

中空纤维陶瓷膜的制备及表面修饰

张鹏,刘再满*

(兰州交通大学化学与生物工程学院,甘肃兰州730070)

摘要:以YSZ粉末、聚醚砜(PES)、*N,N*-二甲基吡咯烷酮(NMP)为原料,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂,NMP与水的混合溶液为芯液,自来水为外凝固液,利用相转化法制备了中空纤维陶瓷膜,并研究了PVP质量、芯液组成、涂膜次数对中空纤维陶瓷膜结构和性能的影响。结果表明:随着PVP质量的增加,中空纤维陶瓷膜的抗弯强度逐渐增加,孔隙率与水通量逐渐减小;随着芯液中NMP质量分数的减小,膜的抗弯强度逐渐增强,其水通量和透气率逐渐减小,膜的管壁逐渐变厚;随着涂膜次数的增加,中空纤维陶瓷膜的抗弯强度随之增大,透气率随之减小,修饰层逐渐变厚,膜外表面的孔径和孔数逐渐减少,膜外表面变得越来越致密。

关键词:相转化法;YSZ;中空纤维陶瓷膜;表面修饰

中图分类号:TQ174

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0071-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.07.018

Preparation and surface modification of hollow fiber ceramics membranes

ZHANG Peng, LIU Zai-man

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The hollow fiber ceramics membranes is prepared by phase inversion method, using YSZ powder, polyether sulphone (PES) and *N,N*-2-methyl-pyrrolidone (NMP) as raw materials, polyvinyl pyrrolidone (PVP) as additive, mixed solution of NMP and water as the inside coagulant and running water as external coagulant. The influences of the mass of PVP, the composition of inside coagulant and the number of immersion on the structure and properties of the hollow fiber ceramics membranes are investigated. The results show that with the increase of the mass fraction of PVP, the mechanical strength of membranes is increased, but the porosity and water flux of membranes are decreased. When the mass fraction of NMP in inside coagulant is decreased, the mechanical strength of membranes is increased, but the air permeability and water flux of membranes are decreased and the tubewall of membranes becomes thicker. With the increase of the dipping times, the mechanical strength, the air permeability and thickness of membranes show the same trends with that of decreasing NMP. The diameter and the number of the pores of the outer surface of membranes are decreased and the outer surface of membranes becomes more and more dense.

Key words: phase inversion; YSZ; hollow fiber ceramic membrane; surface modification

中空纤维陶瓷膜具有良好的抗弯强度,可为负载材料提供有效地支撑;与传统的平板膜相比,中空纤维陶瓷膜的比表面积大,具有耐腐蚀、耐高温、耐高压等优良特性,其在膜接触器^[1]、氧化物燃料电池^[2]、腐蚀性液体过滤^[3]、高温膜反应器^[4-5]、废水处理及催化剂载体^[6]等方面具有广泛的应用。

白丽等^[7]采用相转化法制备了Al₂O₃中空纤维陶瓷膜,并研究了芯液组成、空气距长对中空纤维陶瓷膜结构的影响。韩灵凤^[8]采用相转化法制备了 α -Al₂O₃中空纤维陶瓷膜,研究了PES质量分数、Al₂O₃质量分数对中空纤维陶瓷膜结构与性能的影响,并以Al₂O₃中空纤维陶瓷膜为基膜,用勃母石溶胶和钛溶胶在膜上制备了具有修复功能的分离层。

笔者以YSZ粉末、聚醚砜(PES)、*N,N*-二甲基吡咯烷酮(NMP)为原料,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂,NMP与水的混合溶液为芯液,自来水为外

凝固液,用相转化法制备了中空纤维陶瓷膜,并用扫描电子显微镜、ZWICK/ZO10型材料断裂强度测试仪及其他自制装置对中空纤维陶瓷膜的微观结构和性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

聚醚砜(PES),工业级,南京德缘科技有限公司生产;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心生产;*N,N*-二甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心生产;YSZ粉,青岛颐通有限公司生产;无水乙醇,分析纯,烟台市双双化工有限公司生产;去离子水,自制;丙酮,分析纯,烟台市双双化工有限公司生产;丁酮,分析纯,烟台市双双化工有限公司生产;三乙醇胺(TEA),分析纯,烟台市双双化工有限公司生产;聚

收稿日期:2015-12-09

作者简介:张鹏(1989-),男,硕士生,主要从事功能高分子的研究,1599673828@qq.com;刘再满(1968-),男,博士,教授,主要从事功能高分子的研究,通讯联系人,liuzm@mail.lzjtu.cn。

