

低温热致相分离法制备 PVDF-CTFE 多孔膜的研究

林 帅¹, 吕晓龙^{1,2*}, 张绍哲¹, 谷 杰¹, 任 凯¹

(1. 天津工业大学, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,

材料科学与工程学院, 生物化工研究所, 天津 300387;

2. 膜材料与膜应用国家重点实验室, 天津膜天膜科技股份有限公司, 天津 300457)

摘要: 利用低温热致相分离法制备了 PVDF-CTFE 多孔膜, 重点考察了甘油含量和凝固浴温度对成膜机理和性能的影响. 结果表明, 甘油有促进热致相分离 (TIPS) 和非溶剂致相分离 (NIPS) 的双重作用. 甘油含量的提高, 一方面作为非溶剂使铸膜液浊点温度与凝固浴温度的温差变大, 加强了 TIPS 效应, 使膜结构呈 TIPS 效应为主的双连续结构, 避免了 NIPS 效应所致典型的指状孔结构; 另一方面作为 NIPS 的致孔剂, 会加强 NIPS 效应, 促使发生双扩散, 生成更多孔结构, 二者竞争共同作用. 最终甘油含量的提高使 TIPS 效应占主导, NIPS 所致的皮层结构变薄, 膜断面结构从致密堆积状向多孔蜂窝状结构转变, 提高了膜的通透性. 当甘油添加量为 7.5% (质量分数) 时, PVDF-CTFE 中空纤维多孔膜综合性能最佳, 拉伸断裂强度达 2.6 MPa, 纯水通量达 860 L/(m² · h · MPa). 凝固浴温度的提高, 减少了铸膜液浊点温度与凝固浴的温差, 减弱了 TIPS 效应, 加强了 NIPS 效应的传质过程, 使膜结构从蜂窝状结构向指状孔结构转变, 皮层厚度增加, 导致膜孔隙率和纯水通量提高, 力学性能下降. 当凝固浴温度为 80 °C 时, PVDF-CTFE 平板多孔膜的纯水通量为 1 510 L/(m² · h · MPa), 拉伸断裂强度为 2.1 MPa.

关键词: 聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯; 低温热致相分离; 成膜机理; 多孔膜; 凝固浴温度

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0055-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.007

聚偏氟乙烯(PVDF)因具有优异的耐污染性和化学稳定性等优点成为了当前最受关注的制膜材料之一^[1-2]. 膜污染是膜应用过程中不可避免的问题, 碱洗是减轻膜污染的常规方法^[3-4]. 然而, 由于 PVDF 的耐碱性差, 这一过程通常会对 PVDF 膜造成不可逆的损伤, 从而限制了其在膜领域的广泛应

用和进一步发展^[5]. Ma 等^[6]研究表明, 聚偏氟乙烯三氟氯乙烯(PVDF-CTFE)作为 PVDF 的共聚物, 既拥有 PVDF 的优良性能, 又拥有更高的耐碱性、疏水性及易加工性. 但目前关于 PVDF-CTFE 多孔膜的制备方法研究较少.

NIPS法和TIPS法是常用的制膜方法. Wang

收稿日期: 2023-08-28; 修改稿收到日期: 2023-11-13

基金项目: 天津市高等学校新型膜材料及膜分离技术创新团队(TD13-5044); 山东省自然科学基金氟材料联合基金重点项目(ZR2019LFG007)

第一作者简介: 林 帅(1996-), 男, 河南邓州人, 硕士研究生, 研究方向为分离膜制备与应用. * 通讯作者, E-mail: 13920286131@163.com

引用本文: 林 帅, 吕晓龙, 张绍哲, 等. 低温热致相分离法制备 PVDF-CTFE 多孔膜的研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 55-63.

Citation: Lin S, Lyu X L, Zhang S Z, et al. Study on preparation of PVDF-CTFE porous membrane by low temperature thermally induced phase separation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 55-63.

等^[7]采用 NIPS 法制备了 PVDF-CTFE 平板膜,考察了添加剂氯化锂对膜结构的影响,结果发现,未加氯化锂时,膜结构呈指状孔和大的空穴,较低的孔隙连通性,影响膜的机械强度. TIPS 则是利用高沸点小分子稀释剂与聚合物在较高温度(聚合物熔点之上)时形成均相溶液,温度降低时铸膜液体系发生固-液或液-液相分离,形成多孔膜. 王晓琳等^[8]研究发现 TIPS 法制备的膜拥有更高的机械强度,膜结构通常为球粒聚集状、蜂窝状等结构. 但制膜温度需要在聚合物的熔点之上,通常在 200 ℃ 以上的温度,过高的温度也不利于亲水性高分子添加剂如 Pluronic F-127、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[9]、聚乙二醇(PEG)^[10]、聚乙烯醇(PVA)等的加入,同时对制膜设备的温度要求也高^[11]. 综上所述,为了解决 NIPS 法成膜力学性能差和 TIPS 法加工温度以及稀释剂选择的问题,吕晓龙等^[12]提出了一种新方法——低温热致相分离(L-TIPS)法并给出了具体的定义,即通过向聚合物与添加剂构成的混合物中加入溶剂,使成膜混合物在低于聚合物熔点的温度下成为均匀的铸膜液,控制铸膜液温度低于聚合物熔点、高于铸膜液的浊点温度,同时,凝固浴温度显著低于铸膜液浊点温度,这样,当铸膜液进入到凝固浴时,就会同时发生 TIPS 和 NIPS 相分离机制. 对于疏水膜来说,选用水溶性小分子非溶剂(例如甘油、PEG400 等)可以在成膜过程中完全溶出,既能改善膜的通透性又不会影响其疏水性,是一种简单便捷环保的方法. 水溶性非溶剂的致孔作用取决于其固含量以及 NIPS 发生的程度^[13]. 为了获得综合性能优异的 PVDF-CTFE 疏水膜,本研究选取水溶性小分子甘油作为非溶剂.

