

纳米二氧化钛和羟甲基纤维素对聚偏氟乙烯超滤膜结构和性能的影响

曹江, 钟乐, 湛含辉

(湖南工业大学, 湖南 株洲 412008)

摘要: 利用相分离法制备了聚偏氟乙烯/纳米TiO₂/羧甲基纤维素复合微滤膜, 通过膜的渗透性能(渗透流量, 截留率)和表征测试(电镜扫描, 孔隙分析), 研究纳米二氧化钛和羧甲基纤维素的添加量对膜性能的影响。结果表明: 随着纳米二氧化钛粒子和羧甲基纤维素的添加量的增多, 膜表现出不同的微观结构和性能; 当纳米粒子的质量分数在2%、羧甲基纤维素的添加质量分数在4%时, 复合膜表面均匀分布许多微细孔, 表现出最优异的渗透性能。当复合膜中纳米二氧化钛粒子的质量分数超过3%、羧甲基纤维素的质量分数达6%时, 复合膜中的纳米粒子出现团聚现象, 孔隙率、渗透性能均下降。

关键词: 聚偏氟乙烯; 纳米二氧化钛; 羧甲基纤维素; 共混; 超滤

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2009)03-0038-04

Influence of Nano-Sized TiO₂ and CMC on Morphologies and Properties of PVDF Ultrafiltration Membrane

Cao Jiang, Zhong Le, Zhan Hanhui

(Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)/nano-sized TiO₂/carboxy-methylcellulose (CMC) organic-inorganic composite ultrafiltration membranes were prepared by phase-separating method. The influence of the additive amounts of nano-sized TiO₂ and CMC on the properties of organic-inorganic composite membranes were investigated through the methods of SEM, porosity analysis and ultrafiltration experiments. The results showed that the PVDF/TiO₂/CMC composite membranes exhibited differences in morphologies and properties due to nano-sized TiO₂ and CMC addition. At 2wt.% TiO₂ and 4wt.% CMC, the composite membranes were of uniform microstructure and held excellent water permeability, while the addition of TiO₂ over 3% and CMC to 6%, nanoparticles of the composite membranes appeared agglomeration, the porosity and ultrafiltration properties would decline.

Keywords: Poly(vinylidene fluoride)(PVDF); nano-sized Titanium Dioxide(TiO₂); carboxy-methylcellulose(CMC); blend; ultrafiltration

0 引言

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种结晶型聚合物, 具有很好的化学稳定性、耐热性、机械稳定性, 且可在较

低的温度下溶于某些强极性有机溶剂, 易于用相转化法制膜, 是一种性能优良的新型聚合物膜材料, 近年来在膜分离技术中引起了人们很大的兴趣。已成功地

收稿日期: 2009-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20876037), 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3088)

作者简介: 曹江(1984-), 男, 湖南衡山人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为膜分离材料, E-mail: kos3123@163.com

应用于化工、食品、医药和生化等领域。但是PVDF的表面能极低,是一种疏水性很强的材料,导致其成膜后水通量较低,在分离油/水体系(尤其是含蛋白质的溶液)时吸附污染严重,通量衰减很快,降低了膜的使用寿命,增加了操作费用,制约了其在膜分离领域的应用。因此,提高聚偏氟乙烯的亲水性能尤为重要。

目前,国内外学者对聚偏氟乙烯膜主要是从膜表面和膜本体2个角度提高PVDF微/超滤膜的亲水性能,其改性方法多种多样,各具特色。在膜表面改性方面,如Ying L.等^[1]采用两步法把丙烯酸(AAc)单体接枝到PVDF分子链上,亲水改性效果更为显著;A. Bottino等^[2]通过对PVDF材料本身进行化学处理,再用处理后的聚合物制膜,取得了比较理想的改性效果。S. Molly等^[3]通过两步化学改性在PVDF膜表面引入羧基,提高了膜的亲水性能;Jan. Johansson等^[4]采用低温等离子体改性PVDF微孔膜,取得了一定进展。在膜本体改性方面,已报道的与PVDF进行共混制膜以改善其亲水性的聚合物包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[5-6]、聚丙烯腈(PAN)^[7]、聚乙酸乙烯酯(PVAc)^[8]、磺化聚碳酸酯(SPC)^[9]、三乙酸纤维素(CA)^[10]等多种。

