

文章编号:1674-2869(2015)05-0055-05

# 聚偏氟乙烯-六氟丙烯多孔膜的制备和微结构

李卫,李晶晶,张芳,杜飞鹏\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘要:**为了研究非溶剂对多孔膜微结构的影响,采用浸没沉淀相转化法,以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,以甲醇、乙醇、乙二醇或丙三醇为非溶剂,制备了聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)多孔膜。扫描电子显微镜显示,铸膜液中没有添加非溶剂时,由于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)相对于水的扩散速度很快,导致多孔膜表面形成致密皮层,膜支撑层的孔结构为指状孔和海绵状孔相结合;而非溶剂甲醇和乙醇的添加,并没有明显改变多孔膜皮层的致密结构,支撑层仍然是指状孔和海绵状孔相结合;但是,多元醇的添加使制备的 PVDF-HFP 皮层和中间层具有较好的孔结构,孔隙率比较高。丙三醇添加到 PVDF-HFP 的制膜液中,使多孔膜的皮层形成了均匀的微孔结构,膜支撑层为拇指状大孔结构,孔隙率达到 81.3%。

**关键词:**聚偏氟乙烯-六氟丙烯;浸没沉淀相转化;多孔膜;微结构;孔隙率

中图分类号:0647;TQ028.8

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.011

## 0 引言

聚合物多孔膜在燃料电池膜材料、水净化处理等领域具有潜在的应用前景<sup>[1-2]</sup>。聚合物微孔膜的制备工艺对其性能的影响非常大。因此,选择合适的制备工艺在高性能聚合物微孔膜的制备方面具有重要的研究意义。目前,制备聚合物微孔膜的方法主要有 3 种<sup>[3-9]</sup>:热致相分离法、浸没沉淀相转化法、熔融拉伸法。热致相分离法适用于在室温下难以找到合适溶剂的、结晶性能较好并带有氢键作用的聚合物。熔融拉伸法主要适用于高结晶度的难溶聚合物,但是对膜材料的选取有一定的限制,制备的孔隙率也比较低。浸没沉淀相转化法是指将聚合物溶液体系刮涂在衬托物上形成液膜后,迅速浸入非溶剂中,溶剂扩散进入凝固浴,非溶剂扩散入聚合物膜中,经过一段时间的溶剂和非溶剂之间的交换,聚合物液膜发生液-液相分离和固-液相分离从而形成微孔膜。此法生产工艺简单,无溶剂挥发,污染低且具有很强的工艺可调节性,因此被广泛应用在聚偏氟乙烯多孔膜的工业生产中。

聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)与聚偏氟乙烯(PVDF)相比,具有更低的结晶度,在溶剂中的溶胀性增加,制备出的膜材料具有更好的柔顺性,同时保持了优良的化学稳定性、抗污染性、耐辐射性、耐热性及机械性能<sup>[10]</sup>。因此,PVDF-HFP

被认为是一种非常理想的微孔膜材料,在电池隔膜、离子交换膜、水净化处理膜等领域具有广阔的应用前景。本文采用浸没沉淀相转化法,通过添加非溶剂,研究多孔膜的微结构和孔隙率的变化,从而获取合适的多孔膜制备条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

PVDF-HFP(Kynar™ 2801)来自美国阿克玛公司。其他试剂均为分析纯,购自中国国药集团。形貌观察采用荷兰 FEI 公司的 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜(SEM)。

### 1.2 多孔膜制备

称量一定质量的 PVDF-HFP 粉末,放入单口烧瓶中,取一定量的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),在 80 °C 下磁力搅拌 12 h,使粉料完全溶解,并形成透明澄清的高分子溶液(质量分数 10%)。再将制备好的 PVDF-HFP 溶液用刮刀在玻璃板上刮涂成具有一定厚度的 PVDF 液膜(200 μm),静置 2 min 后,迅速浸入到凝固浴(去离子水)中,待溶剂和非溶剂相互交换完成后,提出玻璃板自然冷却。得到的膜在去离子水中浸泡 24 h(期间换水 2 次)后,置于通风处自然晾干,再在真空干燥箱中抽真空室温干燥 6 h,得到多孔膜。

