

doi: 10.3969/j.issn.1671-7627.2016.02.014

支撑体结构对聚二甲基硅氧烷复合膜 界面结合行为的影响

杭颖婷 李宇开 刘公平 金万勤

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

摘要: 渗透汽化性能及结构稳定性是复合膜的重要评价指标。采用纳米划痕技术原位表征分离层与支撑体的界面结合强度。以聚二甲基硅氧烷(PDMS)化合物作为膜材料,详细考察管式多孔陶瓷支撑体粗糙度及孔径对 PDMS 复合膜界面结合强度及渗透汽化性能的影响。结果表明:陶瓷支撑体粗糙度为 $1\ \mu\text{m}$ 平均孔径为 $200\ \text{nm}$ 制备的复合膜结构稳定性及渗透汽化性能最佳,临界载荷为 $27\ \text{mN}$,当进料温度为 $40\ ^\circ\text{C}$ 时,膜对 1% 丁醇水溶液的通量可达 $1\ 139\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子为 22。

关键词: 界面结合强度;复合膜;纳米划痕;渗透汽化

中图分类号: TQ028.8

文章编号: 1671-7627(2016)02-0070-06

Effects of nanostructure of support layer on scratch behavior of polydimethylsiloxane composite membrane

HANG Yingting, LI Yukai, LIU Gongping, JIN Wanqin

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

Abstract: Pervaporation performance and structural stability play important roles in the evaluation of composite membranes. An *in-situ* nano-scratch technique was employed to probe interfacial adhesion between separation layer and porous support layer. Polydimethylsiloxane (PDMS) had been used for the active layer, and the roughness and the pore size of tubular ceramic support layers were evaluated to achieve the composite membranes with simultaneously high structural stability and separation performance. Results indicated that the composite membrane prepared with the roughness of $1\ \mu\text{m}$ and the pore size of $200\ \text{nm}$ exhibited the best separation performance and structural stability, the membrane with $27\ \text{mN}$ critical load showed a total flux of $1\ 139\ \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and separation factor of 22 for 1% *n*-butanol-water mixtures at $40\ ^\circ\text{C}$.

Key words: interfacial adhesion; composite membrane; nano-scratch; pervaporation

渗透汽化是一种非常有前景的分离技术,具有高选择性、低能耗、操作简单等优点,被广泛应用于

收稿日期: 2015-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(2149580015, 21476107); 教育部创新团队发展计划(IRT13070)

作者简介: 杭颖婷(1990—),女,江苏南通人,硕士,主要研究方向为渗透汽化复合膜;金万勤(联系人)教授, E-mail: wqjin@njtech.edu.cn.

引用本文: 杭颖婷,李宇开,刘公平,等. 支撑体结构对聚二甲基硅氧烷复合膜界面结合行为的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2016, 38(2): 70-75.

有机溶剂脱水、有机物回收及有机混合物的分离^[1-5]。渗透汽化过程的核心是渗透汽化膜,均质膜无法同时满足通量及分离因子的要求,为了获得高的渗透通量,目前使用的渗透汽化膜均为复合膜。复合膜是由致密的分离层及低传质阻力的多孔支撑体两部分组成。优异的分选性能及稳定性是实现渗透汽化复合膜工业化的两大关键因素。在渗透汽化过程中,聚合物膜材料容易受到摩擦作用发生磨损或发生高度溶胀导致分选性能降低且稳定性下降,因此复合膜的界面结合强度在很大程度上决定了其实际应用的可靠性及使用寿命^[6]。用于提高复合膜界面结合强度的方法主要有对支撑体进行亲疏水改性^[7]及引入过渡层^[8]。然而,目前能够定量表征复合膜界面结合强度的方法仍比较有限,最常用的主要是剥离法^[9],但由于该方法对样品要求高、重复性差且仅适用于平板膜,难以用于测试其他构型的复合膜的界面结合强度。纳米划痕技术具有精度高、重复性好、适用范围广等优点,近年来受到了广泛关注。本课题组在前期工作中基于该技术考察了不同复合膜的界面结合力^[10-12]。

因聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有化学稳定性、耐热耐寒性、疏水性、抗溶剂性和良好的运动性,所以PDMS膜具有很好的应用前景^[13]。实验室前期的工作以无机多孔陶瓷为支撑体制备的PDMS复合膜,在渗透汽化操作中显示出优异的分选性能及稳定性^[14]。因此,本文使用纳米划痕技术原位表征渗透汽化复合膜的界面结构稳定性。以具有不同微观结构的多孔陶瓷作为支撑体制备PDMS复合膜,详细考察粗糙度及孔径对复合膜界面结合强度及分选性能的影响,优化最佳的PDMS/陶瓷复合膜制膜条件。