目前文献报道的 PVDF-CTFE 多孔膜的制备仅是 NIPS 法,存在指状孔导致膜力学性能差问题,并且关于 PVDF-CTFE 多孔膜强度或制备方法方面的研究较少. L-TIPS 法有望解决上述问题,因此笔者拟采用 L-TIPS 法制备 PVDF-CTFE 多孔膜. 通过改变甘油含量、凝固浴温度来探究 L-TIPS 制膜方法中甘油作用以及 TIPS 过程和 NIPS 过程的竞争机制,调节膜结构,提高 PVDF-CTFE 多孔膜的综合性能.

1 实验部分

1.1 材料

PVDF-CTFE 共聚物(Solvay Solef31508,质量

分数 18.66%CTFE),苏威集团;甘油,分析纯,凯玛特(天津)化工科技有限公司;纳米碳酸钙,工业级,中国廊坊津信超细化工有限公司;环丁砜,分析纯,凯玛特(天津)化工科技有限公司.

1.2 PVDF-CTFE 中空纤维膜的制备

将 PVDF-CTFE 和纳米碳酸钙按照一定比例预先混合搅拌均匀,通过双螺杆挤出机纺丝,中空流体为空压机提供的空气,双螺杆挤出机参数见表 1. 随后将得到的 PVDF-CTFE 中空纤维膜在水中浸泡清洗 2 d,再将膜丝泡入质量分数 4% 盐酸溶液中,以移除纳米碳酸钙,最终制得 PVDF-CTFE 中空纤维多孔膜.

表 1 纺丝条件
Table 1 Spinning conditions

纺丝条件	参数及变量
纺丝温度/℃	160
气隙距离/cm	2
凝固浴	自来水(15 ℃)
中空流体	空气
内径/外径/mm	0.8/1.2

表 2 中空纤维膜制备配方
Table 2 Preparation formula of hollow fiber membrane

膜型号	甘油质量分数/%	环丁砜质量分数/%
M1	0	50.0
M2	2.5	47.5
M3	5.0	45.0
M4	7.5	42.5
M5	9.0	41.0

注:聚合物和纳米碳酸钙质量分数分别为 30%、20%.

1.3 PVDF-CTFE 平板膜的制备

按照质量分数 PVDF-CTFE 为 25%,纳米碳酸钙为 5%,环丁砜为 63%,甘油为 7%的配比,在 160 ℃ 下搅拌成均一铸膜液,用 0.2 mm 的刮膜棒在 160 ℃ 下预热的玻璃板上进行刮膜,随后迅速放入不同温度的水凝固浴中固化,所得膜经过水洗和质量分数 4% 盐酸溶液浸泡,以去除溶剂和稀释剂,以凝固浴温度相应命名为 M20, M40, M60 以及 M80.

1.4 膜性能表征

1.4.1 形貌表征

断面观测是将样品浸在液氮中淬断后,将其贴在样品台上. 内表面观测则用刀片将膜丝剖开,将内表面贴至样品台上,喷金处理,用台式扫描电镜

(SEM)(Phenom-World Phenom XL)观察其断面结构和内外表面形貌。

1.4.2 最大孔径的测试

最大孔径表征采用乙醇始泡点测试法,通过式

(1)即可计算得到最大孔径^[14]:

$$r_{\max} = \frac{0.06378}{2p} \quad (1)$$

式中: r_{\max} 为膜孔的最大半径, μm ; p 为乙醇中始泡点压力,MPa。

1.4.3 结晶温度的测试

利用德国耐驰公司 DSC200F3 型差示扫描量热仪测试样品的结晶度。先将样品放在铝坩埚内,以 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,后维持 3 min 以消除热历史,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,得到结晶热焓。结晶度 X_c 由式(2)计算得到^[15]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \quad (2)$$

式中: ΔH_{100} 为“PVDF-CTFE100%”结晶时的热焓, 105 kJ/kg 。

1.4.4 断裂强力的测试

将中空纤维膜裁剪为 7 cm ,平板膜裁剪为长 7 cm ,宽 2 cm ,分别将样品固定在精密电子万能材料试验机的上下夹持器上(固定长度 5 cm)。设置拉伸速率为 200 mm/min ,均匀拉伸直至断裂,记录断裂强力值和断裂伸长值,每种样品测试 3 次得到算术平均值^[16]。

1.4.5 浊点测试

采用显微熔点测定仪对铸膜液进行浊点观测。将表 2 铸膜液样品夹在两方形盖玻片之间,以防止升温而导致的稀释剂蒸发。随后以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升

温速率升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 min ,再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,使用光学显微镜观察铸膜液降温过程,当铸膜液出现浑浊时,记录此时温度为浊点温度。

