

扩散致相转化法制备结晶性聚合物多孔膜

杨振生^{1,2} 李凭力^{1,*} 常贺英¹ 王世昌¹

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要:介绍了扩散致相转化法制备结晶性聚合物多孔膜的研究现状。其三元等温成膜体系的相图包含液-液分相和固-液分相两种相分离方式,是理解成膜过程的重要工具,总结了成膜机理和膜的结构形貌:单纯S-L相分离生成粒子状对称膜结构;单纯L-L相分离生成蜂窝状非对称膜结构;两种相分离方式竞争发生将生成多样的混合膜结构。铸膜液浓度、非溶剂种类、铸膜溶剂组成、凝胶浴组成、制膜温度是影响膜结构形貌的主要因素。

关键词:扩散致相转化;浸入凝胶法;结晶性聚合物;多孔膜;膜制备

扩散致相转化(Diffusion-induced phase inversion)法是聚合物多孔膜制备的标准技术^[1],可用于制备微滤、超滤、反渗透、透析膜等。按照相分离发生方式的不同分为控制蒸发凝胶法、蒸汽相凝胶法、浸入凝胶法。浸入凝胶法最常用且研究较多。在控制蒸发凝胶法中,聚合物溶解在由易挥发的溶剂和难挥发的非溶剂组成的混合溶剂中,由溶剂的挥发导致相分离;在蒸汽相凝胶法中,包含聚合物和溶剂的铸膜液与非溶剂蒸汽相接触,由于吸收非溶剂到铸膜液内而发生相分离;在浸入凝胶法中,铸膜液浸入凝胶浴发生溶剂与非溶剂的逆向交换导致相分离。上述三种方法的相分离原理相同,都是基于溶剂、非溶剂的扩散或交换实现的,且可视为热力学等温过程^[2]。图1为采用浸入凝胶法制备多孔平板膜的示意图^[3]。

对扩散致相转化法成膜机理及多孔膜制备理论的研究多集中于无定型聚合物,如聚砜、聚醚砜。而结晶性聚合物,如醋酸纤维素、脂肪族聚酰胺、含氟聚合物、聚烯烃等,常表现出更好的力学性能和化学稳定性。有关结晶性聚合物制膜的研究报道较少,处于起步阶段,发现其成膜机理、固化方式与无定型聚合物体系、低结晶聚合物体系截然不同,需要综合考虑液-液(L-L)相分离和固-液(S-L)相分离对成膜过程的贡献,膜的结构形貌更加多样化,S-L相分离(聚合物结晶)的贡献常使膜孔的连通性更好,透过能力成倍增长^[4]。本文将综述分析扩散致相转化法结晶性聚合物多孔膜制备的热力学基础、成膜机理、膜的结构形貌、调控膜结构形貌的主要途径,并对研究、开发、应用进行展望。

1 结晶聚合物成膜体系的热力学

包含非溶剂(1)、溶剂(2)、聚合物(3)的三角形等温相图是理解扩散致相转化制膜过程的有用工具^[3]。快速结晶聚合物制膜体系即可发生L-L相分离,也可发生聚合物结晶(S-L相分离),或两者相伴竞争进行。其三元等温相图是包含L-L相分离和聚合物结晶的综合相图。

三元体系L-L相平衡由Flory-Huggins方程表达,进行求偏导等数学运算可以得到相图中的双结线、旋节线和临界混溶点^[5]。

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \sum n_i \ln \phi_i + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \quad (1)$$

熔点降低公式常用来表达聚合物/稀释剂体系中的S-L相分离,可得相图中的溶解度曲线,三元体系的熔点降低公式表达为:

作者简介:杨振生(1965-21)男,河北香河人,副教授,天津大学化工学院博士生,主要从事聚合物分离膜制备与应用、化工分离过程研究。

* 通讯联系人, Tel: 022-27401694, E-mail: lpltd@263.net

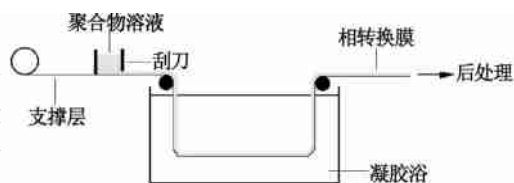


图1 浸入凝胶法制备平板膜示意图
Figure 1 Schematic of flat porous membrane formation via immersion precipitation

$$A = - \left[\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right] \left(\frac{\Delta H_u^0}{R} \right) \left(\frac{v_1}{v_u} \right) \quad (2)$$