为了研究添加剂的影响,在上述铸膜液中分别

收稿日期:2015-03-25

基金项目:武汉工程大学科学研究基金(K201464)

作者简介:李卫(1989-),男,湖北鄂州人,硕士研究生,研究方向:功能复合材料,\*通信联系人

添加质量与 PVDF-HFP 相等的甲醇、乙醇、乙二醇及丙三醇后,同样采用浸没沉淀相转化法制膜。

### 1.3 表 征

为了观察膜的断面以及表面结构,将干燥后的膜在液氮中冷冻脆断,得到新鲜的断面,再用导电胶将膜的正反表面或断面固定在试样台上,喷金后用 Sirion 200 型场发射扫描电子显微进行观察。

孔隙率采用干湿质量法测定,取一定面积的膜,测定膜厚度根据下列公式(1)进行计算<sup>[10]</sup>:

$$\rho = \frac{\Delta V_{\text{water}} - \Delta V_{\text{ethanol}}}{\Delta V_{\text{water}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $\rho$  为孔隙率,  $\Delta V_{\text{water}}$  是干膜浸入去离子水前后的体积差,  $\Delta V_{\text{ethanol}}$  是干膜浸入乙醇前后的体积差。

## 2 结果与讨论

以 PVDF-HFP 的 DMF 溶液为铸膜液,以水作为凝固剂(浴),制备了 PVDF-HEP 多孔膜。在制备工艺中,由于 PVDF-HEP 的质量分数高达 10%,因此聚合物溶液为浓溶液,非溶剂或凝固液的浸入很容易加速聚合物的沉淀。采用 SEM 观察相分离后 PVDF-HEP 膜的上表面(皮层)及断面(支撑层)的形貌。如图 1 所示,多孔膜的上表面形成了比较致密的皮层结构,在该放大倍率下,几乎没有孔呈现。而 PVDF-HEP 膜断面的 SEM 图显示,膜支撑层结构为不对称性孔结构,靠近上表面的断面层为指状孔结构,且可以观察到指状孔为非连续的结构,并没有贯穿整个断面;而中部以下断面层均为海绵状孔结构,阻止了指状孔的贯穿。这种多孔膜结构的形成与溶剂及凝固剂有很大的关系。DMF 与水具有很好的亲和性,相转化过程中,DMF 向凝固浴中扩散速度远大于水向内部的扩散速度<sup>[11-12]</sup>。当铸膜液浸入到凝固液中,DMF 迅速扩散到水中,导致铸膜液表面高分子浓度进一步增大,使浓相聚合物迅速沉淀而形成了致密的皮层结构。该致密化的皮层却延缓了溶剂与水的进一步交换。因此仅少量水浸入铸膜液中,导致靠近表层附近迅速发生了固液分相而形成了指状孔结构。而对于断面中下部,由于 DMF 对聚合物的良好溶解性,因此聚合物相的固化时间延长,易于形成比较均匀的海绵状孔结构。所以,我们看到的是靠近表皮为指状孔结构,而中下部为海绵状孔结构。膜的表面结构决定着膜的整体性能,影响着膜通量及截留率。仅 DMF 作为溶剂得到的 PVDF-HEP 微孔膜皮层非常致密,将会减小膜通量及增大截留率。