1.4.6 孔隙率的测试

将样品润湿,测其湿膜质量 W_s ,然后放入烘箱中干燥至恒重,测其干膜质量 W_g ;根据公式(3)计算得到孔隙率^[17],每种样品测试 3 次得到算术平均值。

$$\epsilon = \frac{(W_s - W_g)/\rho_a}{(W_s - W_g)/\rho_w + W_g/\rho_p} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ϵ 为孔隙率, $\%$; W_s 为湿膜的质量, g ; W_g 为干膜的质量, g ; ρ_w 为水的密度(1.0 g/cm^3); ρ_p 为聚合物的密度(1.78 g/cm^3)。

1.4.7 纯水通量测试

先将样品在 0.20 MPa 下预压 20 min ,再将压力调至 0.10 MPa ,稳定后测试膜的纯水通量 $[J, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})]$,用式(4)计算,每种样品测试 3 次得到算术平均值^[18]。

$$J = \frac{V}{S \cdot t} \quad (4)$$

式中: V 为透水量, L ; S 为膜的有效面积, m^2 ; t 为测试时间, h 。

2 结果与讨论

2.1 甘油含量对膜纯水通量和最大孔径的影响

图 1 为不同甘油含量下膜内外表面 SEM 形貌,表 3 为不同甘油含量下铸膜液浊点温度与凝固浴温差,图 2 为不同甘油含量下膜的纯水通量和最大孔径。

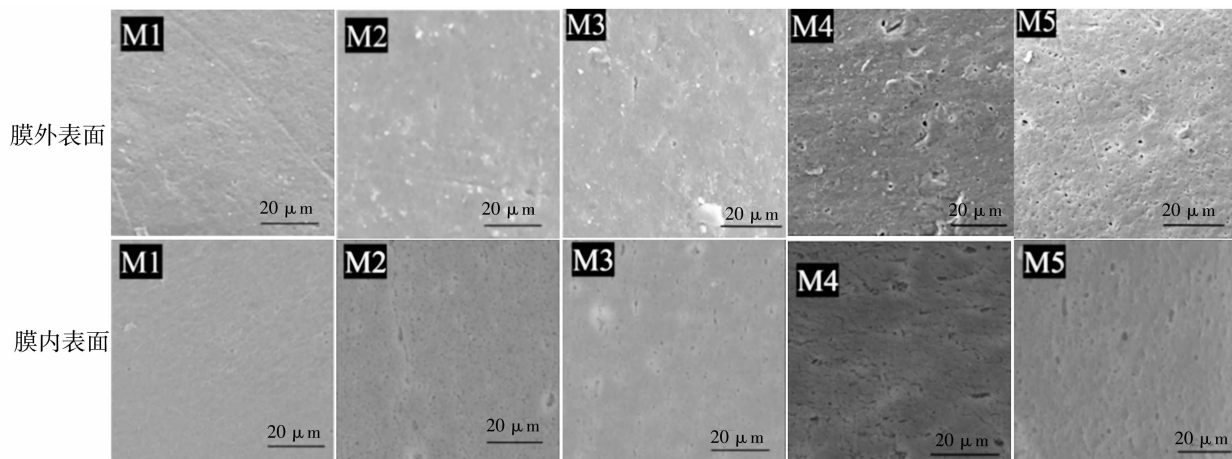


图 1 甘油含量对成膜内外表面 SEM 形貌的影响

Fig. 1 Effect of glycerol content on SEM morphology of inner and outer surfaces of the membrane

表 3 不同甘油含量的铸膜液浊点温度与凝固浴温差

Table 3 Cloud point temperature and coagulation bath temperature difference of casting solution with different glycerol contents

膜编号	甘油质量分数/%	浊点温度/℃	温差/℃
M1	0	39	24
M2	2.5	95	80
M3	5.0	125	110
M4	7.5	153	138
M5	9.0	164	149

注：凝固浴温度约为 15℃。

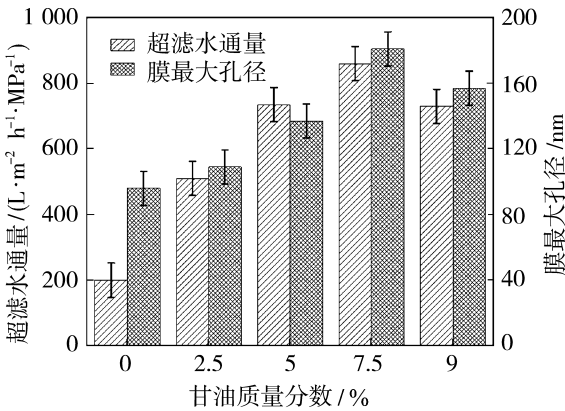


图 2 甘油含量对膜最大孔径和纯水通量的影响

Fig. 2 Effect of glycerol content on pure water flux and maximum pore size of membrane

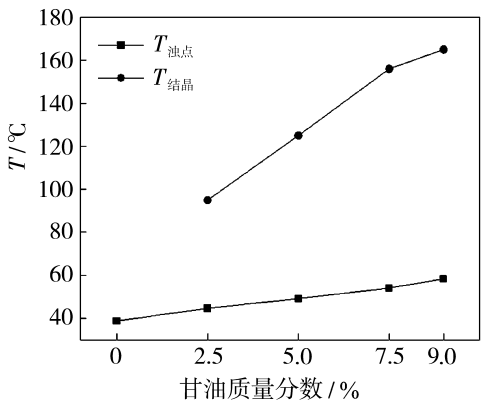


图 3 甘油含量对铸膜液相图的影响

Fig. 3 Effect of glycerol content on liquid phase diagram of casting solution

图 1 中膜编号 M1、M2、M3、M4 以及 M5 分别代表铸膜液中甘油质量分数为 0、2.5%、5.0%、7.5%和 9.0%的样品。通常在 L-TIPS 成膜过程中，TIPS 过程与 NIPS 过程是同时发生的，中空纤

