

PI/PTFE 复合膜的制备及其分离性能的研究

张毅^a, 卫傅翔^a, 唐红艳^{a,b}

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 杭州 310018)

摘要:以均苯四甲酸二酐(PMDA)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为主要单体,亲水气相纳米二氧化硅(SiO_2)为改性试剂,通过溶液聚合和亚胺化分别制备出聚四氟乙烯(PTFE)/聚酰亚胺(PI)和 SiO_2 /PI/PTFE两种复合膜。利用傅立叶红外光谱仪(FTIR)、热场发射电子显微镜(SEM)、热重分析法(TGA)、接触角测试和渗透汽化测试研究改性前后膜结构及渗透汽化性能的变化。结果表明:PI/PTFE复合膜的渗透通量和分离因子在料液温度为30~60℃时,随温度的升高而分别提高,在渗透侧压为20~1000 Pa时,随渗透侧压的升高而分别降低;当亲水气相纳米二氧化硅的浓度达到3%质量分数时,制备的 SiO_2 /PI/PTFE复合膜对95%质量分数的乙醇/水混合液的分离效果在通量及分离因子方面达到0.352 kg/(m²·h)、62.90。

关键词:聚酰亚胺;聚四氟乙烯;物理改性;渗透汽化

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2017)05-0635-07

0 引言

18世纪中期,随着Abble Nelkt在装有酒精的猪膀胱中,观测到水从膀胱外部能自然地扩散到膀胱内部这一现象,膜分离首次出现在人类认识中。在19世纪中期期间,人类合成出第一张具有膜分离特性的分离膜后,此后的半个世纪,膜分离技术得到了快速的发展,人们根据不同的生产需求,先后开发出各种具有分离特性的分离膜及其组件,其中包括离子交换膜、渗析膜、微孔过滤膜、超孔过滤膜、反渗透膜、渗透汽化膜、气体渗透膜等^[1]。

渗透汽化(pervaporation, PV)是一种混合液体在分子级别的渗透和蒸发的分离技术^[2]。1917年, Kober^[3]第一次观察到这种分离现象。1961年, Binning等^[4]发表了关于PV技术的基本原理及发展潜力的论文。1984年,德国GFT公司在巴西率先建成世界第一座工业聚乙烯醇渗透汽化膜脱水分离装置,日产1300 L无水乙醇。到目前为止,世界

上已经陆续建成400多套渗透汽化工业分离装置,应用于石油化工、环境工程、医疗卫生、食品工业等领域^[5]。聚酰亚胺(polyimide, PI),因其具有较高的玻璃化温度、优良的化学和机械性能以及良好的成膜特性,越来越多的研究者将其应用到气体分离和渗透汽化领域^[6-9]。因此,本文从聚酰亚胺这一优良材料入手,利用PTFE的“原纤-节点”式微孔结构^[10],制备出分离层致密与基膜大孔径的PI/PTFE复合膜,研究其结构及PV性能;采用亲水气相纳米二氧化硅直接掺杂到PI前驱体进行物理改性,研究了物理改性剂气相纳米二氧化硅浓度对膜的渗透汽化的通量和分离因子的影响。

1 实验

1.1 实验原料

均苯四甲酸二酐(pyromellitic dianhydride, PMDA),纯度99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-diaminodiphenyl

收稿日期:2016-11-25 网络出版日期:2017-03-28

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAC01B01);浙江省重大科技专项重大社会发展项目(2013C01055);浙江省自然科学基金项目(LY15B060010)

作者简介:张毅(1990-),男,陕西渭南人,硕士研究生,主要从事高分子材料及膜分离方面研究。

通信作者:唐红艳, E-mail:hytang2004@163.com

ether, ODA), 纯度 98%, 上海阿拉丁升华科技股份有限公司; 气相纳米二氧化硅, 亲水, 比表面积 400 m²/g, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; N,N-二甲基乙酰胺 (N,N-dimethylacetamide, DMAC), 分析纯, 上海阿拉丁升华科技股份有限公司; 疏水 PTFE 平板膜, 平均孔径 0.44 μm, 孔隙率 85%, 厚度 40 μm, 浙江格尔泰斯环保材料有限公司。PMDA 使用前提纯, ODA 和 DMAC 使用前干燥除水。