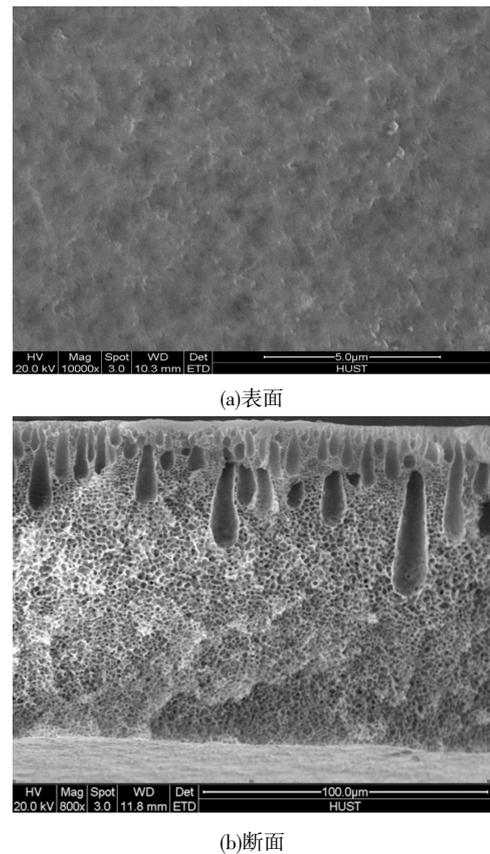


图 1 DMF 为溶剂制备的 PVDF-HEP 膜表面及断面的 SEM 图

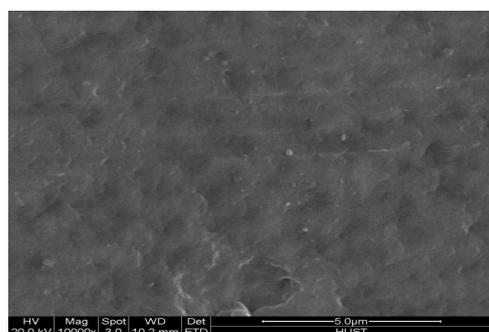
Fig. 1 SEM images of PVDF-HEP membrane prepared with DMF as solvent

为了得到具有微孔的皮层,首先在铸膜液中分别添加甲醇和乙醇这两种一元醇,考察了微孔膜的微结构的影响。从 SEM 图中,均可以看出两种条件下形成的膜的表面均为致密的皮层。致密皮层的形成主要是 DMF 迅速进入凝固液中而导致铸膜液表面聚合物浓相快速沉淀。甲醇或乙醇与 DMF 的作用相对比较弱,对 DMF 向水中的扩散制约比较小,DMF 相对于水的扩散速度仍然较快,因此铸膜液表面的溶剂由于扩散损失而造成了聚合物浓相发生液固分相。图 2(b)显示甲醇为添加剂时,膜的支撑层基本为指状孔,且大孔之间的隔膜为海绵状孔结构。因此,可以推测:由于甲醇对聚合物的凝胶作用,当 DMF/甲醇作溶剂时,铸膜液中的任意微区的组成已接近分相,当浸入凝固液中,少量水的进入迅速使聚合物稀相区之间的浓相包围圈受挤压断裂而使稀相之间相互融合并瞬时分相,形成大孔结构;而在大孔之间的浓相区,由于 DMF 对聚合物相具有强的稳定性,因此聚合物相的固化时间延长,形成了比较均匀的海绵状孔结构。图 2(d)显示,乙醇为添加剂时,支撑层靠近表面的区

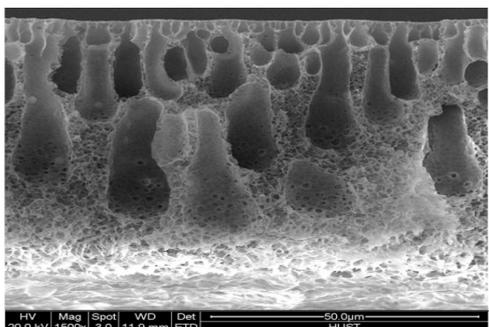
域为指状孔,而支撑层的中下部为海绵状孔,且指状孔的孔径要小于甲醇为添加剂的多孔膜的孔径.这种结构形成的原因还是由添加剂的影响造成的.乙醇对聚合物的凝胶作用要弱于甲醇,因此,铸膜液内部的相分离时间延长;尽管,少量水扩散进入

膜内造成表面附近的聚合物相迅速沉淀而呈指孔状,但是由于聚合物相的稳定而延迟分相,所以中下部为小孔,呈海绵状.