1 实验

1.1 主要试剂与材料

聚二甲基硅氧烷(PDMS),上海树脂厂有限公司;正庚烷、二丁基二月桂酸锡,上海凌峰化学试剂有限公司;正硅酸乙酯(TEOS),中国医药集团上海化学试剂公司;丁醇(分析纯),无锡市亚盛化工有限公司;去离子水(实验室自制);管式陶瓷支撑体,南京九思高科技有限公司。

1.2 复合膜的制备

将PDMS按一定的比例溶于正庚烷溶剂中,搅

拌均匀后,向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)后静置,待其充分反应交联。采取浸渍-提拉的方法制备复合膜^[15],将支撑体在涂膜溶液中浸泡60 s后取出。常温下干燥24 h后将复合膜在120 °C下加热10 h。

1.3 表征

采用泡压测试的方法测试陶瓷支撑体平均孔径及孔隙分布^[16];采用粗糙度测试仪(JB-4C型,上海泰明光学仪器有限公司)测试陶瓷支撑体表面平均粗糙度;通过扫描电子显微镜(SEM,S4800型,日本日立公司)测试PDMS分离层厚度。

1.4 纳米压痕/划痕技术

复合膜的界面结合力使用纳米划痕技术(NanoTest™,英国微型材料公司)进行测试,测试示意图见图1。纳米划痕技术是利用圆锥形压头以线性连续增加的载荷划过复合膜表面,直至薄膜失效,并将对应的临界载荷(L_c)作为评价复合膜界面结合强度的度量。纳米划痕技术能够准确记录压头在划过样品表面时,划痕载荷、压入深度、摩擦力及摩擦因数等参数与划痕位移的关系。划痕实验采用锥角60°、尖端曲率半径5 μm、抛光深度20 μm的圆锥形压头,划痕方向一般规定为-Z方向,该方向与摩擦传感器方向一致。纳米划痕测试过程主要分为3步:预扫描、线性增加载荷扫描和后扫描。预扫描使用恒定载荷为0.05 mN的力划过样品表面,获得复合膜表面的粗糙度。第二步是压头以线性增加载荷划过样品表面,直至达到最大载荷80 mN,加载速率2 mN/s,划痕长度1 mm。第三步仍使用恒定载荷为0.05 mN的力扫描划痕的残余深度。在划痕过程中,划痕位移所对应的载荷、划痕深度、摩擦力及摩擦因数等通过软件自动记录。每个样品重复3次划痕实验,以保证实验的重复性和可靠性。

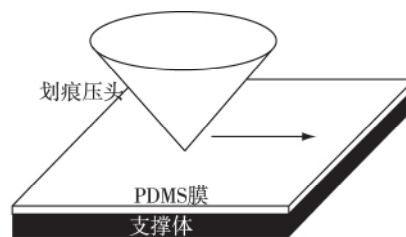
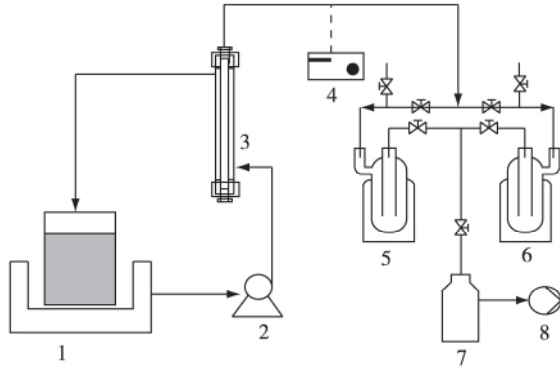


图1 复合膜纳米划痕测试示意图

Fig.1 Schematic diagram of nano-scratch test on composite membrane

1.5 渗透汽化性能的测试

渗透汽化实验采用的渗透汽化装置如图2所示。实验中,原料侧为质量分数为1%丁醇的水溶液,管式膜的有效膜面积为 2.56 cm^2 ,渗透侧真空度为 200 Pa 。原料侧及渗透侧组分浓度通过气相色谱仪(GC-2014型,日本岛津公司)进行检测。