乙醇缩丁醛(PVB),分析纯,烟台市双双化工有限公司生产;邻苯二甲酸二丁酯(PHT),分析纯,烟台市双双化工有限公司生产;聚乙二醇(PEG),化学试剂,天津天泰精细化学品有限公司生产。

1.2 中空纤维陶瓷膜的制备

中空纤维陶瓷膜的制备方法:将 PES、YSZ 粉及 PVP 放入烘箱中干燥 24 h 除去药品中残留的水分。往 250 mL 的广口瓶中加入 PES、PVP 及 NMP,充分搅拌直至混合物完全溶解。加入 YSZ 粉,充分搅拌 48 h 直至得到均一的铸膜液。将铸膜液转移到不锈钢料罐中,室温下抽真空 2 h。在一定的氮气压力下,铸膜液通过喷丝头进入水槽中,将得到的湿膜在水中浸泡 48 h 使膜的结构稳定下来。将膜取出,拉直、晾干。将膜垂直悬挂在高温管式电阻炉中,先以 2℃/min 的升温速率升温至 800℃,保温 4 h 除去膜中的有机聚合物粘接剂,再以 5℃/min 的升温速率升温至 1 500℃,保温 5 h,最后以 5℃/min 的降温速率降至室温,即得到中空纤维陶瓷膜。纺丝装置图如图 1 所示。

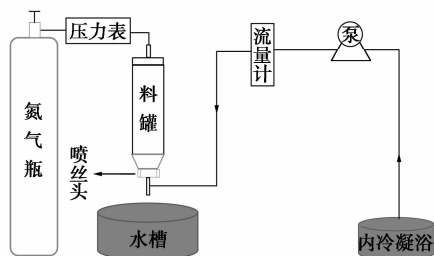


图 1 膜的纺丝装置

1.3 中空纤维陶瓷膜的表面修饰

1.3.1 中空纤维陶瓷膜的预处理

将中空纤维陶瓷膜在去离子水中超声洗涤 30 min,然后在丙酮中超声洗涤 30 min 除去纤维膜表面的杂质,干燥备用。

1.3.2 修饰液的配制

将 20 g 无水乙醇、40 g 丁酮、0.88 g TEA 及 12 g YSZ 粉依次加入到球磨罐中球磨 24 h,然后加入 PHT、PEG 各 8 滴及 1.46 g PVB,继续球磨 24 h,装瓶备用。

1.3.3 中空纤维陶瓷膜的表面修饰

采用浸渍涂覆法对膜进行表面修饰,方法如下:将膜截成约 70 mm 长的小段,将其一端封口,另一端垂直固定在 TL 0.01 型提拉机上,摇动仪器手柄将封口端慢慢浸入到修饰液中。一段时间后,以 2 cm/min 的速度将膜拉离修饰液。将膜置于空气中,待溶剂挥发后将其放入烘箱中干燥,重复浸渍—

烘干过程数次。将膜置于高温管式电阻炉中进行热处理,即得到表面修饰的中空纤维陶瓷膜。表面修饰过程如图 2 所示。

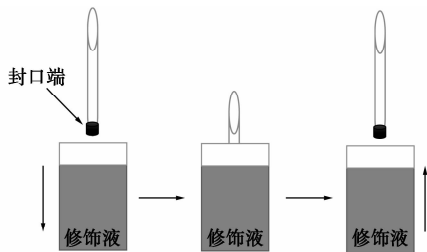


图 2 膜的表面修饰过程示意图

1.4 中空纤维陶瓷膜的结构表征与性能测试

利用 FEI Sirion 200 扫描电子显微镜观察膜的微观结构,利用 ZWICK/Z010 型材料断裂强度测试仪测定膜的抗弯强度,利用自制装置测定膜的透气性、水通量及孔隙率。

1.4.1 中空纤维陶瓷膜的抗弯强度测定

在室温下,利用 ZWICK/Z010 型材料断裂强度测试仪对膜进行三点断裂试验,测试其抗弯强度,如图 3 所示。每个样品测试 3 次,取平均值。其中,膜的跨距 L 为 30 mm,仪器横梁的下降速率为 1 mm/min。膜的抗弯强度计算式为:

$$\sigma_F = (8 \times 10^{-6} FLD) / [\pi(D^4 - d^4)]$$

其中, σ_F 为抗弯强度,MPa; F 为膜断裂处所受力, N; L 为跨距, m; D 、 d 分别为膜的外径与内径, m。

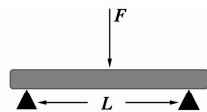


图 3 膜的三点断裂试验

1.4.2 中空纤维陶瓷膜的气密性测定

利用自制装置测定膜的气密性,装置如图 4 所示。将不锈钢罐下端与氮气瓶相接,上端焊接 M_{30} 平板法兰,并用聚四氟乙烯垫密封,封头正中钻有直径 1.5 mm 的孔。将膜的两端用哥俩好密封,然后固定到平板法兰上,上端与数显皂泡流量计相接。接通电源,打开氮气阀,记录相应压力下氮气穿透膜