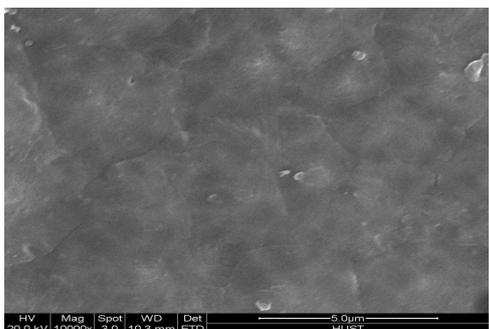
图 3 为多元醇作为添加剂的多孔膜的皮层及支撑层的 SEM 图.从图中可以看出,乙二醇为添加



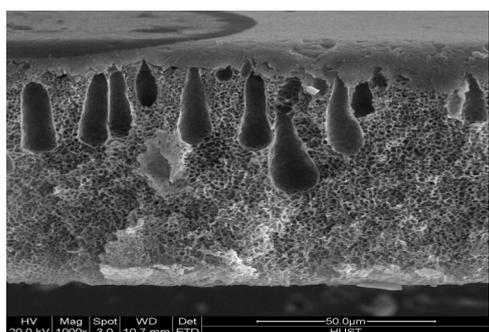
(a) 添加剂为甲醇的表面



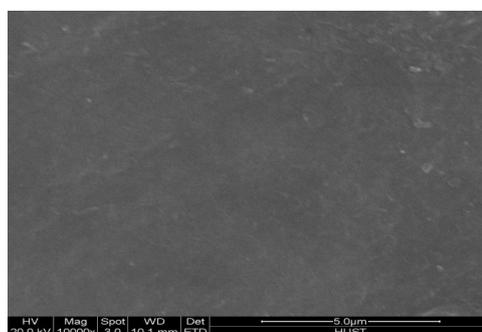
(b) 添加剂为甲醇的断面



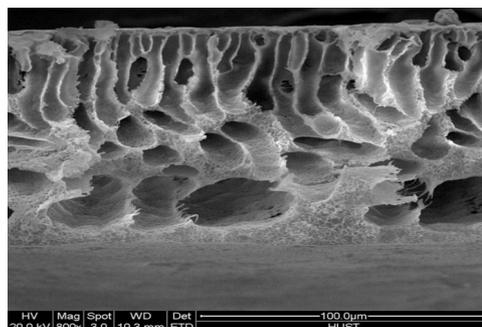
(c) 添加剂为乙醇的表面



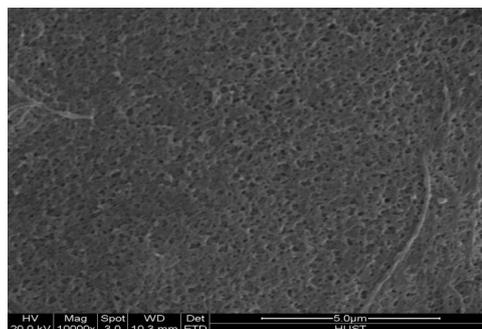
(d) 添加剂为乙醇的断面



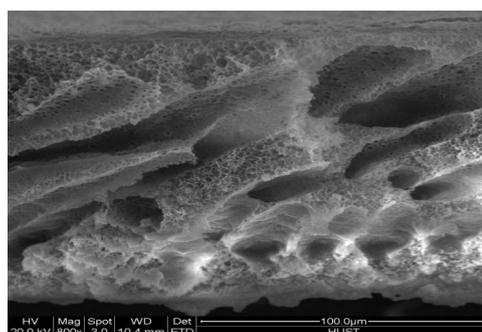
(a) 添加剂为乙二醇的表面



(b) 添加剂为乙二醇的断面



(c) 添加剂为丙三醇的表面



(d) 添加剂为丙三醇的断面

图 2 甲醇和乙醇两种添加剂 PVDF-HEP 膜的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of PVDF-HEP membrane prepared with DMF as solvent with methanol and ethanol as additive

图 3 多元醇作添加剂的 PVDF-HEP 膜的 SEM 图  
Fig. 3 SEM images of PVDF-HEP membrane prepared with DMF as solvent with glycol and glycerol as additive