1.2 PI/PTFE 复合膜与 SiO₂/PI/PTFE 复合膜的制备

a) PTFE 亲水改性

将疏水 PTFE 平板膜浸入亲水试剂 (实验室自制) 30 s 左右, 取出放入 50 °C 烘箱烘干 1 min, 得到亲水 PTFE 平板膜, 自封袋干燥保存。

b) PI/PTFE 复合膜的制备

PI 前驱体制备: 将一定量 ODA 溶于 DMAC 中, 分批次加入一定量 PMDA, 氮气保护, 20 °C 水浴条件机械搅拌反应 8 h, 得到 PI 前驱体聚酰胺酸 (polyamic acid, PAA)。

热亚胺化: 将 PAA 涂覆到亲水 PTFE 膜上, 在 80 °C (1 h) → 150 °C (1 h) → 200 °C (1 h) → 250 °C (1 h) 真空热亚胺化条件处理后, 得到 PI/PTFE 膜, 编号为 M1 膜。

c) SiO₂/PI/PTFE 复合膜的制备

SiO₂ 加入前驱体: 将一定量 ODA 溶于 DMAC 中, 分批次加入一定量 PMDA, 氮气保护, 20 °C 水浴条件机械搅拌反应 8 h, 得到 PI 前驱体 PAA。并在 PAA 中分别加入 1%、3%、5% 质量分数的亲水气相纳米 SiO₂。

热亚胺化: 将 SiO₂ 与 PAA 混合液涂覆到亲水 PTFE 膜上, 在 80 °C (1 h) → 150 °C (1 h) → 200 °C (1 h) → 250 °C (1 h) 真空热亚胺化条件处理后, 得到 SiO₂ 含量为 1%、3%、5% 的 SiO₂/PI/PTFE 膜, 分别编号为 M2、M3、M4 膜。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 红外分析 (FTIR)

使用美国热电公司生产的 Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪测定, 采用 ATR-FTIR。分辨率为 6, 扫描次数为 64, 扫描范围为 650 ~ 4000 cm⁻¹。

1.3.2 热重分析 (TGA)

由美国 PerkinElmer 公司生产的 Pyris 1 型 DTA-TGA 测定仪测定。N₂ 氛围, 以 10 °C/min 的升温速率从 20 °C 升温至 800 °C。

1.3.3 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察

由德国 Carl Zeiss 公司生产的 Vltra 55 型场发射扫描电子显微镜来观察复合膜的表面、截面形貌, 样品经镀金 40 s 后, 再在 3 kV 电压下在电镜室观察。

1.3.4 接触角测试

采用 K100 型表面张力仪测试膜表面的接触角, 每个样品测定 5 次, 取其平均值。

1.3.5 渗透汽化测试

采用自行设计并搭载的渗透汽化测试装置测试复合膜的渗透通量和分离因子。如图 1 所示。按式 (1) 计算渗透汽化通量 J 。

$$J = \frac{M}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中: J 为单位时间单位面积渗透汽化料液透过膜的质量, kg/(m² · h); M 为透过膜透过液的质量, kg; A 表示渗透液跟分离膜的有效接触面积, m²; t 为操作时间, h。