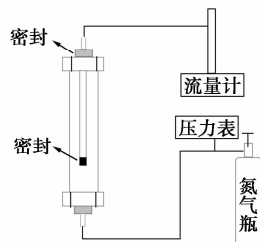


图 4 膜的气密性测试装置

体的速率。透气率的计算式为:

$$Q = V_0 \{ [\ln(D/d)] / [\pi L(D-d)] \}$$

其中, Q 为透气率, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; V_0 为氮气流速, mL/min ; L, D, d 分别为膜长、膜外径、膜内径, cm 。

1.4.3 中空纤维陶瓷膜的水通量测定

利用自制装置测定膜的水通量, 装置如图 5 所示。将膜放入水中浸泡数小时, 然后放入水储罐中, 注满水密封。打开氮气阀, 调整压力并计时, 记录压力表读数、加压时间及流出水的质量。水通量的计算式为:

$$\sigma = m / \rho P S t$$

其中, σ 为水通量, $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$; m 为水的质量, kg ; ρ 为水的密度, kg/m^3 ; P 为压力差, MPa ; S 为膜的表面积, m^2 ; t 为时间, h 。

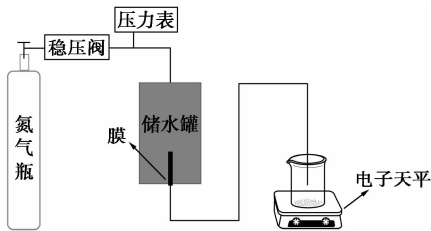


图5 膜的水通量测定装置

1.4.4 中空纤维陶瓷膜的孔隙率测定

膜的孔隙率分开孔隙率与闭孔隙率 2 种, 只有开孔隙率对膜的渗透性能有影响, 笔者用阿基米德法测定开孔隙率。

(1) 试样预处理

用游标卡尺测出膜的长度 L 、外径 D 、内径 d , 然后将膜超声洗涤 60 ~ 120 min, 干燥备用。

(2) 中空纤维陶瓷膜孔隙率的测定

称量干燥的膜的质量, 记为 m_1 。将膜放入带橡胶塞的锥形瓶中, 缓慢加入去离子水直至完全浸没试样, 抽真空, 直至试样上无气泡出现。从水中取出膜, 用饱和水的多层纱布将膜表面过剩的水擦掉, 用洗耳球轻轻吹去膜孔隙中的水分, 然后迅速称量膜的质量, 记为 m_2 。孔隙率的计算式为:

$$\xi = (m_2 - m_1) / \rho \pi D L d$$

其中, ξ 为孔隙率; ρ 为去离子水的密度。

2 结果与讨论

2.1 PVP 质量的影响

铸膜液中的添加剂可调整溶剂的溶解能力, 能够促进胶束聚集体和多孔聚合物网络的形成, 对膜的微观形态与性能产生一定的影响。

膜横截面的 SEM 照片如图 6 所示。从图 6 可

以看出, 随着 PVP 质量的增加, 贯穿膜横截面的指状孔数量逐渐减少, 靠近内表面的海绵状膜层厚度增加, 变得更致密。这是因为随着 PVP 质量的增加, 铸膜液的黏度增大, PVP 减慢了体系相分离的速度, 从而导致靠近内表面的海绵状膜层厚度增加, 变得更致密。