1—料液罐;2—齿轮泵;3—管式膜组件;4—真空计;
5、6—冷阱;7—缓冲瓶;8—真空泵

图2 渗透汽化装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of apparatus for pervaporation

复合膜的渗透汽化性能评价指标主要有2个:渗透通量和分离因子。渗透通量为单位膜面积、单位操作时间内组分透过膜的量,通过称量一定时间内的冷阱收集前后的质量差进行计算,渗透通量(J)的计算公式见式(1)。

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

式中: m 为渗透组分的质量 g ; A 为膜面积 m^2 ; t 为收集时间 h 。渗透通量受很多因素影响,如膜的结构与性质、料液的组成与性质、操作温度、压力和流动状态等。

渗透物组成用气相色谱仪(氢火焰离子化检测器)进行分析。膜的选择性可以通过计算分离因子(α)分析,分离因子计算公式见式(2)。

$$\alpha = \frac{Y_i/Y_j}{X_i/X_j} \quad (2)$$

式中: X 、 Y 分别表示原料液和渗透物的质量分数;下标 i 、 j 分别为组分 i 和 j 。

2 结果与讨论

2.1 支撑体粗糙度对PDMS陶瓷复合膜界面结合强度及性能的影响

支撑层除了能提供有效的力学强度外,对复合

膜的界面结合行为及其表面能否形成薄且致密无缺陷的分离层均有显著影响^[17]。因此,首先考察支撑体粗糙度对PDMS陶瓷复合膜界面结合强度及性能的影响。支撑体粗糙度的大小通过打磨时间来控制,并使用表面粗糙度测试仪测试支撑体表面平均粗糙度(R_a)大小。不同粗糙度的支撑体在相同条件下以浸涂方式进行涂膜(涂膜液黏度相同),以保证复合膜具有相似的膜层厚度。陶瓷支撑体的平均粗糙度分别为 0.532 、 1.064 和 $2.151\text{ }\mu\text{m}$,对应的膜层厚度为 4.5 、 4.4 和 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

图3(a)~3(c)表示的是不同粗糙度陶瓷支撑体制备的PDMS复合膜的划痕摩擦力-位移关系曲线。一般来说,当摩擦力信号出现突变时,即可判定膜层与基底发生结合失效,此时所对应的载荷即为临界载荷,临界载荷通常作为评价分离层与支撑层界面结合强度的度量。从图3(a)~3(c)中可以看出:摩擦信号出现突变的位移(膜层破裂时所对应的划痕位移)随陶瓷支撑体粗糙度增大而增大。这种现象说明粗糙度较大时,复合膜表现出更高的临界载荷(划痕加载载荷线性增加)。图3(d)表示的是粗糙度对复合膜临界载荷的影响。由图3(d)可知:当陶瓷支撑体粗糙度从 $0.532\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $2.151\text{ }\mu\text{m}$ 时,PDMS/陶瓷复合膜界面临界载荷从 27.3 mN 增加到 36.5 mN 。一般来说,分离层与支撑层主要是通过机械力及界面化学键进行黏合的,而界面层分子间相互作用力会受到支撑体表面形貌的显著影响^[14]。根据Wenzel模型^[18],支撑体的亲水性及表面能会随粗糙度的增大而增大。因此,非极性PDMS涂膜液与极性陶瓷支撑体之间的化学势梯度增加,这有利于润湿的PDMS薄膜沉积在陶瓷支撑体表面。此外,陶瓷支撑体表面粗糙度增大,表面上有更多的凹槽、沟壑和多孔穴,为聚合物与支撑层提供了更多接触面积,这也能够增加复合膜的界面结合强度。

支撑体粗糙度对复合膜用于丁醇-水分离的渗透汽化性能的影响结果见图4。由图4可知:随着粗糙度的增大,渗透通量增加而分离因子下降。这是因为随着粗糙度的增大,分离层更易形成缺陷,使得选择性降低,且当分离层的厚度小于陶瓷支撑体粗糙度,PDMS层不足以完全覆盖陶瓷支撑体表面。这就说明当PDMS涂膜液涂敷在多孔支撑体表面时,支撑体的表面粗糙度会显著影响涂膜液在其表面的扩散,需要优化粗糙度来获得薄且完整的

