

聚偏氟乙烯膜制备与改性研究进展

彭湘梅^{1*}, 黄强^{1,2#}, 李绍峰^{1,2}, 孙健¹, 王梦婷¹

¹深圳职业技术学院建筑与环境工程学院, 广东 深圳

²深圳职业技术学院城市生态与环境技术研究院, 广东 深圳

Email: 472600984@qq.com, #huangq52@szpt.edu.cn

收稿日期: 2020年11月15日; 录用日期: 2020年12月17日; 发布日期: 2020年12月24日

摘要

聚偏氟乙烯(PVDF)膜具有出色的稳定性、可塑性、耐磨性等特点, 被广泛应用于饮用水与废水处理领域中。但PVDF膜还存在抗污能力不足和渗透性较差等问题, 限制了其在水处理领域中更进一步的发展。因此提高膜抗污染能力以及提高膜通量已然成为制备和改性PVDF膜的研究重点。本文对PVDF膜制备方法和改性技术进行了梳理, 首先概述了PVDF材料及PVDF膜制备方法, 并着重介绍了非溶剂诱导相转化法和热诱导相转化法; 然后总结了近年来PVDF膜改性的研究进展; 最后对PVDF膜制备及改性研究的发展前景进行了展望。针对PVDF膜通量低、易污染等问题, 提供了一些科学可行的解决方法。

关键词

聚偏氟乙烯(PVDF), PVDF膜的制备, PVDF膜的改性

Research Progress in Preparation and Modification of Polyvinylidene Fluoride Membrane

Xiangmei Peng^{1*}, Qiang Huang^{1,2#}, Shaofeng Li^{1,2}, Jian Sun¹, Mengting Wang¹

¹School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Guangdong Shenzhen

²Institute of Urban Ecology and Environment Technology, Shenzhen Polytechnic, Guangdong Shenzhen

Email: 472600984@qq.com, #huangq52@szpt.edu.cn

Received: Nov. 15th, 2020; accepted: Dec. 17th, 2020; published: Dec. 24th, 2020

Abstract

Polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes are widely used in the fields of drinking water and

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 彭湘梅, 黄强, 李绍峰, 孙健, 王梦婷. 聚偏氟乙烯膜制备与改性研究进展[J]. 材料科学, 2020, 10(12): 973-979. DOI: 10.12677/ms.2020.1012117

sewage treatment because of their excellent stability, plasticity and wear resistance. However, PVDF membranes also have problems such as easy contamination and low flux, which limits their further development in the field of water treatment. Therefore, improving membrane anti-pollution ability and increasing membrane flux have become the research focus of preparation and modification of PVDF membrane. In this paper, the preparation methods of PVDF membranes and modification techniques are sorted out. Firstly, the PVDF materials and PVDF film preparation methods are summarized, and the non-solvent induced phase inversion method and the thermally induced phase inversion method are emphasized. Then, this paper summarizes the research progress of PVDF membrane modification in recent years; finally, the development prospects of PVDF membrane preparation and modification research are prospected. In view of the low flux and easy pollution of PVDF membrane, some scientific and feasible solutions are provided.

Keywords

Polyvinylidene Fluoride (PVDF), Preparation of PVDF Membrane, Modification of PVDF Membrane

