

doi:10.3969/j.issn.1671-7627.2013.05.002

聚合物溶液黏度对 PDMS/PVDF 复合膜微结构及 渗透汽化性能的影响

赵旭红, 刘公平, 卫 旺, 刘赛男, 金万勤

(南京工业大学 化学化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘 要: 采用不同黏度的聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液制备平板聚二甲基硅氧烷/聚偏二氟乙烯(PDMS/PVDF)复合膜, 并比较膜对乙醇/水混合物的渗透汽化性能的影响。通过扫描电子显微镜(SEM)、接触角分析仪等表征手段研究聚合物溶液黏度对膜微结构的影响。结果表明: 聚合物溶液黏度为 90 mPa·s 时制备的复合膜分离性能最佳, 当进料温度为 313 K 时, 膜对 5% 乙醇水溶液的通量可达 761 g/(m²·h), 分离因子为 9.1。

关键词: 黏度; PDMS; 复合膜; 渗透汽化

中图分类号: TQ028.8 文献标志码: A 文章编号: 1671-7627(2013)05-0009-04

Effects of viscosity of polymer solution on microstructures and pervaporation performance of PDMS/PVDF composite membrane

ZHAO Xuhong, LIU Gongping, WEI Wang, LIU Sainan, JIN Wanqin

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A series of poly(dimethylsiloxane) (PDMS)/poly(vinylidene fluoride) (PVDF) flat composite membranes were fabricated with different viscosities of PDMS casting solution, and the prepared membranes were applied for pervaporation separation of ethanol/water mixtures. The effects of the viscosity of PDMS casting solution on the microstructures of the PDMS/PVDF composite membrane were studied by scanning electron microscope (SEM) characterizations and contact angle meter. The results indicated that the composite membrane prepared with the casting solution viscosity of 90 mPa·s exhibited the best separation performance: the total flux and separation factor were achieved 761 g/(m²·h) and 9.1, with 5% ethanol/water mass ratio in the feed at 313 K.

Key words: viscosity; PDMS; composite membrane; pervaporation

渗透汽化是根据不同组分在膜中溶解扩散速率不同而实现混合物分离的过程, 具有能耗低、分离系数大、过程简单等优点, 在水中少量有机物的回收、有机物中少量水的脱除和有机/有机混合物的分离中有广泛的应用前景^[1]。近年来, 由于渗透汽化分

离技术在提取生物质发酵液过程中低浓度醇类方面具备潜在的应用前景, 渗透汽化优先渗透有机物膜受到广泛的关注^[2]。制备高通量、高选择性的渗透汽化膜是该过程工业化应用的关键^[3]。目前, 提高膜性能(如通量、分离因子、长期稳定性)仍是人们

收稿日期: 2012-12-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(2009CB623400); 中国博士后科学基金(2011M501221)

作者简介: 赵旭红(1987—), 女, 山东潍坊人, 硕士生, 主要研究方向为膜材料制备及应用; 金万勤(联系人), 教授, E-mail: wqjin@njut.edu.cn.

追求的目标,而优化制膜工艺则是提高渗透汽化膜性能的重要手段之一^[4]。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜是一种代表性的渗透汽化疏水膜,在生物质燃料的生产、低浓度有机物的提浓和回收、有机物/有机物分离等领域有着广泛的应用^[5]。由于本身具有的柔性硅氧链常温下是弹性体,所以膜具有较高的选择性和透过性。由于PDMS膜材料本身力学强度低,因此实际应用中多制备成PDMS复合膜。本课题组在前期工作中,考察了聚合物浓度、交联剂浓度和浸涂时间对PDMS/陶瓷复合膜通量和分离因子的影响^[6]。陶瓷支撑体具有高力学强度、耐溶剂性、低传质阻力等优点,可应用于某些特殊体系(酸、碱、高温)的分离。有机支撑体价格相对较低并被广泛用于常规的有机物/水溶液体系分离。因此,考察了以多孔有机膜为支撑体制备PDMS复合膜。大量的研究表明,聚合物溶液的流变性对材料的加工成型及功能性质有着重要的影响^[7]。因此,笔者从调控涂膜溶液性质着手,以乙醇水溶液为分离对象,利用不同黏度聚合物溶液在聚偏二氟乙烯(PVDF)支撑体上制备PDMS复合膜,研究黏度对制备膜结构的影响,为PDMS/PVDF复合膜的实际应用提供一定的指导。