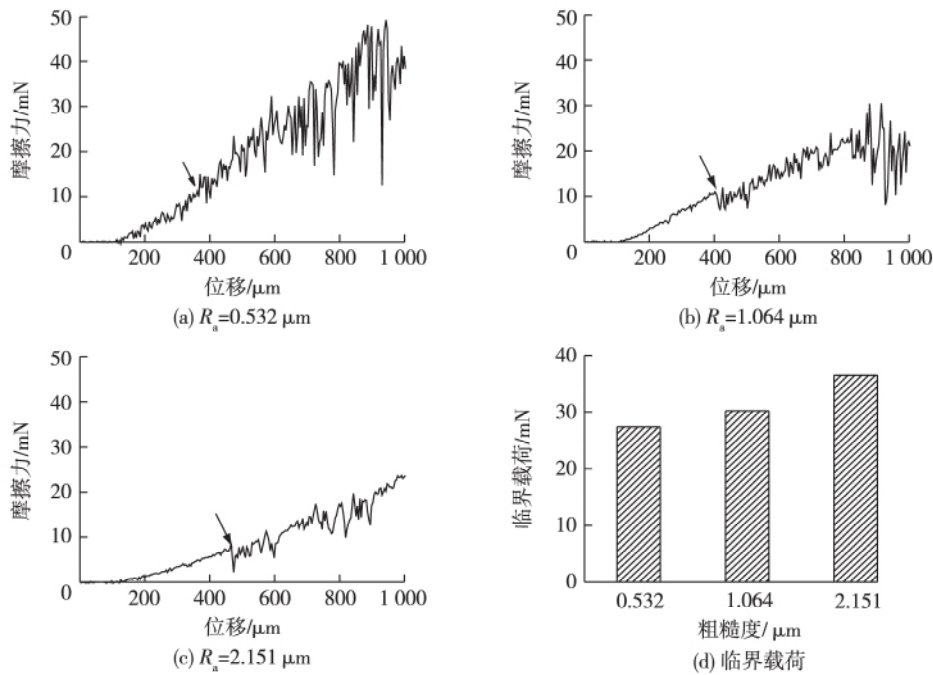


图 3 不同粗糙度陶瓷支撑体制备的 PDMS 复合膜的划痕曲线及临界载荷

Fig. 3 Scratch profiles and critical load of PDMS composite membranes supported on ceramic supports with different roughnesses

PDMS 复合膜,因此,综合考虑复合膜的界面结合强度及渗透汽化性能,当陶瓷支撑体粗糙度为 $1 \mu\text{m}$ 左右时,具有较好的界面结合力及渗透汽化性能:临界载荷为 30 mN ,当进料温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,膜对 1% 丁醇水溶液的通量可达 $1276 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子为 18 。

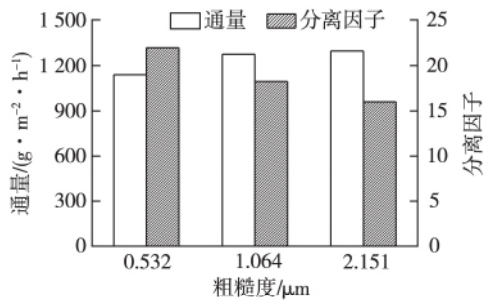


图 4 陶瓷支撑体粗糙度对 PDMS 复合膜渗透汽化性能的影响

Fig. 4 Effects of ceramic support roughness on pervaporation performance of PDMS composite membranes

2.2 支撑体孔径对 PDMS 陶瓷复合膜界面结合强度及性能的影响

与有机支撑体相比,无机陶瓷支撑体具有孔隙率高、传递阻力小的优点。理论上讲,为避免附

加的传质阻力,支撑体孔径应尽可能地大,然而从膜制备的角度讲,孔径过大会导致分离层渗入支撑体孔中,当涂膜液黏度较小时,也较难形成致密的膜层,因此需考察支撑体孔径对复合膜界面结合强度及渗透汽化性能的影响。不同孔径的陶瓷支撑体在相同条件(聚合物黏度相同)下进行浸涂,以保证复合膜具有相似的膜层厚度,且不同孔径的陶瓷支撑体平均粗糙度控制在 $1 \mu\text{m}$ 左右,支撑体的平均孔径分别为 50 、 200 、 800 和 1000 nm ,对应的分离层厚度分别为 6.5 、 4 、 4.3 和 $3.7 \mu\text{m}$ 。