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



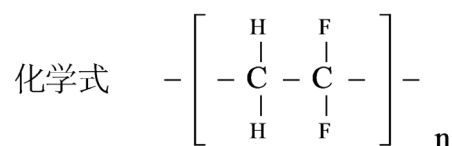
Open Access

1. 引言

膜分离技术工艺具有简单、能耗低、去污率高、且分离过程易控制等特点，广泛应用于污水及饮用水处理领域中[1]。膜工艺的效率 and 成本在极大的程度上取决于膜材料自身，因此针对膜材料的研究在推进膜分离技术的应用中起到了至关重要的作用[2] [3] [4]。在诸多膜材料中，聚偏氟乙烯(PVDF)因其优异的可塑性、稳定性以及较高的机械强度成为了流行的膜材料之一[5] [6] [7] [8]。但 PVDF 也存在缺点，一方面，PVDF 表面疏水性极强，这使得其在应用过程过膜压力较高，且会因疏水性有机物吸附在膜表面及膜孔内导致严重膜污染；另一方面，纯 PVDF 膜表层结构较致密、表面孔隙率极低，造成渗透性能较差。所以增强膜表面亲水性以提高膜抗污染能力和提升膜的渗透性能成为了 PVDF 膜改性的研究重点。鉴于此，本文针对目前 PVDF 膜制备以及改性研究的前沿和热点问题进行归纳梳理，介绍了 PVDF 膜的主要制备方法，然后按照表面改性和本体改性两大类分析比较了不同 PVDF 膜改性方法的技术特点，最后展望其未来的发展趋势及研究方向。

2. PVDF 材料概述

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种白色的半结晶性聚合物，结晶度为 60%~80%，分子式主要为：



分子量为 400 k~600 k，氟元素比重为 59%，相对密度约为 1.75~1.78 g/cm³，正常储存条件下吸水率小于 0.04%。PVDF 具有：1) 广泛的温度使用范围，在-40℃~150℃的下，可长期使用；2) 机械强度高，拉伸强度为 500 kg/cm³，同时也具有极强的耐冲击性；3) 抗紫外线性能优越，在波长 2k~4k Å 的光线辐照下，分子结构几乎不受影响；4) 化学稳定性良好，不会被酸、碱、强氧化剂和卤素等腐蚀或者分解；

5) 部分强极性溶剂才可将其溶解, 例如: 二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、甲基甲酰胺(DMF)等在加热条件下能够将 PVDF 溶解成均相溶液[8]。因具备上述特点, PVDF 被认为是一种制备分离膜的理想原材料。

3. PVDF 膜制备技术

PVDF 膜的制备技术包括相转化法、烧结法和轨道蚀刻等方法[9]。相转化方法操作简单, 有助于降低生产成本、扩大生产规模因此引起了研究者的广泛关注[10], 多数商业 PVDF 膜也多数采用此方法生产[11]。因此, 本节将针对应用最广泛的非溶剂诱导和热诱导相转化法制备 PVDF 膜研究进行阐述。

3.1. 非溶剂诱导相转化法

非溶剂诱导相转化法(NIPS)又称为浸没-沉淀式相转化法, 该方法是将聚合物溶解成铸膜液后涂覆在合适的载体上, 待液膜在空气中短暂蒸发后, 浸入到凝固浴中, 此时在凝固浴中由于非溶剂与溶剂之间相互扩散而导致液膜相分离, 最终固化成膜[12]。PVDF 为半结晶型性聚合物, 其相分离过程较为复杂[13]。NIPS 制膜法中配置铸膜液的溶剂、液膜蒸发时间、凝固浴的组成和温度这些条件均对 PVDF 膜的结构和性能有不同程度的影响[14], 这其中溶剂和凝固浴对膜影响较大[15] [16] [17]。

3.2. 热诱导相转化法

热诱导相转化法(TIPS)法是首先利用高沸点、相对分子质量低的稀释溶剂(一般高于聚合物的熔点 T_m)将高分子聚合物在高温下溶解成铸膜液, 然后降温促使均液膜发生固-液相分离, 最终通过萃取、蒸发等方法去除多余的有机溶剂获得微孔膜。PVDF 主要溶剂的参数如表 1 所示[12]。

总的来说, 相比于需要高温和精准控制冷却速度的 TIPS 法制膜, NIPS 制膜法因其操作简单易行, 成膜条件易控制等优点, 成为了目前 PVDF 膜最常用的制备方法。