A 值综合了体系中非溶剂、溶剂、聚合物种类、组成及相互作用参数各因素对聚合物结晶的贡献。

$$A = r \ln \phi_3 + r(1 - \phi_3) - \phi_1 - s \phi_2 + (\chi_{13} \phi_1 + s \chi_{23} \phi_2)(\phi_1 + \phi_2) - \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3)$$

上三式中, ΔG_m 为 Gibbs 混合自由能, R 为气体状态参数, T 为体系温度, ϕ_i 为聚合物溶液中 i 组元的体积分数, n_i 为 i 组元的摩尔数, χ_{ij} 为 i, j 两组元相互作用参数, T_m 为聚合物溶液的熔点, T_m^0 为纯聚合物的熔点, v_1 为非溶剂的摩尔体积, v_u 为聚合物重复单元的摩尔体积, ΔH_u^0 为聚合物重复单元的摩尔融化热焓, $r = v_1/v_3$ 为非溶剂与聚合物的摩尔体积之比, $s = v_1/v_2$ 为非溶剂与溶剂的摩尔体积之比。

图 2 为综合 S-L 相分离和 L-L 相分离的三角形等温相图^[5], 较单纯 L-L 相分离情形复杂得多, 在标明 A 值的溶解度曲线的右方将发生 S-L 相分离。在 L-L 相分离区域相同时, 由于 A 值不同, 相图呈现三种典型情况。

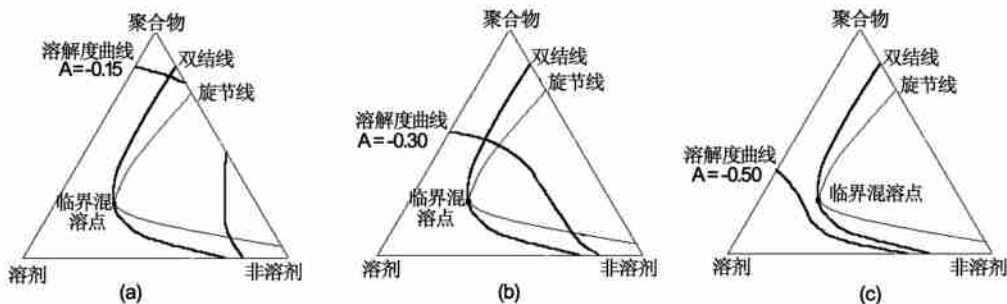


图 2 综合 L-L 分相与 S-L 分相的三角形等温相图 ($s=1; r=0.1; \chi_{13}=1.5; \chi_{23}=0.2; \chi_{12}=0.5$)

Figure 2 Isothermal phase diagram exhibiting both a liquid-liquid and a solid-liquid miscibility gap for a ternary system ($s=1; r=0.1; \chi_{13}=1.5; \chi_{23}=0.2; \chi_{12}=0.5$)

当 $A = -0.15$ 时的 (a) 种情况, 从热力学上讲, 体系发生的相分离主要表现为 L-L 分相, 只在相图的高固含量处及高非溶剂含量处发生聚合物结晶。事实上, L-L 相分离速率较聚合物结晶快得多, 由于 L-L 分相的抑制, 在实际的制膜过程中, 聚合物结晶可能不出现。这种类型类似于无定形聚合物体系^[6]。

当 $A = -0.30$ 时的 (b) 种情况最复杂, 全部区域中既有均相区、单纯 S-L 分相区、单纯 L-L 分相区, 也有 L-L 分相区与 S-L 分相区交织的区域。在实际的制膜过程中, 由于制膜条件的改变, 将会出现复杂多样的相转变类型及膜结构形貌, 膜的性能差别会很大^[7]。