本研究利用共混的方法,在聚偏氟乙烯中添加亲水性羟甲基乙基纤维素,以提高聚偏氟乙烯的亲水性,并从材料体系组成和内部结构的角度,通过添加纳米二氧化钛粒子提高聚偏氟乙烯膜的强度和韧性,使无机、有机、纳米粒子3种物质的特性完美地结合在一起,制备出性能优异的复合超滤膜,同时,对复合超滤膜的渗透性能进行了研究。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 主要实验材料

聚偏氟乙烯(PVDF):黏度为0.67,上海有机氟研究所;羧甲基纤维素(CMC):中国医药集团上海化学试剂公司;二甲基乙酰胺(DMAc):化学纯,上海光达化工试剂厂;无水乙醇:分析纯,杭州汇普化工有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):湖南师范大学试剂厂;纳米二氧化钛(TiO₂):北京联科纳米材料有限公司。

1.1.2 主要实验仪器

磁力搅拌器:CJB-22型,上海美强仪器设备有限公司;扫描电子显微镜(SEM):S-3000N型,捷克;杯式超滤器:MSC-300,上海摩速科学器材有限公司。

1.2 纳米粒子表面处理

为克服纳米粒子的团聚现象,提高其在铸膜液中的分散性,需对纳米粒子进行表面改性。将称取的10 g纳米TiO₂粒子加入2 000 mL质量分数为0.7%的十二烷基硫酸钠(SDS)溶液中,调节pH值为4~5,搅拌

6 h后离心收集改性粒子,并洗涤数次后干燥,得到白色纳米粉体。

1.3 聚偏氟乙酰复合微滤膜的制备

1) 将一定量PDVF溶于一定量含氯化锂(LiCl)的DMAc中,利用磁力搅拌器搅拌为均匀溶液;

2) 将经过表面改性的纳米粒子(质量分数分别为0%、1%、2%、3%)加入DMAc溶剂中,经微声波震荡分散;

3) 在PVDF的DMAc溶液中,分别加入质量分数为2%、4%、6%的CMC,并将分散的纳米粒子混合溶液加入PVDF的DMAc溶液中,在60℃的恒温水浴中充分搅拌并微声震荡直至纳米粒子在溶液中均匀分散,制成悬浮铸膜液,静止脱泡后在室温下将铸膜液利用刮膜器涂布成膜。最后在空气中静止一段时间后放入乙醇-水溶液凝胶浴中凝胶定型。

1.4 膜性能评价

1.4.1 复合膜结构表征

1) 表面结构观察 为观察微滤膜表面微观形态,研究微滤膜的结构随铸膜液组成及成膜条件的变化规律,本试验用扫描电子显微镜(SEM)观察微滤膜表面微观结构。

2) 孔隙率 膜孔隙率是决定膜性能的关键因素之一,孔隙率越大,膜的渗透性能相应越好。其主要测量方法为:利用电子天平分别称出含不同量纳米TiO₂的醋酸纤维素复合膜的湿膜、干膜的质量 ω_1 和 ω_2 ,孔

$$\text{孔隙率计算式为 } \varepsilon = \frac{(\omega_1 - \omega_2) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{V} \times 100\%, \quad (1)$$

式(1)中: ε 为膜的孔隙率; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的质量密度,单位为g/cm³;V为膜的表观体积,单位为cm³。

1.4.2 膜的性能测定

1) 透水率与压密性能 透水率指单位时间内透过单位膜面积的水的体积,也称水通量,单位为ml/(cm²·h)。透水率主要受膜的孔隙率和材料的亲水性影响。通常,在一定的压力下,亲水性越好,孔隙率越大,膜的透水性也越好,其表达式为: $J = L_p(\Delta p - \Delta\pi)$,