Table 1. Solubility parameter and boiling temperature of PVDF solvent

表 1. PVDF 溶剂中的溶解度系数和沸点

溶剂	溶解度系数 (MPa ^{1/2})	极化系数 (MPa ^{1/2})	氢键系数 (MPa ^{1/2})	分散系数 (MPa ^{1/2})	沸点 (°C)
二甲基乙酰胺	22.7	11.5	10.2	16.8	165.0
二甲基甲酰胺	24.8	13.7	11.3	17.4	153.0
二甲基亚砜	26.7	16.4	10.2	18.4	189.0
六甲基磷酸酰胺	23.2	8.6	11.3	18.4	232.5
甲基吡咯烷酮	22.9	12.3	7.2	18.0	202.0
四甲基脒	21.7	8.2	11.1	16.8	176.5
磷酸三乙酯	22.3	11.5	9.2	16.8	215.5
三甲氧苄氨嘧啶	22.3	16.0	10.2	16.8	197.2

4. PVDF 膜改性技术研究现状

随着产业化逐步放大, PVDF 膜的制备技术已经成熟。国内外学者已经把研究重心转向了 PVDF 膜改性方面, 以期提升膜的功能, 延长膜的使用寿命。目前针对 PVDF 膜改性的方法可划分为表面改性和本体改性两大类。

4.1. PVDF 膜的表面改性

PVDF 膜的表面改性是将具有功能性的改性物质固定在膜表面, 以提高膜表面的亲水能力、生物相容性以及抗污性, 一般不会改变聚合物材料本身的结构和性质。目前所常用的表面改性方法主要包括: 表面涂覆改性、表面化学改性、表面辐照接枝改性等。

4.1.1. 表面涂覆改性

表面涂覆改性, 将亲水性物质涂覆在膜表面, 使其与膜表面通过氢键或范德华力等作用形成亲水层, 从而改善膜表面的亲水性以及抗污污染能力[18]。表面活性剂、含亲水基团的高分子物质以及金属化合物都可作为改性涂层。操作简单是表面涂覆改性的最明显的优点, 而这种方法的缺点在于膜反复使用后会存在亲水层脱落的问题, 且涂层涂覆的太致密也会降低膜的通量。

4.1.2. 表面化学改性

膜表面化学改性是指利用化学处理的方法将亲水性的基团直接引入到膜表面来改善膜的亲水性能, 从而增强 PVDF 膜的抗污染性能和通量[19]。该改性手段优点是亲水基团不易脱落, 膜长期保持亲水性, 缺点则是对膜化学处理的过程中改变了 PVDF 化学结构而影响化学稳定性。

4.1.3. 等离子体改性

表面等离子体改性的原理是膜表面被等离子态的原子、分子和离子撞击发生了消氢等反应后, 引入羧基、氨基、羟基等基团或进一步在膜表面引入其他高分子物质, 以提高膜的渗透通量(图 1), 并增强膜的亲水性, 从而提高膜抗性能[20]。等离子体改性可以在膜表面形成更为牢固持久的改性层, 然而操作复杂, 改性条件要求苛刻, 仪器设备成本较高限制了其进一步发展。

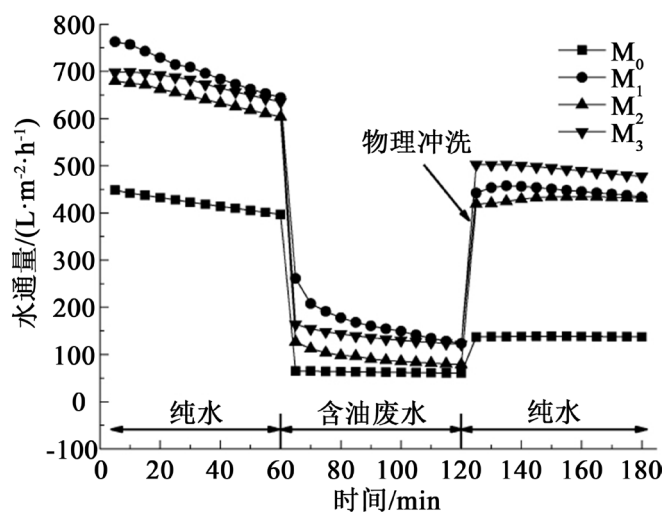


Figure 1. Variation of the permeation flux of PVDF membrane and its modification with time (from Hu *et al.*)

图 1. PVDF 原膜和改性膜的渗透通量随时间的变化曲线(引自胡峰等[20])