剂的膜皮层仍比较致密,主要还是由于 DMF 的快扩散速度造成表面聚合物浓相迅速沉淀造成的。而支撑层呈现大孔结构,主要原因是由于乙二醇与 DMF 的相互作用抑制了 DMF 向凝固液中的扩散,导致相对更多的水向铸膜液中扩散,造成聚合物浓相崩溃、稀相长大,形成了大孔。以丙三醇为添加剂时,多孔膜的皮层呈现孔径比较均匀的孔状表面结构。而支撑层为大孔结构。与乙二醇相比,丙三醇与 DMF 的作用更强,对 DMF 的扩散抑制更厉害,导致铸膜液表面液固分相延迟,使得水持续地从皮层进入铸膜液中,这种持续的交换过程对皮层表面的破坏更为严重,因此皮层在丙三醇的作用下形成了比较均匀的孔。丙三醇对聚合物 DMF 溶液的凝胶作用较弱,因此铸膜液整体微区延迟分相。而皮层的延迟分相导致凝固液中更多的水进入铸膜液中;由于水的强凝胶剂作用,使靠近皮层的部分先形成大孔,随着水的不断进入,靠近皮层的大孔有足够的时间向整个膜纵向方向延伸,最终形成了贯穿性的大孔<sup>[13]</sup>。

比较纯溶剂和加了添加剂的溶剂所获得的多孔膜的孔隙率,发现 DMF/乙醇和纯 DMF 制备的多孔膜,孔隙率低于 50%;DMF/乙二醇制备的多孔膜孔隙率为 67.7%,DMF/丙三醇制备的多孔膜孔隙率为 81.3%。随着添加剂由一元醇向三元醇变化,多孔膜支撑层有海绵状孔向贯穿性大孔结构转变,且皮层由致密向均匀的多孔结构转变,因此 DMF/丙三醇制备的多孔膜孔隙率比较高,有利于应用时传质过程的顺利进行。

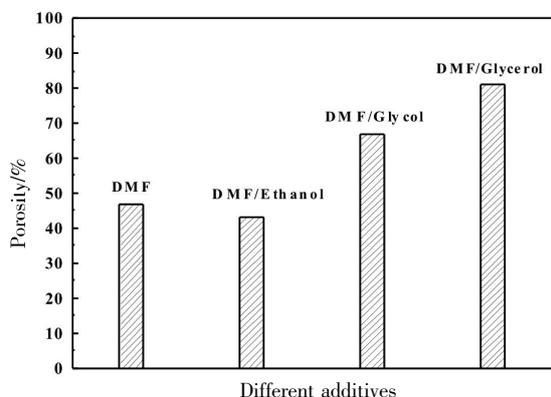


图 4 不同添加剂对 PVDF-HFP 膜的孔隙率影响

Fig. 4 the effect of different additives on the porosity of PVDF-HFP membranes

### 3 结 语

利用浸没沉淀相转化法,向 DMF 溶剂中加入不同的醇类有机溶剂制备了聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)多孔膜。添加多元醇制备的多孔

膜支撑层更容易形成大孔结构;且当添加剂为丙三醇时,多孔膜的皮层不再是致密的表层结构,而是孔径分布均匀的多孔皮层,支撑层呈贯穿性的大孔结构,这种多孔皮层和贯穿性大孔结合的多孔膜具有较高的孔隙率,达到 81.3%。因此,丙三醇添加到 PVDF-HFP 的 DMF 制膜液中,制备出的多孔膜,在燃料电池膜材料、水净化处理等领域具有潜在的应用前景。

### 致 谢

感谢武汉工程大学对本研究的资助!

### 参考文献:

- [1] 王为国,徐红军,王存文,等.超滤法处理酚醛树脂生产废水[J].武汉工程大学学报,2013,35(10):6-10.  
WANG W, XU H, WANG C, et al. Application of ultrafiltration membrane for phenolic resin wastewater treatment [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(10): 6-10.(in Chinese)
- [2] 汪艳,胡惠敏.聚乙烯醇改性聚丙烯微孔膜的性能[J].武汉工程大学学报,2014,36(5):38-41.  
WANG Y, HU H. Surface modification of polypropylene microporous membrane by coating polyvinyl alcohol[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(5): 38-41.(in Chinese)
- [3] 王纯,肖长发,黄庆林.聚对苯二甲酰对苯二胺多孔膜的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2014,30(12):149-154.  
WANG C, XIAO C, Huang Q. Fabrication and Characterization of Poly (p-Phenylene Terephthamide) Porous Membranes [J]. Polymer materials science and engineering, 2014, 30(12): 149-154.(in Chinese)
- [4] 刘敏,覃王,刘瑞来,等.热致相分离法制备聚乳酸多孔膜[J].高分子材料科学与工程,2014,30(5):159-162.  
LIU M, QIN W, LIU R, et al. Porous poly (L-Lactic Acid) films prepared by thermally induced phase separation[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(5): 159-162.(in Chinese)
- [5] 左丹英,徐又一,邹汉涛.PVDF体系浸没沉淀相转化的两步成膜机理的探讨[J].膜科学与技术,2009,29(1):29-35.  
ZUO D, XU Y, ZOU H. Research on two-steps formation mechanism of PVDF membrane by immersion precipitation[J]. Membrane Science and Technology, 2009, 29(1):29-35. (in Chinese)
- [6] 左丹英,徐又一,曾秋霞,等.浸没沉淀相转化法制