维膜的外表面先与凝固浴水接触，此时水溶性甘油会率先与水凝固浴发生 NIPS 效应，其主要受甘油含量和 NIPS 发生程度的影响，表现为皮层厚度和膜外表面开孔数。膜的內表面是由空气支撑，则只受 TIPS 机理的影响。结合表 3 和图 3 可知，当铸膜液体系中不添加甘油时，铸膜液体系仅会发生 TIPS 效应的 S-L 相分离，膜的内外表面孔均较少，导致了较低的纯水通量[约为 200 L/(m²·h·MPa)]和最大孔径(96 nm)，如图 1 和图 2 所示。随着甘油含量的提升，增大了铸膜液浊点温度与凝固浴温度的温差，一方面作为非溶剂，进一步的增大了浊点与凝固浴温度的温差，强化了 TIPS 作用并使其占主导，致使膜內表面受 TIPS 的 L-L 相分离效应的影响，生成更多孔结构，膜最大孔径也呈 TIPS 机理为主现象，表现为增大趋势。另一方面也有 NIPS 致孔剂作用，生成更多孔结构，提高了膜的通透性。当提高甘油质量分数至 7.5%时，膜纯水通量和最大孔径分别提升至 860 L/(m²·h·MPa)和 182 nm。当甘油添加到最大量 9.0%时，此时过多的非溶剂，加速了 PVDF-CTFE 的固化^[19]，导致纯水通量和最大孔径的略微下降。结果表明，甘油有促进 TIPS 和 NIPS 的双重作用，添加适量的甘油，会促使 NIPS 和 TIPS 效应的发生，并使 TIPS 效应占主导，使得膜內表面生成更多孔结构，提高了膜的通透性。

2.2 甘油含量对膜力学性能的影响

图 4 显示了不同甘油含量下膜断面 SEM 形貌，图 5 和图 6 为不同甘油含量下膜的力学性能。

通常在 L-TIPS 法制备中空纤维膜过程中，TIPS 和 NIPS 作用几乎是同时发生的。当铸膜液与凝固浴接触时，水溶性稀释剂首先与较低温度的凝固浴水作用，发生 NIPS 机理形成皮层结构，随后由于传热速率要快于传质速率^[20]，膜的支撑层结构由 TIPS 机理形成，在固化成膜过程中，NIPS 和 TIPS 存在竞争机制。通过表 3 分析得知，当未加甘油时，浊点温度与凝固浴温度具有较小的温差，没有了甘油的致孔剂作用，NIPS 机理弱，此时成膜机理倾向于发生 TIPS 机理的 S-L 相分离，膜断面结构呈球粒堆积状，具有较低的孔隙率，这种结构使膜具有较大的拉伸强度。如图 5 和图 6 所示，未加甘油的 M1 显示了最高的力学性能，其拉伸断裂强度为 3.6 MPa，破裂压力为 0.5 MPa。随着甘油含量的提升，一方面作为非溶剂提高了浊点温度与凝固浴温度的温差，加强了 TIPS 的 L-L 相分离效应并使其占主

导,致使支撑层厚度增加并呈 TIPS 效应的双连续结构,避免出现指状孔(由 NIPS 传质过程引起的典型结构);同时也会有 NIPS 制孔剂作用,发生双扩散,生成更多孔结构,提高孔隙率,使膜结构变为疏松多孔. 如图 4 所示,这种结构相较于致密结构,力学性能会下降,符合常识. 当铸膜液体系中甘油质量分数提高至最大量 9%时,此时已在相分离的临界,过多的非溶剂进一步加速了 PVDF-CTFE 的固化,导致孔隙率下降,力学性能上升. 结果表明,甘油有促进 TIPS 和 NIPS 的双重作用,随着甘油含量的提高,使 TIPS 效应占主导,膜断面结构从致密向疏松多孔结构转变,提高了孔隙率. 当甘油添加量为 7.5%时,PVDF-CTFE 中空纤维多孔膜综合性能最佳,拉伸断裂强度达 2.6 MPa,纯水通量达 860 L/(m² · h · MPa).