1 实验

1.1 材料和试剂

聚二甲基硅氧烷(PDMS),上海树脂厂有限公司;正硅酸乙酯(TEOS),中国医药集团上海化学试剂公司;正庚烷、二丁基二月桂酸锡,上海凌峰化学试剂有限公司;乙醇,南京化学试剂有限公司;孔径0.8 μm PVDF片式支撑体,美国Solvay公司。

1.2 复合膜的制备

将PDMS按1:10的质量比溶于正庚烷溶剂中搅拌均匀。溶液中加入一定量的交联剂TEOS和催化剂二丁基二月桂酸锡,分散均匀后分成4份静置。采用黏度计(美国BROOKFIELD公司,DV-II+PRO)分别测4份溶液的黏度,待溶液黏度分别达到10、50、90、130 mPa·s时脱泡,均匀涂布在PVDF支撑体上,室温下固化交联24 h后在393 K下干燥4 h保存备用。

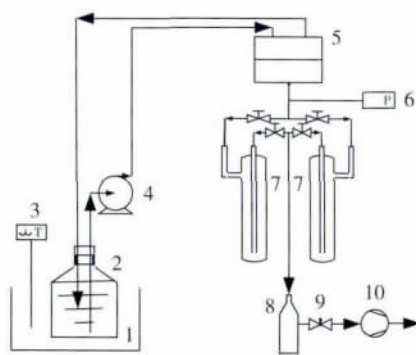
1.3 复合膜渗透汽化性能测试

1.3.1 复合膜表征及渗透汽化性能测试

通过扫描电子显微镜(SEM)(S4800,日本日立公司)观察膜表面和断面的微观形貌以及分离层厚度;采用视频光学接触角/表界面张力测量仪

(dropmeter A-400P,宁波海曙迈时检测科技有限公司)表征复合膜的表面疏水性。

渗透汽化实验在实验室自制的小型渗透汽化装置上进行,装置如图1所示。进料液为乙醇/水溶液,膜的有效膜面积为7.07 cm²,维持膜的渗透侧真空度为240 Pa。渗透液经气相色谱仪(GC-2014,日本岛津公司)分析后得到各组分的组成含量。