4.1.4. 表面辐照接枝改性

利用高能或放射性光源照射膜表面, 激发膜表面产生氨基、羧基、羟基等亲水官能团, 或是在光辐照下促使亲水性单体聚合物接枝到聚合物材料的分子链上, 在膜表面形成亲水活性层即为表面辐照接枝改性[21] [22]。但在表面辐照接枝改性过程中一些亲水性的单体会发生自聚反应不但降低了表面接枝率, 还需增加去除自聚物的步骤。

4.2. PVDF 膜的本体改性

本体改性是指在配置铸膜液的过程中将聚合物或者无机纳米粒子引入铸膜液中, 使这些添加剂与液膜一同发生相分离过程, 进而从本体上改善了膜的亲水性、膜孔结构、水通量以及抗污染能力。

4.2.1. 物理共混改性

膜的共混改性是指在配置铸膜液时投加添加剂与铸膜液进行混合, 在整个成膜过程添加剂与膜本体一般不发生化学反应。

1) 无机纳米共混改性

无机纳米材质共混改性即选择与一些无机纳米颗粒作为添加剂共混入铸膜液制膜的方法。该方法可以把无机粒子的亲水、抗压、催化氧化等特性赋予在改性 PVDF 膜上, 制备出新型的有机/无机共混复合膜。 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、碳纳米管、金属有机骨架(MOFs)等材料是目前常见的制备无机共混改性 PVDF 膜的无机粒子[23] [24] [25]。

2) 有机聚合物共混改性

相比于无机纳米材料共混改性, 有机高分子活性物质作为添加剂与 PVDF 分子相容性较好, 因此采用亲水性单体或聚合物共混改性对膜亲水性、纯水通量、抗污染能力提升效果较为显著[26] [27]。但有机高分子材料在相转化过程中对膜的结构影响较大。

3) 两亲聚合物共混改性

随着对两亲性聚合物研究的逐渐深入, 由于共混两亲性聚合物的方法所制备的膜性能良好、结构稳定以及抗污性能提升明显等特点, 该方法受到国内外研究学者的广泛关注[29]。当两亲性聚合物与 PVDF 进行共混改性时, 疏水主链段表现出与 PVDF 本体良好的相容性会与高分子骨架紧密结合, 含有亲水基团的亲水链段因与膜支撑骨架的不相容性则会在浸入凝固浴发生相分离时向膜表面迁移, 即将亲水性基团“锚定”在了膜表面, 稳定的提高膜的亲水性及抗污染能力[30]。

4.2.2. 化学共聚改性

化学共聚改性是指 PVDF 原材料通过化学手段处理后使其分子结构改变, 即变为一种材料或者在高分子膜原材料中添加改性单体, 使之与膜材料发生共聚反应, 合成新的共聚物作为铸膜材料[31]。但利用此方法会因破坏了 PVDF 原有的化学分子结构, 可能会破坏 PVDF 膜原有的化学稳定性。

针对 PVDF 膜改性技术而言, 相比于表面改性和共聚改性, 共混改性方法更受国内外学者青睐, 并且其因改性效果明显、操作过程简单、不影响 PVDF 优良的稳定性而更适合于应用到商业化生产领域中。而在共混改性中制备新型两亲性聚合物共混改性法和无机纳米颗粒共混改性法是目前 PVDF 膜领域的研究重点。

4.3. 新型 PVDF 催化改性膜

近年来, 光催化作为一种绿色环保的方法已被广泛接受[32]。然而纳米级的催化剂不易回收的问题, 这极大地增加了成本并阻碍了其大规模应用。这种情况下, 光催化改性膜的应运而生, 这种膜不仅可解决催化剂难回收的问题, 并且可以将被截留的大分子污染物催化降解成小分子的无害的组分渗透过膜, 延缓了膜污染的形成[33]。值得注意的是, 对于光催化型改性膜而言, 控制污染物的完全降解是尤为重要的, 因为一些光催化降解过程中可能会产生一些有害的小分子中间产物渗透过膜再一次对水体造成污染[34], 所以需要研究者们开发出催化活性更高的 PVDF 改性膜。