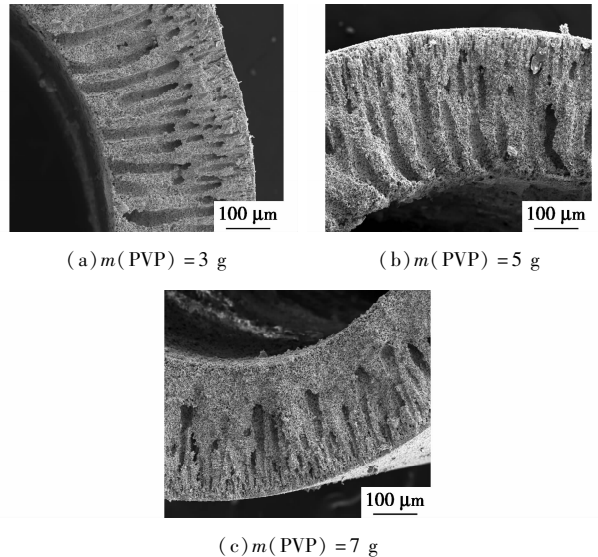


图6 膜横截面的 SEM 照片(芯液为纯 NMP)

PVP 质量与膜性能的关系如表 1 所示。从表 1 可以看出, 随着 PVP 质量的增加, 膜的抗弯强度逐渐增大, 孔隙率与水通量逐渐减小。这是因为随着 PVP 质量的增加, 贯穿膜的指状孔的数目减小, 膜上通孔的数目与孔径减小, 水流动时所受的阻力增大, 靠近内表面的海绵状膜层变厚, 变得更致密, 并为整个膜体提供支撑。因而, 随着 PVP 质量的增加, 膜的抗弯强度逐渐增强, 水通量和孔隙率逐渐减小。

表 1 PVP 质量与膜的性能关系

$m(\text{PVP}) / \text{g}$	抗弯强度 / MPa	水通量 / $(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1})$	孔隙率 / %
3	13.22	15.91	45.08
5	14.75	8.28	32.01
6	18.71	5.84	30.77
7	34.86	2.14	26.09

2.2 芯液组成的影响

铸膜液固化成型前, 膜的中空形状依靠芯液来支撑; 另外, 芯液还具有内凝固作用, 芯液组成的变化可改变溶剂与非溶剂之间的传质速率, 进而改变凝胶分相的动力学条件, 最终影响膜的微观结构与性能。

膜横截面的 SEM 照片如图 7 所示。从图 7 可以看出, 不同的芯液组成对膜的微观结构有着不同的影响: 随着芯液中 NMP 质量分数的降低, 贯穿膜

横截面的指状孔的数量明显减少,靠近内表面的膜层变得更致密。这是因为当芯液中 NMP 的质量分数增加时,芯液的凝胶能力、芯液与初生态膜之间的传质交换速率下降,使得相转化速率减慢。由此可知,芯液中 NMP 质量分数的增加有利于指状孔的形成。

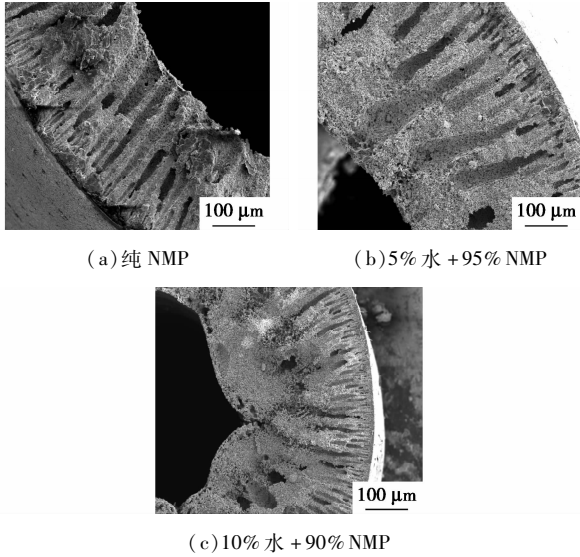


图 7 膜横截面的 SEM 照片

芯液组成与膜的性能关系如表 2 所示。从表 2 可以看出,随着芯液中 NMP 质量分数的减小,膜的抗弯强度逐渐增强,其水通量和透气率逐渐减小,膜的管壁逐渐变厚。这是因为芯液中 NMP 质量分数的减少使得膜上指状孔、通孔的数目与孔径减小,水流动时所受的阻力增大,靠近内表面的膜层变得越来越致密,并为整个膜体提供支撑。因而,随着芯液中 NMP 质量分数的减小,膜的抗弯强度逐渐增强,水通量和透气率逐渐减小。随着芯液中 NMP 质量分数的增加,芯液的凝胶能力逐渐减弱,膜的固化速率逐渐变慢,膜在重力作用下发生拉伸现象,使得膜壁厚度逐渐减小。

表 2 芯液组成与膜的性能关系

芯液组成	抗弯强度/ MPa	水通量/ ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1}$)	透气率/ ($mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$)	管壁厚度/ μm
NMP	22.36	20.09	1224.78	306
95% NMP + 5% 水	25.68	16.04	1000.39	456
90% NMP + 10% 水	31.25	5.90	814.23	727