- 备结晶性聚合物微孔膜的研究进展[J]. 化学通报, 2008, 5: 336-342.
- ZUO D, XU Y, ZENG Q, et al. Progress of crystalline polymer membrane prepared by immersion precipitation phase inversion [J]. Chemistry, 2008, 5: 336-342.(in Chinese)
- [7] 田立, 张云, 汪朝晖, 等. 铸膜液中高分子量PVP含量对PVDF膜的影响[J]. 化工新型材料, 2014, 42(12): 185-188.
- TIAN L, ZHANG Y, WANG Z, et al. Influence of macromolecular PVP composition in casting solution on the formation of PVDF membranes[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(12):185-188.(in Chinese)
- [8] BOTTINO A, CAMERA-Rodab G, Capannellic G, et al. The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation [J]. Journal of Membrane Science, 1991, 57(1): 1 - 20.
- [9] LI X, WANG Y, LU X, et al. Morphology changes of polyvinylidene fluoride membrane under different phase separation mechanisms[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320 (1 - 2): 477 - 482.
- [10] MIAO R, LIU B, ZHU Z, et al. PVDF-HFP-based porous polymer electrolyte membranes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184: 420-426.
- [11] 左丹英, 徐卫林, 徐又一. 溶剂对PVDF铸膜液相转化和微孔膜皮-亚两层结构的不同影响[J]. 高分子学报, 2008, 6: 522-528.
- ZUO D, XU W, XU Y. Different influences of solvents on PVDF casting solution phase inversion and membrane skin-sublayer structure[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008, 6: 522-528.
- [12] 赵晓勇, 曾一鸣, 施艳芬, 等. 相转化法制备超滤和微滤膜的孔结构控制[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(4): 487-495.
- ZHAO X, ZENG Y, SHI Y, et al. Control of the pore structure of ultrafiltration and microfiltration membranes produced by phase inversion method[J]. Journal of Functional Polymers, 2002, 15 (4): 487-495. (in Chinese)
- [13] 左丹英, 曾友国, 徐又一. 浸没凝胶相转化制备聚合物膜的孔结构及其形成机理[J]. 高分子通报, 2008, 4: 29-35.
- ZUO D, ZENG Y, XU Y. Formation mechanism and morphology of pore in polymer membrane produced by immersion precipitation method [J]. Polymer Bulletin, 2008, 4: 29-35.(in Chinese)

## Preparation and microstructure of Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)porous membrane

LI Wei, LI Jing-jing, Zhang Fang, DU Fei-peng

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To investigate the effect of additives on the microstructure of membrane, porous membrane of Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) was prepared with N, N-dimethylformamide (DMF) as solvent and methanol, ethanol, ethylene glycol or glycerol as additives via immersion precipitation phase transformation method. Scanning electron microscope shows that the dense cortex is formed with only DMF as solvent and both finger holes and cavernous holes are formed in the support layer because of the solvent's fast diffusion rate. When methanol or ethanol was added, the dense cortex still exists and support layer remains the combination of finger holes and cavernous holes. The pores structure of cortex and support layer can be optimized via adding polyol into PVDF-HFP solution. After glycerol was added into the polymer solution, the formed PVDF-HFP membranes have large size pores of finger holes in the support layer structure and uniform micropores in dense cortex, and their porosity reached 81.3%. The addition of polyol can increase the size of pores and improve the porosity.

**Keywords:** Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene); immersion precipitation phase transformation method; porous membrane; microstructure; porosity

本文编辑: 龚晓宁