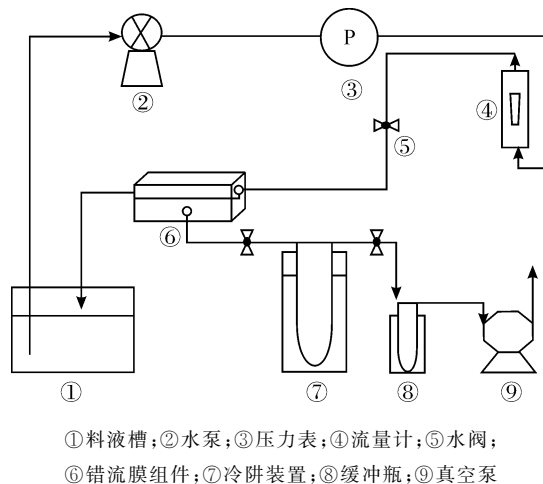


图1 渗透汽化测试装置流程

通过对料液和渗透液中组分进行气相色谱分析其各组分含量, 按式 (2) 计算渗透汽化分离因子 α 。

$$\alpha = \frac{Y_a/Y_b}{X_a/X_b} \quad (2)$$

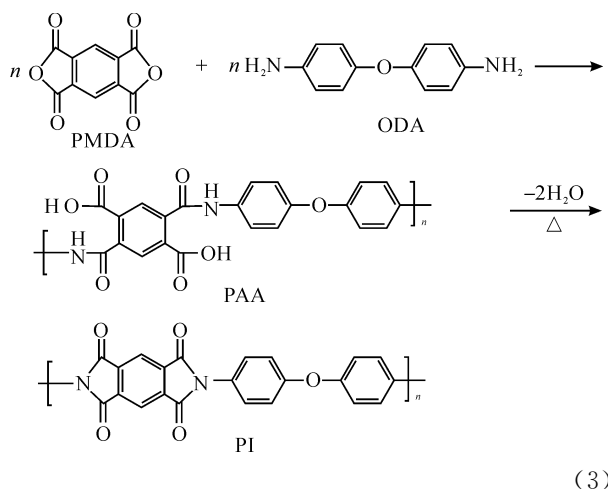
式中: α 为渗透液中各组分组成比与料液中各组分组成比的比值; Y_a 、 Y_b 分别为渗透液中 a 与 b 的摩尔分数; X_a 、 X_b 分别为料液中 a 与 b 的摩尔分数; a、b 为易透组分。

2 结果与讨论

2.1 热亚胺化前后 PAA 与 PI 的红外分析

图 2 是 PAA、PI 的 FTIR 谱图。分析谱线 a 可知, 在 1670 cm⁻¹ 出现的特征峰代表酰胺 I 带,

在 1540 cm^{-1} 是酰胺 II 带,表示酰胺基中 C—N 伸缩震动,以及在 $2500\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 之间形成的宽而散的特征峰,表示 PAA 中羧基之间形成氢键的—OH 伸缩震动;分析谱线 b 可知,在 725 、 1380 、 1720 cm^{-1} 和 1780 cm^{-1} 处的特征峰,分别对应与聚酰亚胺高分子链中亚胺环上的 C=O 弯曲振动、C—N 伸缩振动、C=O 对称伸展和 C=O 不对称伸展振动,并未发现羧酸基团特征峰及聚酰胺特征峰,这说明聚酰亚胺已经充分亚胺化。式(3)是合成聚酰亚胺酸以及热亚胺化的分子反应式。



(3)

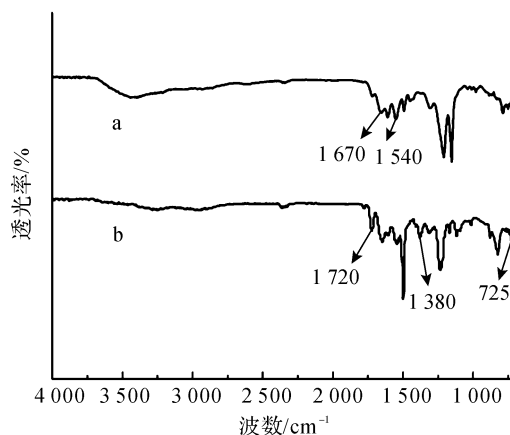
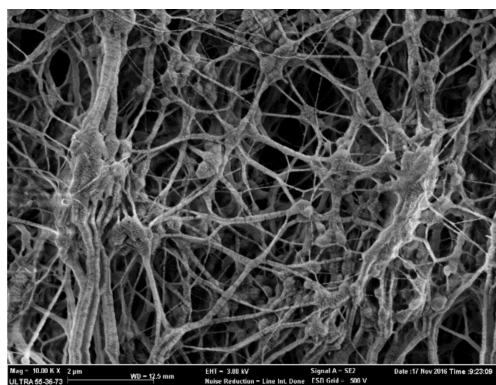