2.3 涂膜次数的影响

表面修饰后膜外表面的 SEM 照片如图 8 所示。从图 8 可以看出,随着涂膜次数的增加,修饰层的厚度由 2.28 μm 增加到 20.62 μm ,膜外表面的孔径和孔数目逐渐减少,膜外表面变得越来越致密。

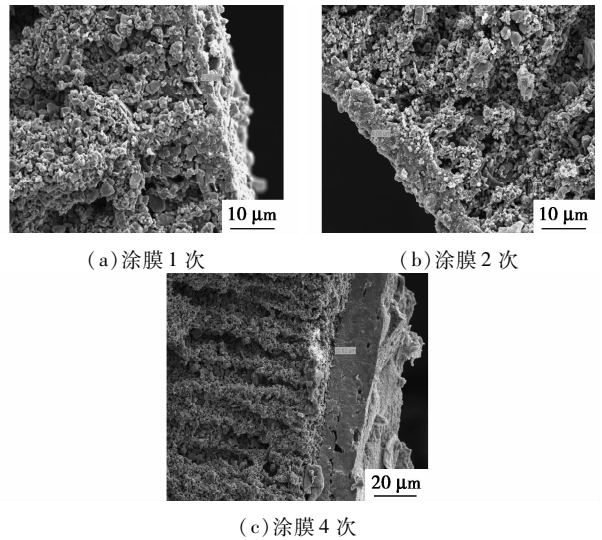
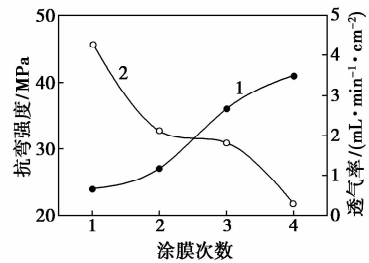


图 8 表面修饰后膜外表面的 SEM 照片

涂膜次数与膜的性能关系如图 9 所示。从图 9 可以看出,随着涂膜次数的增加,中空纤维陶瓷膜的抗弯强度逐渐增大,透气率逐渐减小。表面修饰前膜的外表面有许多孔洞,部分修饰液会从膜的外表面渗透进去。随着涂膜次数的增多,修饰层逐渐变厚,使得膜的抗弯强度有了提高,膜外表面的孔径与孔数目逐渐减少,因而透气率逐渐减小。



1—抗弯强度;2—透气率

图 9 涂膜次数与膜的性能关系

表面修饰前后膜外表面的 SEM 照片如图 10 所示。从图 10 可以看出,表面修饰前膜的外表面有许多大大小小的孔洞,表面修饰后膜的外表面变得更致密,几乎看不到大孔的存在。这是因为修饰液渗透到了膜孔内部,起到了遮蔽大孔的作用。由此可见,制备的修饰液对膜具有一定的修饰作用,通过增

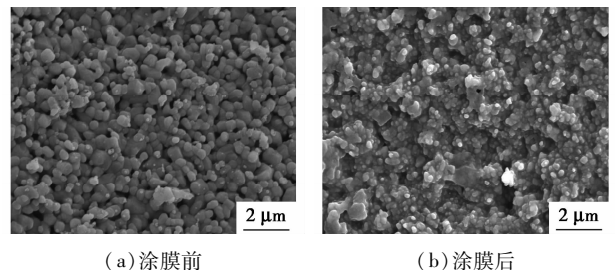


图 10 表面修饰前后膜外表面的 SEM 照片 (下转第 76 页)

造有限公司生产;硫酸,分析纯,北京化学试剂厂生产;盐酸,分析纯,北京化学试剂厂生产;苯酚,分析纯,天津红岩化学试剂厂生产;乙醇,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产。

1.2 实验仪器

高压电脉冲发生装置,自制;722型分光光度计,上海第三分析仪器厂生产。

1.3 实验方法

1.3.1 高压脉冲电场提取法

称取1g海带粉,加入一定体积的去离子水作为提取溶剂,在烧杯中混合均匀,然后将样品溶液经高压脉冲电场发生装置进行处理,如图1所示。阳极和阴极均为石墨棒,开启高压电脉冲发生器,处理一定时间后,关闭脉冲发生器。处理后提取液经高速离心机以3000 r/min离心10 min后,上清液即为粗多糖的提取液。根据葡萄糖标准曲线和得率公式计算海带多糖得率。