当 $A = -0.5$ 时的 (c) 种情况, 无单纯的 L-L 分相区, S-L 相分离在热力学上较 L-L 相分离占优势。但实际制膜情况是, 由于 L-L 相分离速率较聚合物结晶快得多, 当体系处于进入 L-L 分相区的组成路径时, 在瞬时相分离情形下, L-L 相分离优先发生, S-L 相分离随后发生; 而在延迟相分离情形下, S-L 相分离优先发生, L-L 相分离随后发生。在铸膜液固含量较高时, 可能只发生 S-L 相分离^[2]。

Witte 等^[5]系统地研究了两种相分离的竞争关系; 在大多数情况下, 动力学速率的差别造成 L-L 相分离占优势; 而提高铸膜液固含量、使 A 值更负、增加 χ 、降低 s , 这几种措施有利于使 S-L 相分离占优势。很多情形是两种相分离相伴竞争进行。

2 成膜机理与膜的结构形貌

以图 2(b) 的情形为例探讨成膜机理及相应的膜结构形貌。图 3 中, 自相同的铸膜液组成为起点, 表达了 6 种不同的组成路径情形。制膜体系中 L-L 相分离与 S-L 相分离是否同时发生、发生的先后次序、两者进行的速率对膜形貌结构将产生重要的影响^[5]。

图中组成路径 6 只采取了单独的 S-L 相分离方式。这种方式的膜具有粒子结构形貌 (particular structure), 流体通道为晶粒的间隙, 且多为对称膜, 膜孔的连通性一般较好。固含量较低时相分离形成片晶、固含量较高时相分离形成球晶, 当成核密度变大后, 球晶变小, 晶体可能不再延二维方式生长, 而退化为球晶的各种变体, 如叶片晶、棒状晶^[4]。

图中组成路径2只采取了单独的L-L相分离方式。L-L相分离有三种机理:低固含量侧的亚稳区(双结线与旋节线间的区域)内分相按照成核-增长机理进行,聚合物富相成核形成乳胶状结构,力学强度差,无实用性;在不稳区(旋节线包含的区域)内分相按照旋节分解机制进行,形成双连续结构(bicontinuous structure),膜孔连通性好;在高固含量侧的亚稳区内分相按照成核-增长机理进行,聚合物贫相成核形成胞腔结构(cellular structure),膜孔连通性差,常出现孤立孔结构。膜结构多为非对称膜,具有超滤膜结构,皮层较为致密或孔径较小,亚层为大空腔结构或海绵结构^[2]。

图中1、3、4的组成路径优先采取L-L相分离方式,之后将发生S-L相分离。研究表明固化后的膜形态主要体现L-L相分离的形态,但能发现S-L相分离的迹象^[6~8]。组成路径1的L-L相分离按照富相成核的成核-增长机理进行,随之发生聚合物结晶,它不能制备有实用性的多孔膜,但可制备聚合物微球粒子。Schaff等^[9]发现采用这种方式生成的微球表面光滑,而仅由S-L相分离制备的微球表面较粗糙。组成路径3的L-L相分离按照旋节分解机制进行,生成双连续结构,随之发生S-L相分离。文献中没有按这种方式的扩散制相转化法制膜的确切表述,因为旋节分解机制的后期膜孔经粗化也可转变为胞腔结构,仅从电镜照片无法确认L-L相分离机制是旋节分解机制还是成核-增长机制。Matsuyama等^[10]采用热致相分离法制备了高密度聚乙烯中空纤维微孔膜,采用的溶剂是己二酸二异癸酯,当聚合物浓度为20%(wt),冷却速率为130K/min,应用光散射法证实发生的L-L相分离按照旋节分解机制进行,随之发生S-L相分离,发现所制备膜的透水性能极佳。组成路径4的L-L相分离按照贫相成核的成核-增长机制进行,生成胞腔结构,随之发生S-L相分离^[7,8]。Cheng等^[6]发现,由于后期聚合物结晶的作用,生成的胞腔孔形状不规整,从电镜照片即可发现S-L相分离的迹象。由差式扫描量热法(DSC)测定了聚合物的结晶度。由于聚合物结晶,胞腔壁处存在间隙,膜孔的连通性较单纯L-L相分离生成的胞腔结构为好。