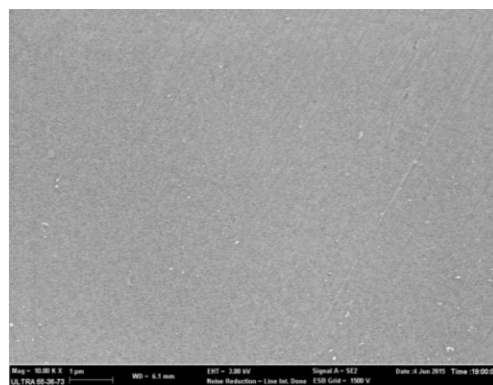
图2 PAA 与 PI 的 FTIR 谱图

2.2 PI/PTFE 复合膜的 SEM 分析

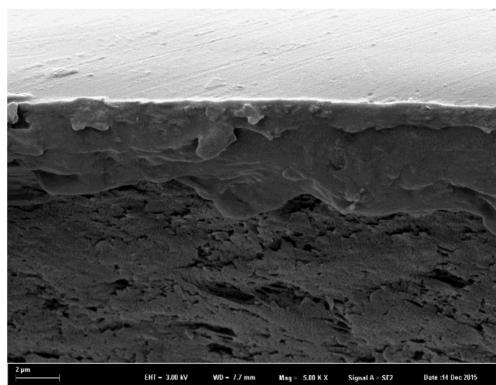
图3是亲水PTFE基膜、PI/PTFE复合膜的表面SEM图,从图3可以看到,亲水基膜PTFE在放大到一万倍后,可以很清楚的观察到PTFE膜表面“原纤-节点”的微米级多孔结构(图3(a))。当制备成PI/PTFE复合膜后,表面同样放大到一万倍,复合膜的表面的聚酰亚胺分离层是非常致密的,肉眼无法观察到明显的微孔(图3(b));观察PI/PTFE复合膜截面图(图3(c))可以看到,复合膜PI层与PTFE层紧密的结合在一起,并且形成分离层厚度约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右的PI致密层(图3(d))。



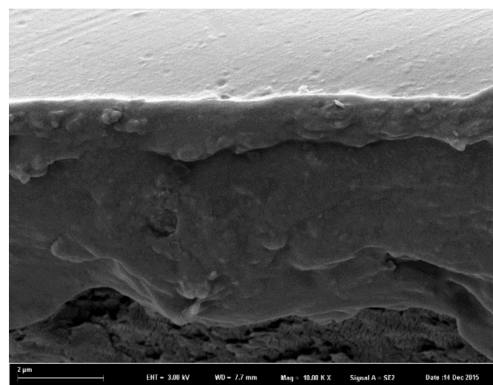
(a) 亲水PTFE膜表面



(b) PI/PTFE复合膜表面



(c) PI/PTFE复合膜截面



(d) PI层局部放大

图3 PTFE膜与PI/PTFE复合膜的SEM图

2.3 PI/PTFE 复合膜渗透汽化分离性能分析

2.3.1 料液温度对 PI/PTFE 复合膜渗透汽化分离性能的影响

在不同料液温度下分离 95% 乙醇/水混合液, PI/PTFE 复合膜的渗透汽化分离性能变化如图 4 所示。

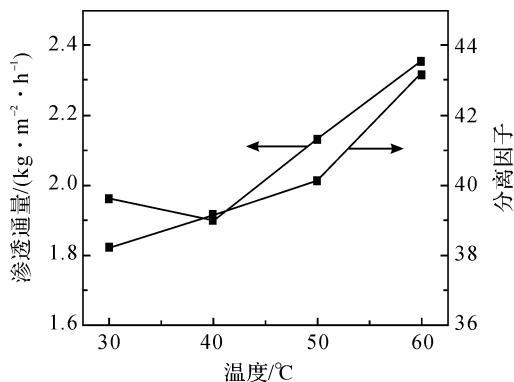


图 4 不同料液温度下 PI/PTFE 膜的渗透汽化数据

由图 4 测试数据可知, PI/PTFE 复合膜随着料液温度的提高, 其渗透通量也逐渐提高; 分析 PI/PTFE 复合膜分离因子随测试温度的变化可知, 膜渗透汽化分离因子伴随料液温度的提高有小幅提高, 造成这一原因可以用渗透通量与温度复合 Arrhenius 关系式去解释^[11]:

$$J_i = J_0 e^{(-E_a/RT)} \quad (4)$$

其中: J_i 为组分 i 的通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_0 是常数, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; E_a 是渗透表观活化能, J/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/\text{mol}$; T 为温度, K 。

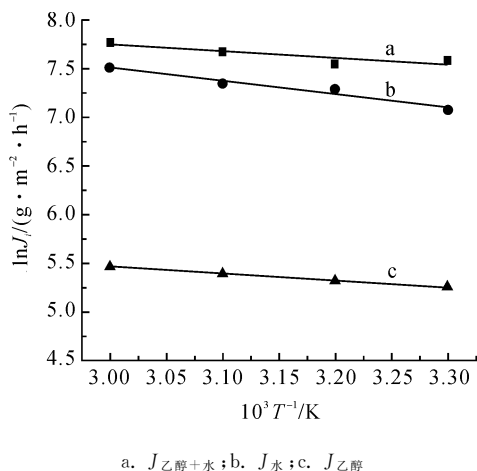


图 5 PI/PTFE 膜通量与温度的 Arrhenius 关系

对式(4)两边取对数, 由图 5 可知 $\ln J_i$ 与 T 的倒数成线性关系, 通过计算, 可以得出水和乙醇的渗

透表观活化能分别为 11.64、5.82 J/mol, 从渗透表观活化能可知当温度升高的时候, 水分子比乙醇分子对温度的变化更加敏感, 因此随着温度的升高, PI/PTFE 复合膜对水的选择透过性逐渐提高, 所以分离因子随温度的提高也不断提高; 与此同时, 温度的升高也使总的通量逐渐的提高。

2.3.2 不同渗透侧压对 PI/PTFE 复合膜分离性能的影响

图 6 是不同膜渗透侧压测试条件下, PI/PTFE 膜对 95% 乙醇/水的分离测试, 料液温度保持 30 °C。当膜渗透侧的压力不断提升时, 膜的渗透通量和分离因子都降低, 造成这一现象是因为渗透汽化分离过程中传质的推动力是膜两侧各组分的蒸汽分压差^[12]。当渗透侧压力增大, 膜两侧组分蒸汽分压差减小, 传质动力减小, 造成通量降低; 同时膜两侧料液组分分压差的减小, 分离驱动力的减小, 造成复合膜本身的致密性有所降低, 导致分离因子也降低。

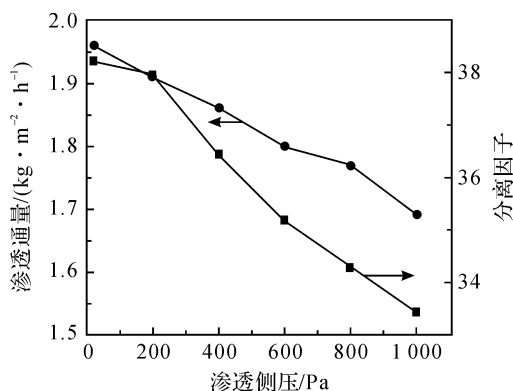


图 6 不同渗透侧压对 PI/PTFE 膜渗透汽化分离的影响

2.4 SiO₂/PI/PTFE 复合膜渗透汽化分离性能分析

2.4.1 SiO₂/PI/PTFE 复合膜的 SEM 分析

图 7 是 SiO₂/PI/PTFE 复合膜的 SEM 图, 从图 7 可以看到, 当掺杂了 SiO₂ 后, 复合膜的表面由原来 PI/PTFE 复合膜光滑致密的表面变为凹凸不平的粗糙表面(图 7(a)); 截面也由原来致密的形貌变为粗糙不平的形貌(图 7(b)); 观察分离层局部放大图可以看到, 掺杂了 SiO₂ 后复合膜的分离层形成无机纳米颗粒和有机高分子连续多孔状的物理形貌(图 7(c))。