1—恒温水浴锅;2—进料贮罐;3—温度计;4—进料泵;5—膜组件;6—真空室;7—冷阱;8—缓冲罐;9—真空度调节阀;10—真空泵

图1 渗透汽化装置流程

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for pervaporation

1.3.2 分析方法

渗透汽化膜的分离性能指标如下。

通量定义为

$$J = \frac{m}{At} \quad (1)$$

分离因子定义为

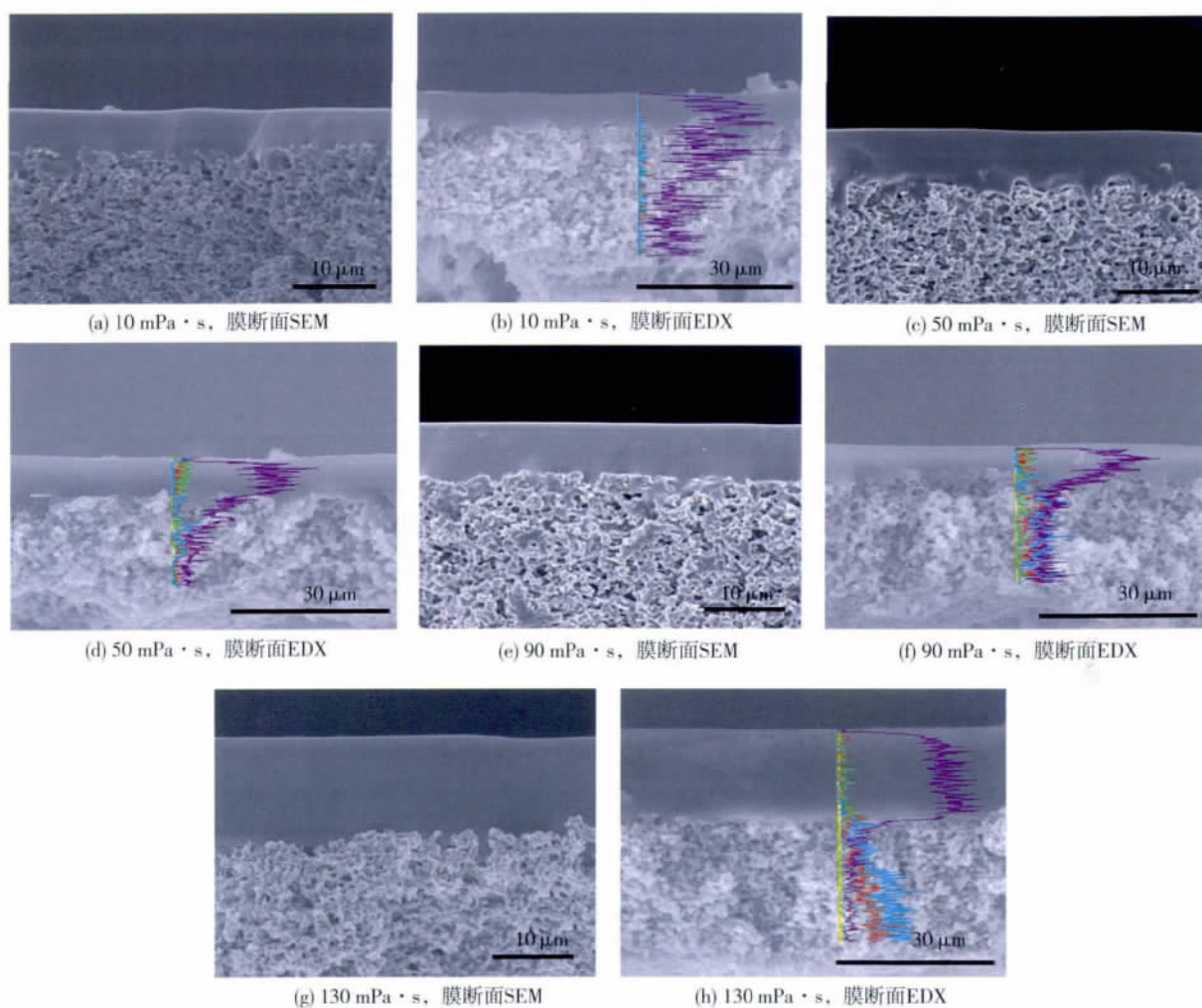
$$\alpha_{e,w} = \frac{w_{e,p}/w_{w,p}}{w_{e,f}/w_{w,f}} \quad (2)$$

式中: J 为组分的通量, g/(m²·h); α 为组分的分离因子; m 为渗透液质量, g; t 为时间, h; A 为有效膜面积, m²; w 为质量分数, g/g; 下标 e 和 w 分别表示乙醇和水; p 和 f 分别表示透过侧和原料侧。

2 结果和讨论

2.1 聚合物溶液黏度对PDMS/PVDF复合膜表面形貌的影响

不同聚合物黏度制备的PDMS/PVDF复合膜的断面SEM照片及X线能量色散光谱(EDX)分析结果如图2所示。从图2(a)、图2(c)、图2(e)、图2(g)可以看出:PDMS聚合物在PVDF支撑体上形成致密的薄膜,PDMS分离层和PVDF支撑层紧密结合,PDMS分离层的厚度分别为6.0、10.7、13.5和



紫色线为 Si 元素分布;绿色线为 O 元素分布;蓝色线为 F 元素分布;红色线为 C 元素分布
图2 不同聚合物黏度制备的 PDMS/PVDF 复合膜的断面 SEM 照片及 EDX 分析

Fig.2 SEM images and their corresponding EDX images of PDMS/PVDF composite membranes prepared by polymer solution with different viscosities

16.5 μm 。从图2(b)、图2(d)、图2(f)和图2(h)紫色 Si 元素分布曲线看出:随着涂膜溶液黏度的增加,膜的孔渗程度减小,这是因为溶液黏度的增加,聚合物溶液在支撑体表面成膜时流动性下降,从而导致孔渗减弱。

2.2 聚合物溶液黏度对 PDMS/PVDF 复合膜接触角的影响

接触角的大小反映材料的亲疏水性,接触角越大,表明材料的疏水性越强。不同聚合物溶液黏度下制备的 PDMS/PVDF 复合膜表面水的接触角变化情况如图3所示。从图3中可以看出:随着聚合物溶液黏度的增加,膜的接触角逐渐增大。当聚合物溶液黏度为 130 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 时,接触角可达 116.1° ,表明