图中组成路径5优先采取S-L相分离方式,结晶生成了聚合物贫相,进而诱导发生L-L相分离。研究表明^[7,11]固化后的膜形态主要为粒子状态,L-L相分离的影响十分明显,一种情形是在生成的晶粒表面存在可辩胞腔小孔层;另一种情形是L-L相分离破坏了完备晶形的生长,如生成带状结构(lacy structure),这种结构的膜孔连通性较好。

3 调控膜结构形貌的主要方法

当聚合物材料被选定后,改变成膜体系、制膜条件,将改变热力学相图、成膜时的组成路径及成膜机理,进而改变固化后的膜结构。文献中调控多孔膜结构形貌的途径如下。

3.1 铸膜液浓度

Bulte等^[8]进行了运用浸入沉淀法制备快速结晶聚合物膜的系统研究。所用制膜体系是尼龙4,6/甲酸/水,铸膜溶剂为纯甲酸,采取不同的聚合物浓度,分别为(a)15%,(b)20%,(c)25%,(d)32%。经扫描电镜观察发现(a)为胞腔状结构,(b)和(c)为球晶(spherulites)结构,(d)为轴晶(axialites)结构。(b)、(c)、(d)均源于富相成核的S-L相分离,由于成核密度变化,表现出的膜形态有所差异,(b)和(c)的差别在于球晶尺寸上,(b)为10 μ m,(c)为2 μ m。此制膜体系的相图为图2(c)类型,热力学上S-L相分离有优势,但由于两种相分离速率的显著差异,对于固含量15%的铸膜液,优先发生L-L相分离;而对于其它铸膜液,由于距溶解度曲线较近,S-L相分离优先开始。

Young等^[12]应用干-湿法制备了乙烯-乙烯醇共聚物(EVAL)膜,铸膜溶剂为二甲基亚砜,凝胶剂为纯水。采取不同的预蒸发时间得到的膜形态结构不同。事实上,由于二甲基亚砜是一种挥发性溶剂,调节预蒸发时间等同于调节铸膜液固含量,通过预蒸发可使相分离组成路径的起点处于S-L分相区域内,而直接配制此组成的铸膜液无法制膜。发现无预蒸发时间或预蒸发时间低于15min得到不对称膜,亚层出现指状大空腔结构;预蒸发时间为30min时得到不对称膜具有海绵状的亚层结构,指状大空腔消失;预蒸发时间为45min、60min时得到的膜为粒子结构的对称膜。

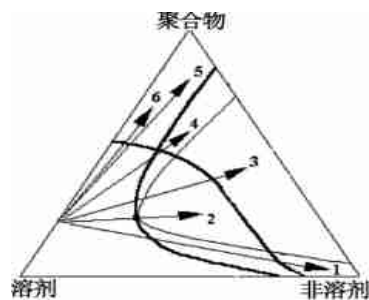


图3 结晶聚合物成膜过程的组成路径示意图

Figure 3 Typical composition paths related to forming of membrane from crystalline polymer

3.2 非溶剂种类

Cheng 等^[13]制备 EVAL 膜时发现,当铸膜溶剂为纯二甲基亚砜(DMSO)、固含量 20%(wt)时,采用不同的非溶剂得到不同的膜结构。当非溶剂纯水作为凝胶剂时,发生 L-L 相分离生成表层较致密、亚层有大空腔结构的非对称膜。当非溶剂异丙醇作为凝胶剂时发生 S-L 相分离生成粒子形态的对称膜。因为采用不同的非溶剂,三角形相图不同。水为非溶剂的相图中,浊点线靠近 EVAL-DMSO 坐标轴,光散射实验发现发生的是瞬时相分离。当铸膜液浸入凝胶浴后,较快进入 L-L 两相区发生 L-L 相分离,而 S-L 相分离被抑制;异丙醇为非溶剂时情况正好相反,动力学上的延迟相分离使 L-L 相分离被抑制,S-L 相分离成为控制机制,固化后的膜结构为粒子形貌。

3.3 铸膜液组成

采用相同的三元制膜体系,通过添加适量的非溶剂以改变铸膜液组成可以调控膜结构。其原理是改变了相分离组成路径的起点位置,将改变两种相分离方式的竞争局面,进而改变固化后的膜结构。