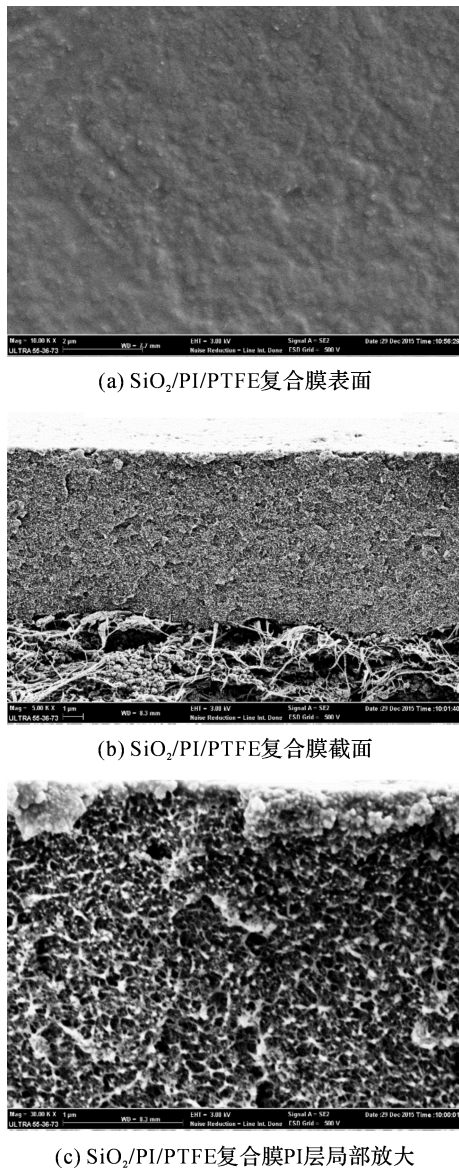


图 7 $\text{SiO}_2/\text{PI}/\text{PTFE}$ 复合膜的 SEM 图

2.4.2 复合膜接触角测试

表 1 是 PI/PTFE 复合膜、 $\text{SiO}_2/\text{PI}/\text{PTFE}$ 复合膜接触角,每一样品都平行测试 5 个点,取其平均值。从表中数据可知,膜 M1 接触角高达 82.0° ,当分别采用质量分数 1%、3%、5%的亲水气相纳米二氧化硅掺杂后,膜 M2、M3、M4 接触角分别降到 65.3° 、 47.1° 、 54.2° ,其中当亲水气相二氧化硅掺杂量为 3%质量分数时,膜 M3 的亲水效果最佳,同时此浓度更利于渗透汽化中膜对水的选择透过性^[13]。产生膜 M2 的 65.3° 可能是因为亲水掺杂剂过少,膜表面接触水的更多是 PI 单元,只有少量亲水掺杂单元能接触到水,所以对膜表面亲水性能的整体贡献较低。产生膜 M4 的 54.2° 可能是因为亲水掺杂剂过多,无机纳米颗粒产生团聚现象,导致无机相与有机相之间的相容性变差,体现在复合膜表

