加速了铸膜液的凝胶化过程。

2.3 凝胶动力学观察

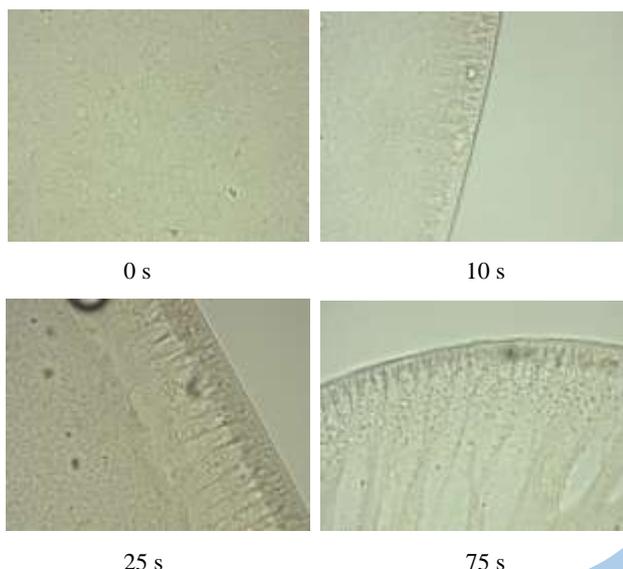


图 6 不同凝胶时间的膜结构偏光显微图

Fig.6 Polarized microscopic figures of membrane at different gel time

图 6 是 PVDF 浓度为 17%, AIP 添加量为 4% 时的一组凝胶动力学照片。从图 6 可以看到, 随着凝胶时间的增加, 凝胶前峰位移增加。

2.4 AIP 含量对凝胶动力学的影响

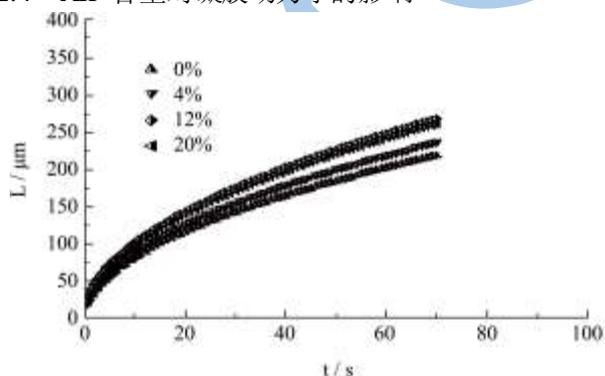


图 7 不同 AIP 含量杂化膜的凝胶动力学曲线

Fig.7 Gelation kinetics curves of hybrid systems with different AIP contents

图 7 是不同异丙醇铝含量下凝胶前峰位移 L 随时间 t 变化的凝胶动力学曲线。铸膜液中 PVDF 的质量分数为 17%, PVP 为 4%, 偶联剂为 1%, AIP 的添加

量分别为 0%、4%、12%、20%。从图 7 可以看出, 凝胶初期成膜过程凝胶速度最快, 以后随时间的延长, 凝胶速度逐渐减慢。不同的铸膜液体系在同一时刻的凝胶速度不同。随着铸膜液中异丙醇铝含量的增多, 即在相同时刻, AIP 含量多的体系, 凝胶速度增加, 说明体系发生相分离的速度变快, 但是当 AIP 含量为 20% 时, 凝胶速率下降。这是因为加入 AIP 对铸膜液的凝胶速度具有双重作用。加入 AIP 后, 铸膜液中形成的 Al_2O_3 溶胶是一种亲水性物质, 其表面富含的羟基可以和溶剂分子中的羰基氧原子形成氢键, 通过氢键作用形成了亲水性较强的复合物, 从而对相转化过程产生影响。一方面导致了溶剂对 PVDF 溶解能力的下降, 加快了体系相分离的速度; 另一方面, 改变了溶剂和水之间的相互作用, Al_2O_3 溶胶较强的吸水性加快了非溶剂向体系扩散的速度, 这也加速了相分离的进程。此外, Al_2O_3 溶胶中的羟基还可以与 PVDF 分子中的 F 原子形成氢键, 形成一种桥形复合体, 由于空间位阻效应, 改变了聚合物在溶液中的溶解性能和构象, 少量的非溶剂就能使溶液凝胶。在其他条件相同时, AIP 含量增多, 会增大相分离倾向, 使凝胶速度变快。但是, 另一方面, AIP 的加入使膜液粘度增大, 从而限制膜液中高分子链的运动, 使相分离的时间延长。因此 AIP 对铸膜液凝胶速度的影响应该是这两方面作用相互竞争的结果。当 AIP 浓度达到 20% 时, 凝胶速度的降低, 主要是因为此时体系粘度急剧增大, 第二种因素起了主要作用的结果。