Bulte 等^[14]进行尼龙 4,6 膜的制备时发现,当铸膜液的固含量为 15%(wt)、凝胶浴为纯水时,采取不同的铸膜液组成将得到不同的膜结构。当铸膜溶剂为纯甲酸时的膜结构为胞腔结构的非对称膜,为典型的 L-L 相分离产生的膜结构;当添加水至铸膜液中取代部分甲酸时得到了粒子结构的对称膜,水含量为 10%(wt)、15%(wt)时得到的是轴晶结构,水含量为 20%(wt)时得到的是树枝晶(dendrites)结构。

Young 等^[15]应用湿空气吸收与浸入凝胶的联合方法制备了 EVAL 膜,铸膜溶剂为纯二甲基亚砜,铸膜液固含量为 15%(wt),凝胶剂为纯水,湿空气的温度为 21℃、相对湿度为 75%。通过采取不同的湿空气吸收时间后浸入凝胶浴来调控膜结构。当铸膜液直接浸入凝胶浴时得到致密皮层、亚层为指状大空腔的非对称膜;当湿空气吸收时间为 1min 时得到亚层为海绵状的非对称膜,指状大空腔消失;湿空气吸收时间为 3min 时得到包含胞腔状与粒子状的混合膜结构;湿空气吸收时间为 5min 时得到完全粒子状的膜结构。事实上,这种方法的实质是通过二甲基亚砜的挥发与水蒸气的慢速吸收调节铸膜液的组成,但这种制膜方式的好处可使相分离组成路径的起点高于聚合物的凝胶组成,而直接配置相应组成的铸膜液存在沉淀分相的困难。

杨振生^[16]采用热致相分离法制备等规聚丙烯(iPP)中空纤维微孔膜的研究中发现,采用聚合物含量为 45%(wt)的 iPP/DOP(邻苯二甲酸二辛酯)溶液,膜形貌为松散的变形球晶粒子结构,无强度;采用固含量为 37.5%(wt)的 iPP/DBP(邻苯二甲酸二丁酯)溶液,膜形貌为典型胞腔结构,中空纤维膜的力学性能很好,但纯水通量仅为 11.7L/(m²·h·bar)。采用 DOP、DBP 组成的混合溶剂配制铸膜液得到了综合性能较好的 iPP 中空纤维微孔膜,因为采用共溶剂改变了相分离组成路径的起点,改变了两种相分离方式的竞争局面。

3.4 凝胶浴组成

采用相同的三元制膜体系,通过在凝胶浴中添加适量的溶剂可以调控膜结构。其原理是减慢了溶剂与非溶剂在铸膜液、凝胶浴间的双向扩散速率,相分离模式可由瞬时相分离转变为延迟相分离,改变两种相分离方式的竞争局面,进而改变固化后的膜结构。

Cheng 等^[17]采用 Water/DMF/PVDF 体系制备了 PVDF 膜。铸膜液为 DMF/PVDF 二元体系,固含量为 20%(wt),当应用纯水作为凝胶液体时,L-L 相分离优先发生,形成了胞腔状膜结构;当应用 75%(wt)DMF 水溶液作为凝胶液体时,L-L 相分离与 S-L 相分离相伴发生,形成了包含胞腔状与粒子状的混合膜结构。当铸膜液中含有 4.5%的水时,将其浸入 75%(wt)DMF 水溶液中制膜,得到的膜结构为完全的粒子结构,不能发现 L-L 相分离的迹象。

3.5 制膜操作温度

操作温度的改变可能改变热力学相图结构,改变体系的传递性质,进而改变两种相分离的竞争局面,从而调控膜结构。

Cheng 等^[18]在研究测定 Water/DMF/PVDF、1-Octanol/DMF/PVDF 两体系的热力学相图时发现:随温度变化,浊点线位置变化不明显,而溶解度曲线变化较明显。当温度升高时,溶解度曲线靠近浊点线。铸膜液为 DMF/PVDF 二元体系,应用纯水作为凝胶液体,当凝胶浴温度为 65℃时,制备的膜为胞腔状孔结构的非对称膜;而当凝胶浴温度为 25℃时,制备的膜为粒子结构的对称膜,通过 WAXD 分析表明结晶主要为 β 晶型。应用 1-Octanol 作为凝胶液体,在 65℃制膜时,膜结构为粒子形态的对称膜,通过 WAXD 分析表明