5. 展望

根据以上 PVDF 膜的制备方法以及改性方法研究进展, 尽管前人的研究较为丰富, 但为此后针对

PVDF 膜更有意义的研究, 建议从以下 3 个方面进行更深化研究:

1) 浸没-沉淀式相转化(NTIS)法因操作简易、成膜结构良好、条件易控制等优点成为了目前最为常用的 PVDF 膜制备方法, 在针对 PVDF 制备方法进行研究时, 应更侧重于 NTIS 法的研究, 尤其是针对溶剂和凝固浴对于膜性能影响的研究;

2) 在 PVDF 膜改性技术方面, 共混改性相较于其他改性方法具有大规模生产的可能。这其中, 未来研究者们应更加着重于针对于两亲性聚合物或无机纳米颗粒作为添加剂的共混改性的研究;

3) 膜分离只是利用物理筛分机理将水体中的污染物截留, 并没有彻底去除污染物。随着近些年来研究者们对催化材料研究的深入, 此后的研究可以考虑将催化材料与 PVDF 膜耦合, 开发出具有催化活性可降解污染物的新型 PVDF 膜。

基金项目

深圳职业技术学院 2019 年创新工程(cxgc2019c0005); 深圳博士后资助项目(6020271006K); 广东省青年人才创新项目(2019GKQNCX124)。

参考文献

- [1] 赵维春, 徐晓波. 无机膜分离技术在水处理中的应用研究[J]. 中国给水排水, 2015, 31(10): 38-40.
- [2] Ying, Y., Yang, Y. and Ying, W. (2016) Two-Dimensional Materials for Novel Liquid Separation Membranes. *Nanotechnology*, **27**, Article ID: 332001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/33/332001>
- [3] Usmani, M.A., Khan, I. and Bhat, A. (2017) Current Trend in the Application of Nanoparticles for Waste Water Treatment and Purification: A Review. *Current Organic Synthesis*, **14**, 206-226. <https://doi.org/10.2174/1570179413666160928125328>
- [4] Werber, J.R., Osuji, C.O. and Elimelech, M. (2016) Materials for Next-Generation Desalination and Water Purification Membranes. *Nature Reviews Materials*, **1**, Article No. 16018. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.18>
- [5] Liu, F., Hashim, N.A. and Liu, Y. (2011) Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes. *Journal of Membrane Science*, **375**, 1-27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>
- [6] Kang, G.D. and Cao, Y.M. (2014) Application and Modification of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes: A Review. *Journal of Membrane Science*, **463**, 145-165. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>
- [7] Ji, J., Liu, F. and Hashim, N.A. (2015) Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes for Fluid Separation. *Reactive & Functional Polymers*, **86**, 134-153. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.023>
- [8] 虞骥. 聚偏氟乙烯膜的改性及生化应用研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [9] Shirkova, V.V. and Tretyakova, S.P. (1997) Physical and Chemical Basis for the Manufacturing of Fluoropolymer Track Membranes. *Radiation Measurements*, **28**, 791-798. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)00186-8](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)00186-8)
- [10] Mulder, M. (1996) *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>
- [11] Hashim, N.A., Liu, F. and Li, K. (2009) A Simplified Method for Preparation of Hydrophilic PVDF Membranes from an Amphiphilic Graft Copolymer. *Journal of Membrane Science*, **345**, 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.032>
- [12] 黄志浩. PVDF 膜功能性改性研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [13] Wienk, I.M., Boom, R.M., Beerlage, M.A.M., et al. (1996) Recent Advances in the Formation of Phase Inversion Membranes Made from Amorphous or Semi-Crystalline Polymers. *Journal of Membrane Science*, **113**, 361-371. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00256-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00256-1)
- [14] Munari, S., Bottino, A. and Capannelli, G. (1983) Casting and Performance of Polyvinylidene Fluoride Based Membranes. *Journal of Membrane Science*, **16**, 181-193. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81309-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81309-5)
- [15] Xing, Q., Dong, X. and Li, R. (2013) Morphology and Performance of PLLA Based Porous Membranes by Phase Separation Control. *Polymer*, **54**, 30011. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.007>
- [16] Tang, Y.L., Sun, J., Li, S.F., Ran, Z.L. and Xiang, Y.X. (2019) Effect of Ethanol in the Coagulation Bath on the Structure and Performance of PVDF-g-PEGMA/PVDF Membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, **136**, Article No. 47380. <https://doi.org/10.1002/app.47380>