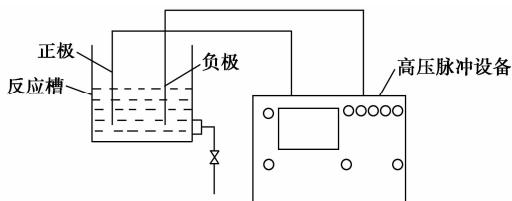


图1 高压脉冲电场发生装置

1.3.2 热水提取法^[17-18]

将1g海带粉加入烧杯中,并加入一定体积的去离子水,在不同时间和温度下加热,使反应完全。经过3000 r/min离心10 min后得到上清液。根据

葡萄糖标准曲线和得率公式计算海带多糖得率。

1.3.3 苯酚-硫酸法测定多糖含量^[19]

配制1 mg/mL葡萄糖对照品:准确称取干燥至恒重的葡萄糖对照品100 mg,置于50 mL烧杯中加水完全溶解后移入100 mL容量瓶内,加水定容至刻度,摇匀,备用。

最大吸收波长的确定:取葡萄糖标准溶液和多糖溶液各2 mL,加入5%苯酚1 mL和浓硫酸6 mL,混合均匀后,置沸水浴中加热15 min。取出充分冷却至室温,以水代替空白对照,在400~600 nm波长范围内扫描,选取最大吸收波长480 nm为测定波长。每一试验点做3次平行试验,取平均值。

葡萄糖标准曲线的制备:准确吸取葡萄糖对照品溶液0.3、0.6、0.9、1.2 mL和1.5 mL置于25 mL具塞刻度试管中,分别加水至体积为2 mL,加入1 mL 5%苯酚和6 mL浓硫酸,混合均匀后,置沸水浴中加热15 min,在最大吸收波长处测定吸光度,以糖浓度(X)为横坐标,吸光度(Y)为纵坐标,制作标准曲线。每一试验点做3次平行试验,取平均值。计算多糖得率:

$$\text{多糖得率} = (\text{提取液中多糖质量} / \text{海带粉质量}) \times 100\%$$

1.3.4 海带多糖正交试验

(1) 高压脉冲电场提取

以料液比(A)、脉冲时间(B)、脉冲电压(C)、脉冲频率(D)4因素进行正交试验。建立4因素4水平 $L_{16}(4^4)$ 正交试验,每一组试验做3次平行试验,取平均值。按照高压脉冲法提取海带多糖的水平和因素表,结果如表1所示。

(1/2/3):581-583.

[2] Wei C C, Li K. Yttria-stabilized Zirconia (YSZ)-based hollow fiber solid oxide fuel cells[J]. Chem Eng, 2008, 47(5): 1506-1512.

[3] Weber R, Chmiel H, Mavrov V. Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2003, 157(1/2/3): 113-125.

[4] Neomagus H, Saracco G, Wessel H, et al. The catalytic combustion of natural gas in a membrane reactor with separate feed of reactants[J]. Chem Eng, 2000, 77(3): 165-177.

[5] Keuler J N, Lorenzen L. The dehydrogenation of 2-butanol in a Pd-Ag membrane reactor[J]. Membr Sci, 2002, 202(1/2): 17-26.

[6] Zhang Xiaozhen, Lin Bin, Ling Yihan, et al. Highly permeable porous YSZ hollow fiber membrane prepared using ethanol as external coagulant[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494(1/2): 366-371.

[7] 白丽, 谭小耀. 氧化铝中空纤维陶瓷膜的制备与表征[J]. 山东理工大学学报:自然科学版, 2010, 24(6): 19-22.

[8] 韩灵凤. 中空纤维陶瓷膜制备过程与性能表征的研究[D]. 上海: 华东理工大学化工学院, 2012. ■

(上接第74页)

加涂膜次数来提高膜质量的方法是可行的。

3 结论

(1)随着PVP质量的增加,膜的抗弯强度逐渐增加,孔隙率与水通量逐渐减小。

(2)随着芯液中NMP质量分数的减小,膜的抗弯强度逐渐增强,水通量和透气率逐渐减小,膜的管壁逐渐变厚。

(3)随着涂膜次数的增加,膜的抗弯强度逐渐增大,透气率逐渐减小,修饰层逐渐变厚,膜外表面的孔径和孔数目逐渐减少,膜外表面变得越来越致密。

参考文献

[1] Koonaphapdeert S, Li K. The development of ceramic hollow fiber membranes for a membrane contactor[J]. Desalination, 2006, 200