图 5(a) ~ 5(d) 是具有不同孔径陶瓷支撑体制备的 PDMS 复合膜的划痕摩擦力-位移关系曲线。从图 5(a) ~ 5(d) 可以看出:摩擦信号出现突变的位移(膜层破裂时所对应的划痕位移)随陶瓷支撑体孔径的增大而增大。这种现象说明支撑体孔径较大时,复合膜表现出更高的临界载荷(划痕加载载荷线性增加)。图 5(e) 表示的是支撑体孔径对复合膜临界载荷的影响。由图 5(e) 可见:当陶瓷支撑体孔径从 50 nm 增加到 1000 nm 时,PDMS/陶瓷复合膜界面临界载荷从 21.3 mN 增加到 34.5 mN 。这是因为孔径较大时,PDMS 涂膜液很容易渗入至支撑体孔中,渗入孔中的 PDMS 把表面层和陶瓷支撑体连结在一起,从而有效增强分离层与支撑层的界

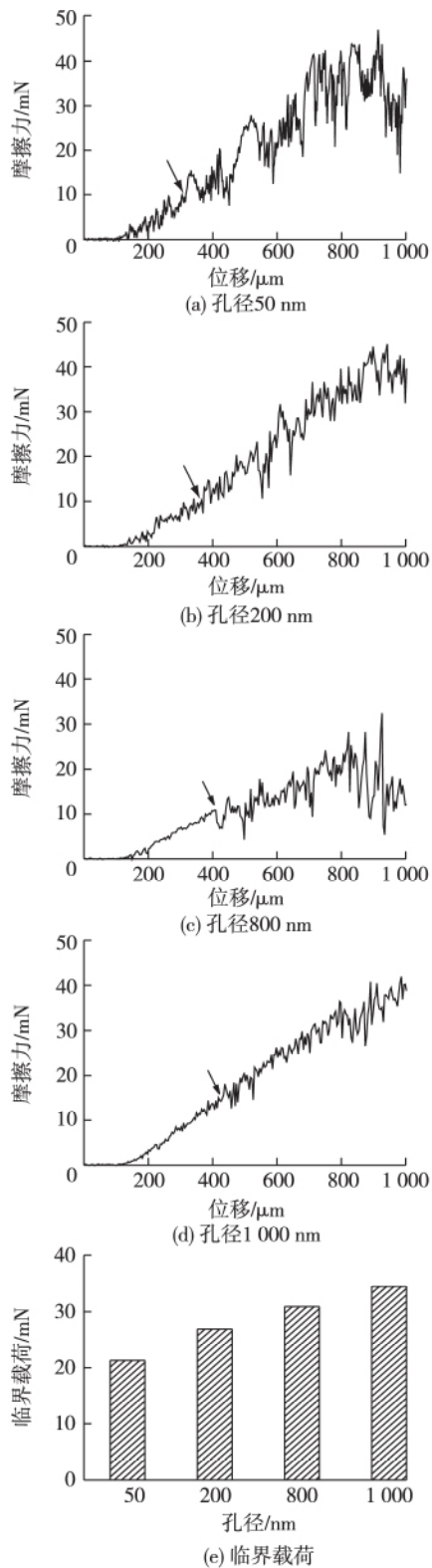


图5 不同孔径的陶瓷支撑体制备的PDMS复合膜的划痕曲线及临界载荷

Fig. 5 Scratch profiles and critical load of PDMS composite membranes supported on ceramic supports with different pore sizes

面结合强度。

支撑体孔径对复合膜用于丁醇-水分离的渗透汽化性能的影响结果见图6。由图6可知:随着孔径的增大,渗透通量先增大后减小,在孔径为200 nm的支撑体上制备的复合膜通量最大,孔径为50 nm的支撑体上制备的复合膜通量最小。一般来说,当支撑体孔径较大时,会使得更多的PDMS溶液浸渗至孔中,从而使膜层厚度降低而过渡层厚度增加,而膜层及过渡层均会显著影响复合膜的通量及选择性。因此,图6的现象可解释为孔径较小时,易形成相对厚的分离层,增加了分离层的传质阻力,因而渗透通量较小。而当支撑体孔径较大时,孔渗程度较为明显,分离层较薄而过渡层较厚,过渡层传质阻力增加,使得渗透通量降低;此外分离层较薄意味着存在更多的缺陷,从而选择性降低。因此,支撑体孔径为200 nm时制备的复合膜表现出较好的分离性能及界面结合强度:临界载荷为27 mN,当进料温度为40 °C时,膜对1%丁醇水溶液的通量可达1 139 g/(m²·h),分离因子为22。这就说明通过调节支撑体孔径可以同时得到薄且致密无缺陷的膜层及低传质阻力的过渡层。