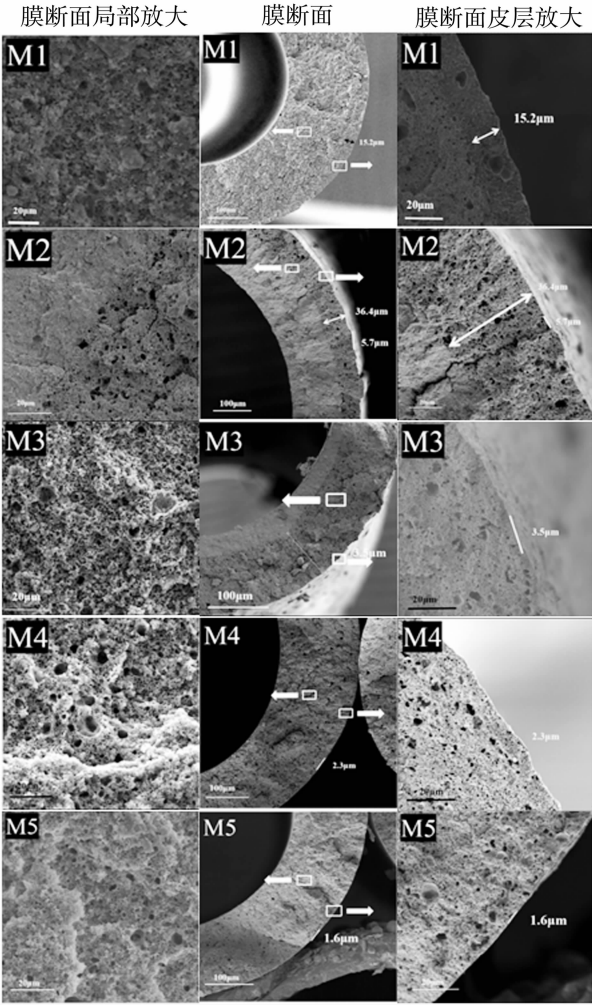


图 4 甘油含量对成膜 SEM 形貌的影响
Fig. 4 Effect of glycerol content on SEM morphology of membrane formation

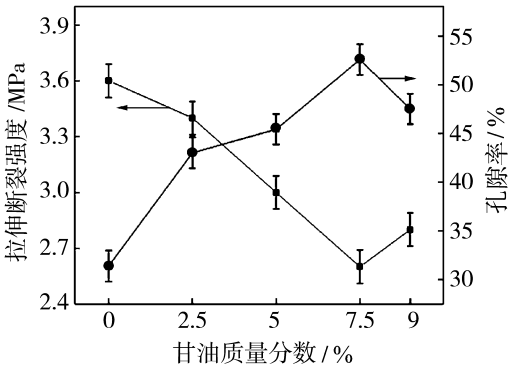


图 5 甘油含量对 PVDF-CTFE 膜力学性能的影响
Fig. 5 Mechanical properties of PVDF-CTFE membrane

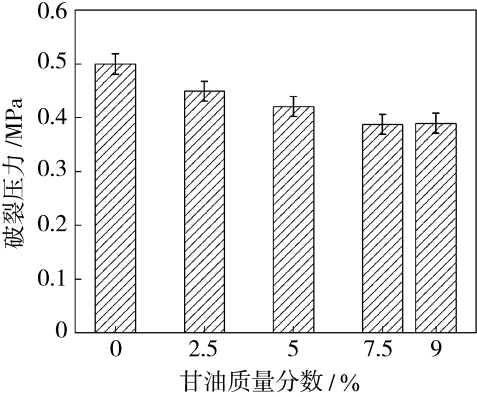


图 6 甘油含量对膜破裂压力的影响
Fig. 6 Effect of glycerol content on membrane rupture pressure

2.3 凝固浴温度对 PVDF-CTFE 平板膜纯水通量和最大孔径的影响

图 7 为不同凝固浴温度下膜的内外表面 SEM 结构,图 8 为不同凝固浴温度下膜的纯水通量和最大孔径.

膜编号 M20、M40、M60 以及 M80 分别代表凝固浴温度为 20、40、60、80 °C 样品. 从图 7、图 8 可以看出,当凝固浴温度为 20 °C 时,浊点温度与凝固浴温度有较大的温差,此时 TIPS 效应较强,NIPS 效应较弱,导致 M20 的外表面是少孔的皮层结构,此时膜通透性较低,纯水通量为 489 L/(m² · h · MPa). 随凝固浴温度的提高,铸膜液浊点温度与凝固浴温度间的温差变小,强化了 NIPS 效应,弱化了 TIPS 作用,加速了双扩散速率,导致溶剂、稀释剂作为 NIPS 致孔剂与水凝固浴更快的发生置换,使膜内外表面形成更大的孔结构. 如图 7 所示,M60 和 M80 成膜外表面形成了更多的孔洞结构,膜内表面孔结构向大孔转变,提高了膜通透性,因此膜 M40、

M60 以及 M80 的纯水通量和最大孔径均呈提高趋势. 结果表明,凝固浴温度的提高,强化了 NIPS 效应,抑制了 TIPS 效应,促使膜内外表面形成更多孔

洞结构,提高了膜的通透性;当凝固浴温度达到 80 ℃时,即 M80 纯水通量和最大孔径分别提高至 1 518 L/(m² · h · MPa)和 1 187 nm.