增加聚合物溶液黏度能够提高复合膜的疏水性,从而有利于提高膜对乙醇的选择透过性。

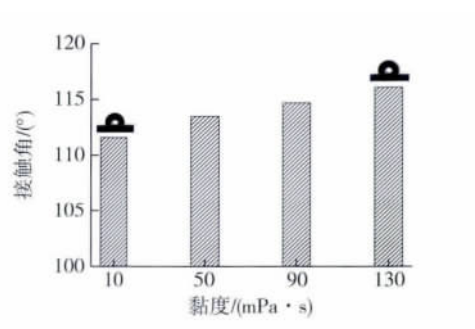


图3 不同聚合物溶液黏度下制备复合膜的接触角
Fig.3 Contact angle values for membranes prepared by polymer solution with different viscosities

2.3 聚合物溶液黏度对 PDMS/PVDF 复合膜渗透汽化性能的影响

图4为不同聚合物溶液黏度下制备的PDMS复合膜在进料乙醇质量分数为5%、进料温度为313 K时的渗透汽化结果。从图4可以看出:随着聚合物溶液黏度的增加,膜的分离因子基本保持在9左右,而在溶液黏度为90 mPa·s时通量达到最大为761 g/(m²·h)。这是由于膜通量主要受传质阻力的影响,PDMS/PVDF复合膜的传质阻力主要来源于两方面:涂覆在PVDF支撑体上的PDMS分离层和渗入PVDF支撑体的PDMS过渡层,分离层和过渡层越厚,传质阻力越大,通量越小。当涂膜液黏度较低时,制备的PDMS复合膜分离层的厚度较小,而孔渗现象严重导致PDMS过渡层的厚度增大。随着涂膜液黏度增加,PDMS分离层的厚度逐渐增加,而孔渗程度降低使得过渡层厚度减小。因此,在复合膜制备过程中需要调控分离层与过渡层的厚度匹配关系,尽可能降低复合膜的传质阻力,以获得最高通量。对于制备PDMS/PVDF而言,图4表明,涂膜液黏度为90 mPa·s时制备的PDMS/PVDF复合膜性能最佳。在313 K下,在质量分数为5%乙醇水溶液中,总通量和分离因子分别为761 g/(m²·h)和9.1。

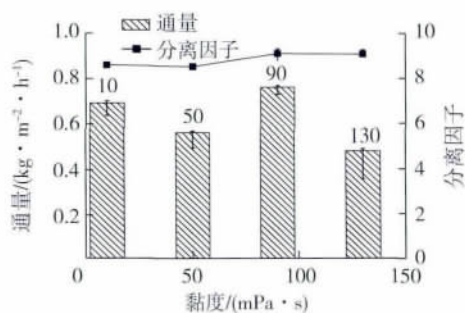


图4 不同聚合物溶液黏度下制备复合膜的渗透汽化性能

Fig. 4 Pervaporation performance of membranes prepared by polymer solution with different viscosity

3 结论

制备了PDMS/PVDF复合渗透汽化复合膜,在乙醇水溶液透醇过程中表现出优异的渗透汽化性能。聚合物溶液黏度对制备的膜性能有显著的影响。调控聚合物溶液黏度为90 mPa·s时制备的PDMS/PVDF复合膜渗透汽化性能最佳,在313 K下,在质量分数为5%乙醇水溶液中,总通量和分离因子分别为761 g/(m²·h)和9.1。

参考文献:

- [1] Shao P, Huang R Y M. Polymeric membrane pervaporation [J]. Journal of Membrane Science 2007, 287(1):162-179.
- [2] Liu G P, Hou D, Wei W, et al. Pervaporation separation of butanol-water mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membrane [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering 2011, 19(1):40-44.
- [3] 周浩力, 苏仪, 万印华. 全硅沸石/聚二甲基硅氧烷渗透汽化膜制备及分离性能 [J]. 化学工程 2011, 39(3):46-49.
- [4] Wei W, Xia S S, Jin W Q, et al. Interfacial adhesion between polymer separation layer and ceramic support for composite membrane [J]. AIChE Journal 2010, 56(6):1584-1592.
- [5] Mishima S, Nakagawa T. The behavior of solute organic compounds and water in poly(dimethylsiloxane) [J]. Journal of Applied Polymer Science 2000, 78(6):1304-1311.
- [6] Xiangli F J, Wei W, Jin W Q, et al. Optimization of preparation conditions for polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite pervaporation membranes using response surface methodology [J]. Journal of Membrane Science 2008, 311(1):23-33.
- [7] Shi L, Wang R, Cao Y M. Effect of the rheology of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) dope solutions on the formation of microporous hollow fibers used as membrane contactors [J]. Journal of Membrane Science 2009, 344(1):112-122.