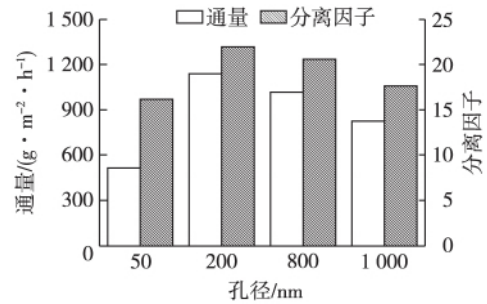


图6 陶瓷支撑体孔径对PDMS复合膜渗透汽化性能的影响

Fig. 6 Effects of ceramic support pore size on pervaporation performance of PDMS composite membranes

3 结论

1) 纳米划痕技术能够原位表征管式陶瓷支撑的PDMS复合膜的界面结合强度。

2) 支撑体的微结构对复合膜的界面结合行为及渗透汽化性能有显著的影响,较大的粗糙度和孔径有利于提高PDMS分离层与陶瓷支撑层之间的界面结合强度。调控支撑体粗糙度在1 μm左右,孔径为200 nm时,复合膜渗透汽化性能及界面稳定性

最优, 界面临界载荷为 27 mN, 且进料温度为 40 °C 时, 膜对 1% 丁醇水溶液的通量可达 1 139 g/(m²·h), 分离因子为 22。

参考文献:

- [1] SHAO P, HUANG R. Polymeric membrane pervaporation [J]. *Journal of membrane science* 2007 287: 162.
- [2] 毛凯, 相里粉娟, 陈祎玮, 等. 渗透汽化法分离水溶液中低质量分数的乙酸乙酯 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2008 30(5): 16.
- [3] 赵旭红, 刘公平, 卫旺, 等. 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 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)* 2013 35(5): 9.
- [4] 何勇, 王学瑞, 陈园园, 等. 真空抽吸晶种涂覆法制备中空纤维 NaA 分子筛膜 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2013 35(5): 24.
- [5] 郭凌云, 李家栋, 林晓, 等. ETS-4 分子筛膜的制备 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)* 2009 31(3): 64.
- [6] SHAO P, HUANG R, FENG X, et al. Composite membranes with an integrated skin layer: preparation, structural characteristics and pervaporation performance [J]. *Journal of membrane science*, 2005 254: 1.
- [7] LOU Y, LIU G, LIU S, et al. A facile way to prepare ceramic-supported graphene oxide composite membrane via silane-graft modification [J]. *Applied surface science* 2014 307: 631.
- [8] LI S, SRIVASTAVA R, PARNAS R, Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane [J]. *Journal of membrane science* 2010 363: 287.
- [9] ZHAO C, WU H, LI X, et al. High performance composite membranes with a polycarophil calcium transition layer for pervaporation dehydration of ethanol [J]. *Journal of membrane science* 2013 429: 409.
- [10] WEI W, XIA S, LIU G, et al. Interfacial adhesion between polymer separation layer and ceramic support for composite membrane [J]. *AIChE journal* 2010 56: 1584.
- [11] SHEN J, LIU G, HUANG K, et al. Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO₂ capture [J]. *Angewandte chemie international edition* 2015 54(2): 578.
- [12] HUANG K, LIU G, LOU Y, et al. A graphene oxide membrane with highly selective molecular separation of aqueous organic solution [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2014 53(27): 6929.
- [13] MISHIMA S, NAKAGAWA T. The behavior of solute organic compounds and water in poly(dimethylsiloxane) [J]. *Journal of applied polymer science* 2000 78: 1304.
- [14] 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: 23.
- [15] XIANGLI F J, CHEN Y, JIN W, et al. Polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite membrane with high flux for pervaporation of ethanol-water mixtures [J]. *Industrial & engineering chemistry research* 2007 46: 2224.
- [16] 黄培, 邢卫红, 徐南平, 等. 气体泡压法测定无机微滤膜孔径分布研究 [J]. *水处理技术*, 1996 22(2): 80.
- [17] PACKHAM D E. Surface energy, surface topography and adhesion [J]. *International journal of adhesion and adhesives*, 2003, 23: 437.
- [18] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. *Industrial and engineering chemistry*, 1936 28(8): 988.

(责任编辑 刘俊英)