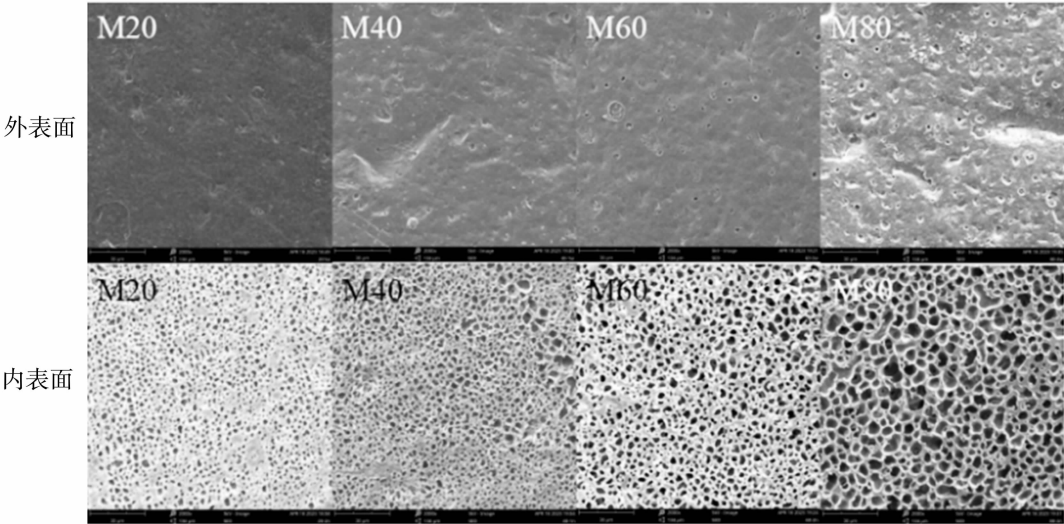


图 7 凝固浴温度对膜内外表面结构的影响

Fig. 7 Effect of coagulation bath temperature on inner and outer surface structure of membrane

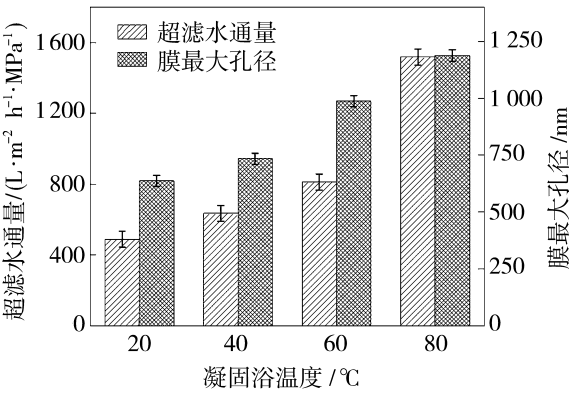


图 8 不同凝固浴温度下 PVDF-CTFE 膜的纯水通量和最大孔径

Fig. 8 Pure water flux and maximum pore size of PVDF-CTFE plate membrane

2.4 凝固浴温度对 PVDF-CTFE 平板膜力学性能的影响

图 9 为不同凝固浴温度下膜断面 SEM 结构, 图 10 为不同凝固浴温度下膜的力学性能.

在 L-TIPS 制膜过程中,铸膜液接触凝固浴,首先会发生 NIPS 效应形成皮层,随后由于传热速率要快于传质速率,支撑层则由 TIPS 效应生成. 从图 9~图 11 分析可知,当凝固浴温度为 20 ℃时,浊点温度与凝固浴温度具有较大的温差,低温相对抑制了 NIPS 过程的双扩散,加强了 TIPS 作用,使膜断面靠近皮层侧呈多孔蜂窝状结构,内侧呈致密堆积状. 因此,当凝固浴温度为 20 ℃时,即 M20 的拉伸断裂强度和破裂压力最大,分别为 2. 4和 0. 12 MPa. 随着凝固浴温度的进一步提高,浊点温度与凝固浴