式(2)中: L_p 为膜的水渗透系数,单位为ml/(cm²·h·MPa);

Δp 为膜两侧的压力差,单位为MPa; $\Delta\pi$ 为膜两侧的渗透压差,单位为MPa。若用纯水做实验时, $\Delta\pi=0$,此时,式(2)变为: $J = L_p\Delta p$,

在操作压力一定的条件下,式(3)改为: $J = V_t / (t \cdot S)$,其中: V_t 表示t时间内透过的水的体积; S 表示膜的有效面积。在测试微滤膜透水率的实验中,所选择的操作压力为0.05 MPa,有效膜面积为25 cm²。

2) 截留率 截留率是衡量微滤膜分离性能的关键因素,它与膜的孔径和截留粒子尺寸有关。膜耐污染性是衡量微滤膜性能的重要指标,它与膜材料的亲水

性能有关。本实验通过对比研究不同改性配方的复合聚偏氟乙烯超滤膜分离质量分数为2%的牛血清蛋白的截留率变化,从而进一步优化改性复合聚偏氟乙烯超滤膜中纳米TiO₂和羟甲基纤维素的添加量。

2 结果和讨论

2.1 PVDF/TiO₂/CMC 复合膜的微观结构

与聚偏氟乙烯膜相比,扫描电镜下添加纳米粒子的PVDF/TiO₂/CMC复合膜表面孔数明显增多,并吸附有均匀分散的纳米粒子;当纳米粒子的浓度较高时(质量分数为2%以上),在皮层上可看见明显的纳米团聚现象,且在团聚点的周围出现了许多大孔(见图1)。

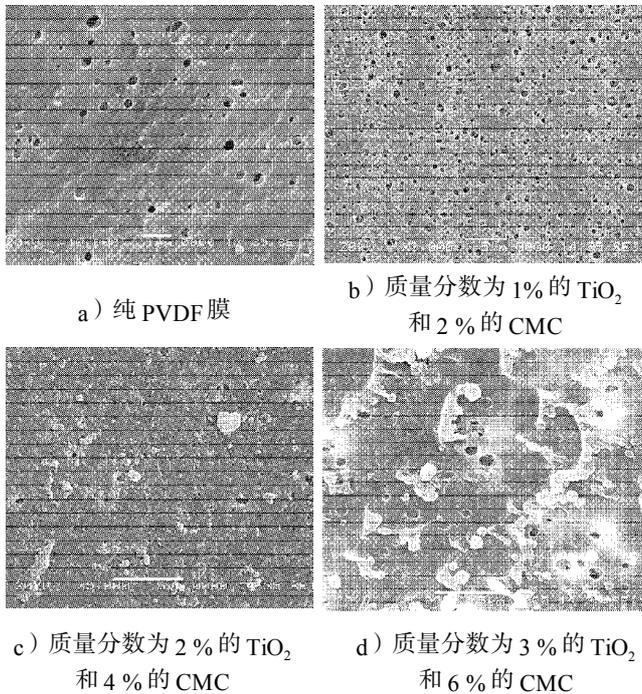


图1 不同纳米TiO₂和CMC质量分数时PVDF/TiO₂/CMC复合膜表面扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of the surface of composite membranes with different nano-TiO₂ and CMC contents

当羟甲基纤维素的添加量达6%时,由于羟甲基纤维素与纳米TiO₂之间的羟基作用强烈,使得纳米粒子大面积团聚,复合膜体系相容性下降,见图1中d)。

2.2 PVDF/TiO₂/CMC 复合膜的孔分析与计算

为研究无机纳米TiO₂和CMC含量对微滤膜孔隙率的影响,实验用刮膜器的膜板厚度为40 μm,膜面积为80 cm²。利用电子天平分别称出湿膜和干膜的质量,利用式(1)计算所制备膜的孔隙率。表1列出了不同含量纳米TiO₂复合膜干重、湿重及计算得膜孔隙率。