结晶主要为 α 晶型。

4 结束语

采用扩散致相转换法制备结晶性聚合物多孔膜,其成膜机理较无定型聚合物体系复杂得多。即可通过液-液相分离成膜,也可通过聚合物结晶成膜,或者两种相分离方式相伴竞争进行。膜形态结构变得丰富多样,膜的性能有望得以提高,特别是膜的透过能力较单纯依靠液-液相分离机制制备的无定性聚合物膜提高数倍。所以综合利用两种相分离方式的优点来制备高性能多孔膜,可望成为膜技术与开发的重要方向。相信通过高性能结晶性聚合物膜材料的采用,进行大量、细致的研究工作,必将使聚合物多孔膜的开发应用上升到新的层次,实现膜结构、膜性能的定制,推进膜产业的快速发展。

参考文献:

- [1] Avramescu M E, Sager W F C, Wessling M, et al. J Membr Sci, 2002, 210; 155.
- [2] Van De Witte P, Dijkstra P J, Feijen J, et al. J Membr Sci, 1996, 117; 1.
- [3] Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. Second edition. Dordrecht; Kluwer Academic Publishers, 1996, 77.
- [4] Wienk I M, Boom R M, Smolders C A, et al. J Membr Sci, 1996, 113; 361.
- [5] Van De Witte P, Dijkstra P J, Feijen J, et al. J Polym Sci B: Polym Phys, 1997, 35; 763.
- [6] Cheng L P, Young T H, You W M. J Membr Sci, 1998, 145; 77.
- [7] Van De Witte P, Esselbrugge H, Dijkstra P J, Feijen J, et al. J Membr Sci, 1996, 113; 223.
- [8] Bulte A M W, Mulder M H V, Smolders C A, et al. J Membr Sci, 1996, 121; 37.
- [9] Schaaf P, Lots B, Wittman J C. Polymer, 1987, 28; 193.
- [10] Matsuyama H, Okafuji H, Maki T, et al. J Membr Sci, 2003, 223; 119.
- [11] Lloyd D R, Kim S S, Kinzer K E. J Membr Sci, 1991, 64; 1.
- [12] Young T H, Huang Y H, Chen L Y. J Membr Sci, 2000, 164; 111.
- [13] Cheng L P, Young T H, Chuang W Y, et al. Polymer, 2001, 42; 443.
- [14] Bulte A M W, Folkers B, Mulder M H V, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 50; 13.
- [15] Young T H, Huang Y H, Huang Y S. J Membr Sci, 2000, 171; 197.
- [16] 杨振生. 热致相分离热力学及 iPP 中空纤维微孔膜制备研究. 天津大学博士学位论文, 2005.
- [17] Cheng L P, Lin D J, et al. J Polym Sci B: Polym Phys. 1999, 37; 2079.
- [18] Cheng L P. Macromolecules, 1999, 32; 6668.

Formation of Porous Membranes from Crystalline Polymers via Diffusion-Induced Phase Inversion

YANG Zhen-sheng^{1,2}, LI Ping-li^{1,*}, CHANG He-ying¹, WANG Shi-chang¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The paper describes recent research advances related to the porous membranes from crystalline polymers via diffusion-induced phase inversion. The isothermal phase diagram for ternary polymer systems, exhibiting both a solid-liquid and a liquid-liquid demixing gap, is an important tool to understand membrane formation. The solid-liquid demixing process gives rise to the uniform particulate morphology. the liquid-liquid demixing process contributes to the asymmetric spongy structures. As the result of competition between solid-liquid demixing and liquid-liquid demixing, the membrane exhibits a structure containing features from both types of phase separations. Therefore, a wide variety of membrane morphologies can be synthesized. In the end, factors controlling membrane morphologies, such as polymer concentration of the casting solution, nonsolvent type, composition of the casting solution, composition of the coagulation bath, and operation temperature, are discussed in detail.

Key words: Diffusion induced phase inversion; Immersion precipitation; Crystalline polymer; Porous membrane; Membrane formation