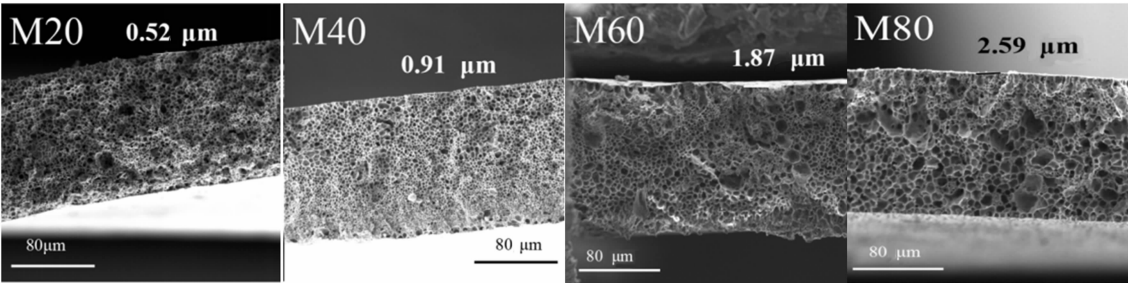


图 9 不同凝固浴温度下 PVDF-CTFE 膜的断面结构

Fig. 9 Cross section structure of PVDF-CTFE membrane

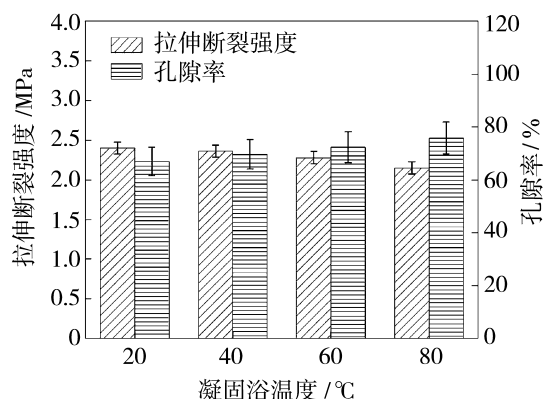


图 10 不同凝固浴温度下 PVDF-CTFE 膜的力学性能

Fig. 10 Mechanical properties of PVDF-CTFE membrane

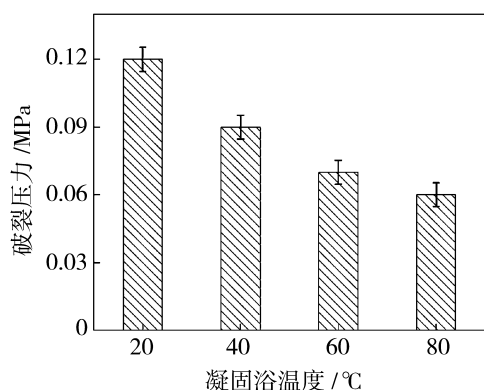


图 11 不同凝固浴温度下 PVDF-CTFE 膜的破裂压力

Fig. 11 Rupture pressure of PVDF-CTFE membrane

的温差变小,抑制了 TIPS 效应,加强了 NIPS 效应的双扩散过程,促使了溶剂、稀释剂与凝固剂水的双扩散,使膜断面靠近皮层侧出现了指状孔结构,皮层厚度增加,皮层里侧呈多孔蜂窝状结构.此时成膜孔隙率明显增加,从而膜拉伸强度呈下降趋势.当凝固浴温度达到 80 °C 时,M80 的拉伸断裂强度和破裂压力分别降低至 2.1 和 0.06 MPa.结果表明,凝固浴温度的提高,强化了 NIPS 效应,促使膜断面生成指状孔,提高了孔隙率.当凝固浴温度为 80 °C 时,PVDF-CTFE 平板多孔膜具有最佳的综合性能,其纯水通量为 1 510 L/(m² · h · MPa),拉伸断裂强度为 2.1 MPa.

3 结论

基于目前 PVDF-CTFE 多孔膜仅用 NIPS 法制备存在力学性能差的问题,本研究利用 L-TIPS 法制备了 PVDF-CTFE 中空纤维和平板多孔膜,并重点考察了甘油含量和凝固浴温度对成膜机理以及

对膜结构和性能的影响,以制备出综合性能优异的 PVDF-CTFE 多孔膜.考察甘油含量发现,甘油的添加有促进 TIPS 和 NIPS 的双重作用.随着甘油含量的提高,作为非溶剂,提高了浊点温度与凝固浴温度的温差,加强了 TIPS 效应并使其占主导,致使膜断面结构从致密堆积状向多孔蜂窝状结构转变;同时作为 NIPS 致孔剂,促使双扩散,生成更多孔结构,提高了膜的通透性.当甘油添加量为 7.5% 时,PVDF-CTFE 中空纤维多孔膜综合性能最佳,拉伸断裂强度达 2.6 MPa,纯水通量达 860 L/(m² · h · MPa).通过考察凝固浴温度发现,凝固浴温度的提高,使铸膜液浊点温度与凝固浴的温差变小,减弱了 TIPS 效应,加强了 NIPS 效应的传质过程,使膜结构从蜂窝状结构向指状孔结构转变,皮层厚度增加,导致膜孔隙率和纯水通量的提高,力学性能的下降.当凝固浴温度为 80 °C 时,PVDF-CTFE 平板多孔膜的纯水通量为 1 510 L/(m² · h · MPa),拉伸断裂强度为 2.1 MPa.

参考文献:

- [1] Souzy R, Ameduri B, Boutevi B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(39): 2839—2848.
- [2] Abidin A, Puspasari T, Nugroho W. Polymers for enhanced oil recovery technology[J]. Procedia Chem, 2012, 4: 11—16.
- [3] 孙煜珂, 吕晓龙, 孔 晓, 等. 聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯膜亲水化改性方法探究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5): 47—53.
- [4] 孙 斌, 陈 科, 张万里, 等. 三氟氯乙烯共聚物及其应用进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(10): 27—32.
- [5] Zhao L H, Lu X L, Wu C R. Flux enhancement in membrane distillation by incorporating AC particles into PVDF polymer matrix[J]. J Membr Sci, 2016, 500: 46—54.
- [6] Ma R H, Lu X L, Wu C R, et al. Performance design of a highly anti-fouling porous membrane with dual pH-responsiveness[J]. J Membr Sci, 2022, 660: 120886.
- [7] Wang J, Zheng L, Wu Z, et al. Fabrication of hydrophobic flat sheet and hollow fiber membranes from PVDF and PVDF-CTFE for membrane distillation[J]. J Membr Sci, 2016, 497: 183—193.
- [8] 陈 刚, 林亚凯, 王晓琳. 混合稀释剂对热致相分离法制备等规聚丙烯微孔膜的影响[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(6): 42—46.
- [9] 王献德, 刘 斌, 赵晓丹, 等. PVDF 中空纤维膜纺丝配