表1 纳米TiO₂和CMC的添加量对复合微滤膜孔隙率的影响

Table 1 The effect of nano-TiO₂ and CMC addition of porosity of MF composite membranes

TiO ₂ 质量分数 /%	CMC 质量分数 /%	ω ₁ /g	ω ₂ /g	Δω/g	ε /%
0	0	3.72	1.82	1.90	61.72
1	2	0.34	0.12	0.22	66.41
1	4	0.36	0.15	0.21	68.75
2	4	0.40	0.17	0.23	72.51
3	4	0.37	0.16	0.21	64.06
3	6	0.41	0.20	0.21	74.28

注: ω₁为湿重; ω₂为干重; Δω为质量差; ε为孔隙率

孔隙率受纳米TiO₂添加浓度的影响,由表1可知,当TiO₂的质量分数小于3%时,随着TiO₂浓度的增加,孔隙率增大;而进一步增加,孔隙率反而下降。这主要是因为当铸膜液成膜固化时,有机相收缩后所产生的有机-无机相之间的界面应力松弛增加了膜的微孔数,从而增加了膜的孔隙率。当TiO₂的质量分数为2%以上时,体系粘度大,溶质浓度高,增加了膜的致密性,同时纳米粒子的存在也对膜的孔隙率有一定的影响,因此使膜的孔隙率降低。由于CMC可溶解在水中,一定程度上成为致孔剂,但由于CMC含有的羧基与TiO₂有较强的作用,因此使得纳米TiO₂粒子极易团聚,正如图1中的d)所示,表面上出现许多白色的长链团聚体。因此,必须控制好CMC的添加量,避免引起大面积团聚现象的产生。

2.3 渗透性能

在渗透实验中,考察了不同纳米TiO₂添加量对膜的通量和截留率的影响,具体结果见图2、3。

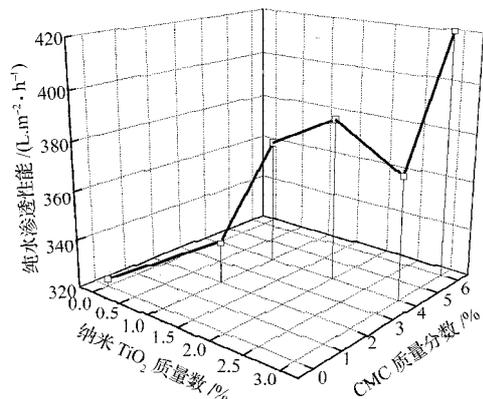


图2 纳米TiO₂和CMC的添加量对复合膜纯水的渗透性能的影响

Fig. 2 Influence of nano-sized TiO₂ and CMC contents on pure water flux of composite UF membranes

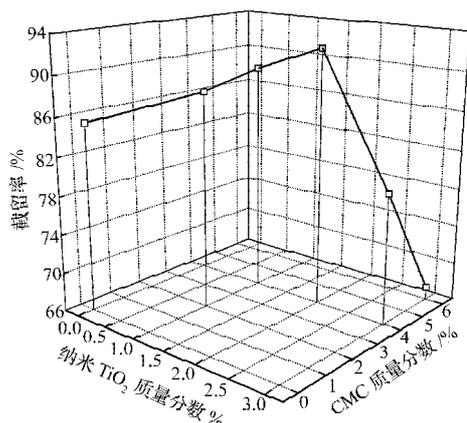


图3 纳米TiO₂和CMC的添加量对复合膜截留率的影响
Fig. 3 Influence of nano-sized TiO₂ and CMC contents on retention of composite UF membranes