面 PI 单元与亲水气相二氧化硅不能形成均匀混合的分离面,导致接触角上升。

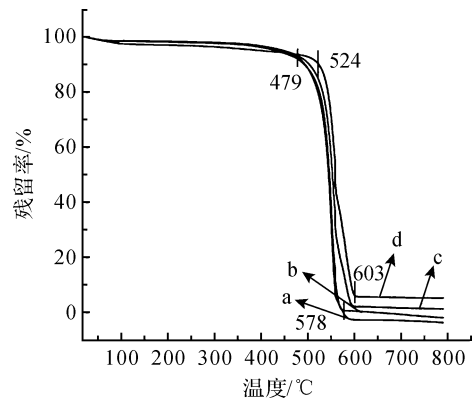
表 1 改性前后复合膜接触角的变化

膜种类	M1	M2	M3	M4
接触角/ $^\circ$	82.0	65.3	47.1	54.2

注:膜 M1 为 PI/PTFE 膜,膜 M2 为 1%- $\text{SiO}_2/\text{PI}/\text{PTFE}$ 膜,膜 M3 为 3%- $\text{SiO}_2/\text{PI}/\text{PTFE}$ 膜,膜 M4 为 5%- $\text{SiO}_2/\text{PI}/\text{PTFE}$ 膜。

2.4.3 复合膜的热性能变化

图 8 是掺杂不同质量分数亲水气相纳米二氧化硅后,膜热性能的变化。从图中曲线分析知 M1、M2、M3 膜的初始失重温度都在 479°C 左右,当气相二氧化硅的含量提高到 5%质量分数时,M4 膜的初始失重温度提高到 524°C 左右,同样从图中的终止分解温度也可以看出,随着气相二氧化硅含量的增大,膜由开始出现明显失重的 578°C 提高到 603°C ,可以看出掺杂了气相纳米二氧化硅后, $\text{SiO}_2/\text{PI}/\text{PTFE}$ 膜的热稳定性有一定的提高。



a. 膜 M1;b. 膜 M2;c. 膜 M3;d. 膜 M4

图 8 掺杂不同质量分数亲水气相纳米二氧化硅 TGA 曲线

2.4.4 改性前后复合膜渗透汽化分离性能

图 9 是实验中所制备的不同膜的渗透汽化数据,测试条件为料液温度 30°C ,95%质量分数乙醇的乙醇/水混合液。由图 9 数据可以看到,单纯 PI/PTFE 复合膜 M1 在添加了气相纳米 SiO_2 后制备的 $\text{SiO}_2/\text{PI}/\text{PTFE}$ 膜 M2、M3、M4,渗透通量整体上降低了 5 倍左右,但与同类型复合膜的渗透通量相比^[14],本实验渗透通量的降低处于一个合理范围。分离因子方面,膜 M3 的分离因子相对于膜 M1 提高了 2 倍左右。造成这一现象的原因可能是因为 SiO_2 的加入,有效的降低了 PI 高分子内部的自由体积,渗透通量降低,但是分离因子的提高,说明加入 SiO_2 后,膜对水的选择透过性进一步提高。

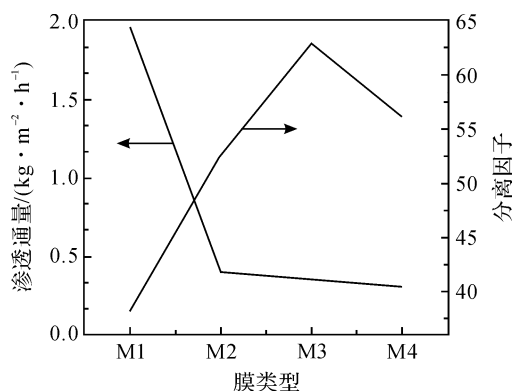


图9 不同膜的渗透汽化分离性能

3 结论

将PI与PTFE两种物理化学性能优异的材料复合,应用到渗透汽化膜分离领域,研究了料液温度以及渗透侧压的变化,对PI/PTFE复合膜在95%乙醇/水料液的渗透汽化分离的影响规律。料液温度与渗透侧压研究表明,渗透通量和分离因子的变化正相关于温度因素而负相关于渗透侧压的变化;亲水气相纳米二氧化硅掺杂改性表明,较之前未掺杂的PI/PTFE复合膜相比, SiO_2 /PI/PTFE复合膜在分离95%乙醇/水混合体系时, SiO_2 掺杂量为3%质量分数时,渗透通量由于有机纳米颗粒的掺杂,出现一定的下降,但是与同类型分离膜的渗透通量相当,处在一个相对较高的水平,在分离因子方面,较之前提高近2倍左右,达到62.9。这说明在对PI/PTFE复合膜分离层PI通过亲水化改性,可以提高复合膜对水的分离选择性。由此可以推测,若采用其它对PI膜分离层改性的策略,在进一步提高分离因子的同时,可得到渗透通量也较合理的渗透汽化PI/PTFE复合膜。