- [17] 裴志强, 张玉亮, 陈卫文. 凝固浴体系对 PVDF 超滤膜性能与结构的影响[J]. 水处理技术, 2014, 40(4): 27-30.
- [18] 汪帅, 李方, 李勇. 采用聚合左旋多巴涂覆及 MPEG-NH₂ 接枝对 PVDF 膜亲水改性的研究[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(1): 42-48.
- [19] 周军, 刘云, 张宏忠. 聚偏氟乙烯膜的 Fenton 氧化改性研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(2): 30-32.
- [20] 胡峰, 陈锋涛, 俞三传. PVDF 膜表面两性离子化改性及其性能[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 43(6): 774-780.
- [21] Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Zereski, S., *et al.* (2009) Preparation and Characterization of Modified Nano-Porous PVDF Membrane with High Antifouling Property Using UV Photo-Grafting. *Applied Surface Science*, **255**, 7455-7461. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.021>
- [22] 罗子安, 魏俊富, 赵孔银. 辐照接枝改性对 PVDF 中空纤维膜性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2012, 31(3): 6-10.
- [23] Yan, L., Hong, S. and Li, M.L. (2009) Application of the Al₂O₃-PVDF Nanocomposite Tubular Ultrafiltration (UF) Membrane for Oily Wastewater Treatment and Its Antifouling Research. *Separation & Purification Technology*, **66**, 347-352. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.12.015>
- [24] 张宏忠, 张钰, 王明花. 二氧化钛光催化膜分离耦合技术在水处理中的应用[J]. 无机盐工业, 2017, 49(7): 50-54.
- [25] 朱志超, 朱小燕, 雷新荣. 硅烷偶联剂改性高岭土对 PVDF 膜性能的影响研究[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(6): 9-15.
- [26] 杨虎, 许振良, 周立志. 聚偏氟乙烯膜表面丙烯酸接枝改性研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(4): 24-26.
- [27] 张娇, 邱广明, 杨春霞. 聚偏氟乙烯共混膜的制备和性能研究[J]. 内蒙古石油化工, 2011, 37(8): 346-350.
- [28] Chen, Y., Chen, H. and Feng, M. (2016) Amphiphilic Gradient Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *European Polymer Journal*, **85**, 489-498. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.009>
- [29] Zhao, Y.H., Qian, Y.L. and Zhu, B.K. (2008) Modification of Porous Poly(vinylidene fluoride) Membrane Using Amphiphilic Polymers with Different Structures in Phase Inversion Process. *Journal of Membrane Science*, **310**, 567-576. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.040>
- [30] Kise, H., Ogata, H. and Nakata, M. (1989) Chemical Dehydrofluorination and Electrical Conductivity of Poly(vinylidene fluoride) Films. *Macromolecular Materials & Engineering*, **168**, 205-216. <https://doi.org/10.1002/apmc.1989.051680117>
- [31] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., *et al.* (2010) Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, **44**, 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- [32] Loddo, V., Augugliaro, V. and Palmisano, L. (2010) Photocatalytic Membrane Reactors: Case Studies and Perspectives. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **4**, 380-384. <https://doi.org/10.1002/apj.254>
- [33] Malato, S., Cáceres, J., Fernández-Alba, A.R., *et al.* (2003) Photocatalytic Treatment of Diuron by Solar Photocatalysis: Evaluation of Main Intermediates and Toxicity. *Environmental Science & Technology*, **37**, 2516-2524. <https://doi.org/10.1021/es0261170>
- [34] Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., *et al.* (2015) Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, **88**, 428-448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>