由图2可知,复合膜的纯水通量明显高于纯PVDF超滤膜纯水的通量。随着纳米TiO₂添加量的增加,纯水的通量先增加后减少,该结论与复合膜的孔隙率变化趋势相符,正是纳米粒子与PVDF之间的相互收缩作用,使得膜体系的微孔数增加,而粒子的添加量达到一定程度后(质量分数大于2%),体系黏度变大,反而使孔隙率有所下降。而添加的CMC属于亲水性极强的物质,在均匀分散并一定程度与PVDF相容的情况下,复合膜的亲水性明显增加,然而,当添加超过一定量时,疏水性极强的PVDF与亲水性极强的CMC发生相分离,且CMC与纳米粒子有较强的相互作用,使得体系出现严重团聚现象,而此时出现大量的大孔,与图1中的d)相符。

由图3可知,复合膜对牛血清蛋白的截留率与复合膜孔隙率的变化有相同的趋势。其中,当纳米TiO₂和CMC添加量的质量分数分别在2%和4%时,复合膜的截留率最高,而此后纳米TiO₂和CMC添加量的增加都会引起截留率下降,且它们的添加量的质量分数分别在3%和6%时,膜体系的截留率显著下降,已下降到70%以下。

3 结论

利用共混法在PVDF中添加经SDS改性的无机纳米TiO₂粒子和CMC,得到以PVDF为基料的无机-有机复合材料,通过相分离法制备了无机-纳米复合PVDF超滤膜:

1) 复合膜的结构和性能受TiO₂和CMC含量的影响,无机纳米粒子与PVDF的相互作用改变了PVDF结构,当纳米TiO₂质量分数控制在2%时,复合膜表现出较好的相容性,且其孔隙率、渗透性能最佳。而当TiO₂质量分数高于2%时,复合膜表现出纳米粒子团聚现象。

2) 羧甲基纤维素添加纳米粒子与PVDF复合体系中可在一定程度上提高复合膜的亲水性能,由于羧甲基纤维素有较好的水溶性,成膜凝胶可起到致孔效果。然而,当添加质量分数达到6%时,羧甲基纤维素与纳米TiO₂粒子存在的氢键作用表现尤为强烈,在混合过程中,羧甲基纤维素与纳米TiO₂粒子因相互作用而结合,引起严重的团聚现象,且与PVDF发生相分离,破坏了膜结构,使得复合膜性能显著下降。

参考文献:

- [1] Ying L, Wang P, Kang E T, et al. Synthesis and Characterization of Poly(Vinylidene Fluoride) with Grafted Acid/Base Polymer Side Chains[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 673-679.
- [2] Bottino A, Capannelli G, Monticelli O, et al. Poly(Vinylidene Fluoride) with Improved Functionalization for Membrane Production[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 166: 23-29.
- [3] Molly S, Shoichet, Thomas J, et al. Surface Modification of Poly(Tetrafluoroethylene-Co-Hexafluoropropylene) Film by Adsorption of Poly(L-lysine) from Aqueous Solution[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(6): 1441-1442.
- [4] Johansson Jan. Fouling in Polymeric Membrane Medified with Low Temperature Plasma[D]. Columbia: University of Missouri, 1997.
- [5] Nunes P, Peinemann V. Ultrafiltration Membranes from PVDF/PMMA Blends[J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, 73: 25-35.
- [6] Ochoa N A, Masuelli M, Marchese J. Effect of Hydrophobicity on Fouling of an Emulsified Oil Wastewater with PVDF/PMMA Membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 226: 203-211.
- [7] Yang Ming Chien, Liu TingYu. The Permeation Performance of Polyacrylonitrile/Polyvinylidene Fluoride Blend Membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 226(1-2): 119-130.
- [8] Baskaran R, Selvasekarapandian S, Kuwata N, et al. Hattori, ac Impedance, DSC and FT-IR Investigations on (x)PVAc-(1-x) PVdF Blends with LiClO₄[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98(1): 55-56.
- [9] Martin Masuelli, José Marches, Nelio A. Ochoa SPC/PVDF Membranes for Emulsified Oily Wastewater Treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 326(2): 688-693.
- [10] Zhou C, Wang Z, Yao J, et al. Optimization of Preparing PVDF/CA Blend Microfiltration Membrane by Linear Multi-Regression[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2007, 58(7): 1840-1846.

(责任编辑: 廖友媛)