2.5 凝胶前峰位移 L 的平方和时间 t 的关系

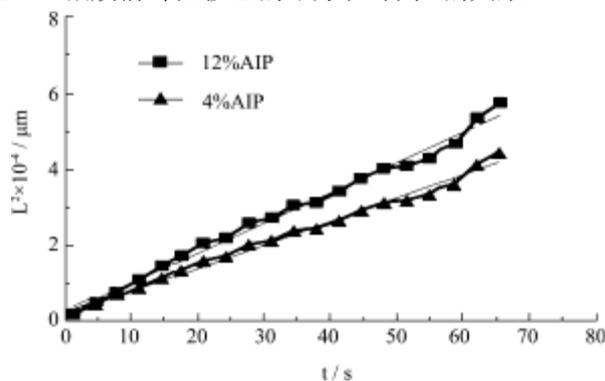


图 8 凝胶前峰位移 L 的平方和时间 t 的关系

Fig.8 The correlation between the square of gelation front motion and gelation time

本文选取图 7 中 AIP 含量为 4% 和 12% 的凝胶动力学曲线, 作出凝胶前峰位移平方与时间关系的曲线, 如图 8 所示: 凝胶前峰位移平方随时间的变化并不是简单的线性关系, 凝胶过程不完全受 Fick 扩散控制的影响。从理论上分析, 由于膜的横截面结构是非对称的, 并且是不均匀的, 非对称膜表层与多孔支撑层之

间结构不同,不可能有相同的孔隙率及弯曲因子,因此 L^2 与 t 不应该是单纯的线性关系。不同层次的聚合物浓度、凝胶介质和溶剂浓度、体系粘度、溶剂和凝胶介质的传质途径和方向等热力学和动力学因素均有较大的差异,所以凝胶速度的改变不可能是均匀的。

3 结论

通过相转化法制备了具有化学键相结合的 $Al_2O_3/PVDF$ 杂化膜, FT-IR 分析显示添加偶联剂后的杂化膜成功地引入了碳碳双键和羟基等化学键基团。随着 AIP 含量的增加,铸膜液的粘度逐渐增大,且体系的浊点曲线逐渐靠近溶剂轴,表明 AIP 的加入加速了铸膜液的凝胶化过程。对杂化膜铸膜液成膜过程的凝胶动力学研究表明:凝胶初期成膜过程凝胶速度最快,以后随时间的延长,凝胶速度逐渐减慢。不同的铸膜液体系在同一时刻的凝胶速度不同。随着铸膜液中 AIP 含量的增多,凝胶速度增加,但是当 AIP 含量达到 20% 时,凝胶速率下降。

参考文献

- [1] 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(自然科学版), 2010, 38(7): 112-116
- [2] SS Madaeni, S Zinadini, V Vatanpour. A new approach to improve antifouling property of PVDF membrane using in situ polymerization of PAA functionalized TiO_2 nanoparticles [J]. J. Membr. Sci., 2011, 380: 155-162
- [3] E Yuliwati, AF Ismail, T Matsuura, et al. Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment [J]. Desalination, 2011, 283: 214-220
- [4] B Deng, M Yu, X Yang, et al., Antifouling microfiltration membranes prepared from acrylic acid or methacrylic acid grafted poly (vinylidene fluoride) powder synthesized via pre-irradiation induced graft polymerization [J]. J. Membr. Sci., 2010, 350: 252-258
- [5] 肖凯军,雷鸣,李凤庭. 介孔 SiO_2 膜的制备和性能研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(2): 168-171
- [6] ZhaoHong Meng, HuiLing Liu, Yan Liu, et al. Preparation and characterization of Pd/Fe bimetallic nanoparticles immobilized in PVDF/ Al_2O_3 membrane for dechlorination of monochloroacetic acid [J]. J. Membr. Sci., 2011, 372: 165-171
- [7] Yong Wei, Hua-Qiang Chu, Bing-Zhi Dong, et al. Effect of TiO_2 nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance [J]. Desalination, 2011, 272: 90-97
- [8] Y Lu, SL Yu, BX Chai, et al. Effect of nano-sized Al_2O_3 -particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance [J]. J. Membr. Sci., 2006, 276: 162-167
- [9] Zhang M G, Nguyen Q T, Ping Z H. Hydrophilic modification of poly (vinylidene fluoride) microporous membrane [J]. J. Membr. Sci., 2009, 327(1/2): 78-86
- [10] Kai-Shiun Chang, Tomohisa Yoshioka, Masakoto Kanezashi, et al. Molecular simulation of micro-structures and gas diffusion behavior of organic-inorganic hybrid amorphous silica membranes [J]. J. Membr. Sci., 2011, 381: 90-101
- [11] LY Yu, Z L Xu, HM Shen, et al. Preparation and characterization of PVDF- SiO_2 composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method [J]. J. Membr. Sci., 2009, 337: 257-265
- [12] Jian-Qiang Meng, Chun-Lin Chen, Li-Ping Huang, et al., Surface modification of PVDF membrane via AGET ATRP directly from the membrane surface [J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 6282-6290
- [13] Xiaodan Zhao, Laizhou Song, Jie Fu, et al. Adsorption characteristics of Ni(II) onto MA-DTPA/PVDF chelating membrane [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189: 732-740
- [14] Q Zhao, S L Yu, H Lv. Study on Preparation of PVDF Hybrid Membrane and Its Fouling by Humic Acid Solution [J]. China Water & Wastewater, 2010, 19(26): 147-151
- [15] 王许云,张林,陈欢林,等. 铸膜液熟化时间对制备 PVDF 微孔膜结构与结晶的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(7): 57-60