- 方对膜性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(4): 89—95.
- [10] Li X F, Wang Y G, Lu X L, *et al.* Morphology changes of polyvinylidene fluoride membrane under different phase separation mechanisms[J]. J Membr Sci, 2008, 320(1): 477—482.
- [11] 李沐霏, 唐元晖, 周 波. *N*-TIPS 法制备聚合物多孔膜的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(12): 21—26.
- [12] 逯志平, 吕晓龙, 武春瑞, 等. 低温热致相分离法制备聚偏氟乙烯中空纤维多孔膜的研究[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(1): 12—22.
- [13] Zhang H, Lu X L, Liu Z Y, *et al.* The unidirectional regulatory role of coagulation bath temperature on cross-section radius of the PVDF hollow-fiber membrane[J]. J Membr Sci, 2018, 550(1): 9—17.
- [14] 吕晓龙. 中空纤维多孔膜性能评价方法探讨[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(2): 1—6.
- [15] 赵学辉, 吕晓龙. 中空纤维膜孔径及其分布的测定[J]. 水处理技术, 2007, 10(7): 14—17.
- [16] 许胜东, 吕晓龙, 王汉利, 等. 疏水性 PVDF 多孔膜制备工艺优化研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(1): 50—56.
- [17] 吕晓龙, 武春瑞, 张 昊, 等. NIPS 法聚偏氟乙烯超滤膜的制备与应用[J]. 中国工程科学, 2014, 16(12): 35—45.
- [18] Zhao L H, *et al.* Activated carbon enhanced hydrophobic/hydrophilic dual-layer nanofiber composite membranes for high-performance direct contact membrane distillation[J]. Desalination, 2018, 446: 59—69.
- [19] Zhang H, Lu X L, Liu Z Y, *et al.* Study of the dual role mechanism of water-soluble additive in low temperature thermally-induced phase separation [J]. J Membr Sci, 2017, 543: 1—9.
- [20] 靳天天. TIPS 及 NIPS 复合法制备 PVC 多孔膜[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.

Study on preparation of PVDF-CTFE porous membrane by low temperature thermally induced phase separation

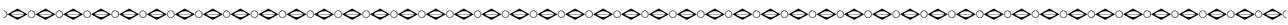
LIN Shuai¹, LYU Xiaolong^{1,2}, ZHANG Shaozhe¹,
GU Jie¹, REN Kai¹

(1. State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Process, School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Institute of Biochemical Engineering, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Membrane Materials and Membrane Applications, Tianjin Membrane Technology Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: In this paper, PVDF-CTFE porous membranes were prepared by using low temperature thermally induced phase separation (L-TIPS) method. The effects of glycerin content and coagulation bath temperature on the membrane formation mechanism and properties were investigated. The results showed that TIPS and NIPS can be promoted by adding glycerin. On the one hand, glycerin as a non-solvent, with the increase of its content, the temperature difference between cloud point temperature and coagulation bath temperature was increased. Thus the TIPS effect was strengthened, and the membrane structure presented a bicontinuous microporous structure caused by TIPS effect rather than the typical finger-like voids structure caused by NIPS effect. On the other hand, glycerin served as a pore-forming agent during the NIPS process. Therefore double diffusion process was promoted by adding glycerin and porous structure was more likely to generate with the increase of glycerin content, NIPS and TIPS effects competed against each other as the glycerin content increasing and the TIPS effect dominated in the end. Thus, thinner skin layer structure of the membrane and changes of the membrane cross-section structure from dense packing to porous honeycomb was observed. The permeability of the membrane was improve due to aforementioned structural changes. The PVDF-CTFE hollow fiber porous membrane possessed the

most comprehensive properties when the content of glycerin was 7.5% (mass fraction), the tensile strength was 2.6 MPa, and the pure water flux reached 860 L/(m² · h · MPa). With the increase of coagulation bath temperature, the difference between cloud point temperature of casting solution and coagulation bath temperature was reduced, TIPS effect was weakened, meanwhile the mass transfer process of NIPS effect was strengthened. The membrane structure changed from honeycomb structure to finger-like voids structure, and the thickness of skin layer increased, which leads to the increase of porosity and pure water flux of membrane and the decrease of mechanical properties. When the coagulation bath temperature reached 80 °C, the pure water flux of PVDF-CTFE flat porous membrane was 1510 L/(m² · h · MPa), and the tensile strength was 2.1 MPa.

Key words: polyvinylidene fluoride-trifluorochloroethylene; low temperature thermally induced phase separation; membrane forming mechanism; porous membrane; coagulation bath temperature



(上接第 54 页)

**Preparation of PDA/PEI–PVDF hollow fiber composite
ultrafiltration membranes via the combining of
co-deposition and cross-linking**

*FENG Ziteng¹, WANG Tong¹, LIN Yakai¹, WANG Lin^{1,2},
YU Lixin¹, WANG Xiaolin¹*

(1. Beijing Key Laboratory of Membrane Materials and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Zhenjiang Tsing Membrane Technology Co. Ltd., Zhenjiang 212141, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes are extensively employed across various fields owing to their remarkable chemical stability, elevated temperature resistance, and robust mechanical strength. The precise modulation of membrane pore dimensions and hydrophilicity plays a pivotal role in optimizing membrane separation efficiency, stability, and longevity. In this study, we proposed a co-deposition method of dopamine (DA) and polyethyleneimine (PEI) with cross-linking through glutaraldehyde to regulate the pore size and hydrophilicity of PVDF hollow fiber membranes. Reduction of the pore diameter from (119.0 ± 3.55) nm to (16.2 ± 0.36) nm and contact angle from 107.7° to 61.4° was achieved, simultaneously achieving membrane pore size and hydrophilicity regulation, leading to the preparation of a high-performance PDA/PEI–PVDF hollow fiber hydrophilic ultrafiltration membrane. The resulting membrane exhibited a rejection rate of more than 95% for 20 nm silica nanoparticles. The findings of this study provide a novel approach for tuning the performance of ultrafiltration/microfiltration membranes.

Key words: composite ultrafiltration membrane; dopamine; polyethyleneimine; co-deposition; hydrophilicity