参考文献:

- [1] PABBY ANIL K, RIZVI SYED S H, REQUENA ANA M S. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications[M]. 12th ed. Boca Raton: CRC Press, 2009:3-7.
- [2] JIANG L Y, WANG Y, CHUNG T S, et al. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(11):1135-1160.
- [3] KOBER P A. Pervaporation, perstillation and percrystallization[J]. Journal of the American Chemical Society, 1917, 39(5):944-948.
- [4] BINNING R, LEE R, JENNINGS J, et al. Separation of liquid mixtures by permeation[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1961, 53(1):45-50.
- [5] 李继定, 杨正, 金夏阳, 等. 渗透汽化膜技术及其应用[J]. 中国工程科学, 2014, 16(12):46-51.
- [6] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7):907-974.
- [7] SALEHIAN P, YONG W F, CHUNG T S. Development of high performance carboxylated PIM-1/P84 blend membranes for pervaporation dehydration of isopropanol and CO_2/CH_4 separation [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 518:110-119.
- [8] MANGINDAAN D W, WOON N M, SHI G M, et al. P84 polyimide membranes modified by a tripodal amine for enhanced pervaporation dehydration of acetone[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 122:14-23.
- [9] KIM J H, LEE K H, KIM S Y. Pervaporation separation of water from ethanol through polyimide composite membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 169(1):81-93.
- [10] 王峰, 朱海霖, 张华鹏, 等. 聚四氟乙烯包缠中空纤维膜的制备及其亲水改性[J]. 纺织学报, 2016, 37(2):35-38.
- [11] HIRANO S, TANAKA Y, HASEGAWA M, et al. Effect of sulfated derivatives of chitosan on some blood coagulant factors [J]. Carbohydrate Research, 1985, 137:205-215.
- [12] 王庆伟, 鲁加峰, 任玉杰, 等. 渗透汽化膜技术及其在溶剂分离领域的应用[J]. 化学试剂, 2016, 38(6):518-522.
- [13] SHI Y, WANG X, CHEN G. Pervaporation characteristics and solution-diffusion behaviors through sodium alginate dense membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(8):1387-1394.
- [14] KUDASHEVA A, SORRIBAS S, ZORNOZA B, et al. Pervaporation of water/ethanol mixtures through polyimide based mixed matrix membranes containing ZIF-8, ordered mesoporous silica and ZIF-8-silica core-shell spheres[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015, 90(4):669-677.

Study on the Preparation of Polyimide/Polytetrafluoroethylene Composite Membrane and Its Separation Property

ZHANG Yi^a, WEI Fuxiang^a, TANG Hongyan^{a,b}

(a. College of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Pyromellitic dianhydride (PMDA) and 4,4'-oxybisbenzenamine (ODA) were used as major monomers and hydrophilic gas-phase nano-silica dioxide (SiO_2) was selected as the physical modification reagent to prepare PI/PTFE and SiO_2 /PI/PTFE composite membranes through solution polycondensation and imidization. The changes in membrane structure and pervaporation property before and after the modification were investigated through thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared (FTIR), field emission scanning electron microscopy (SEM), contact angle test and separation test. Results show that permeation flux and separation factor of PI/PTFE composite membrane increase with the temperature rise when the feed liquid is $30\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$; when permeation lateral pressure is $20\sim 1000\text{ Pa}$, permeation flux and separation factor decrease respectively with the increase of permeation lateral pressure; when the concentration of hydrophilic gas-phase nano-silica dioxide reaches 3% mass fraction, permeation flux and separation factor can reach $0.352\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and 62.90 for ethyl alcohol/water mixed liquid with the mass fraction of 95%.

Key words: polyimide; PTFE; physical modification; pervaporation

(责任编辑:唐志荣)