

PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的制备与表征

陈利芳, 陆晓峰*, 卞晓锴, 侯铮迟, 刘忠英,
施柳青, 秦强, 潘玲, 申利国

(中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 选取经辐射接枝的 PVDF(聚偏氟乙烯)-g-PVP(聚乙烯基吡咯烷酮)接枝物粉体及相同 PVP 含量的 PVDF/PVP 共混物粉体, 利用浸没-沉淀相转化法制备微滤膜, 并通过元素分析、红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)、差示扫描量热(DSC)、扫描电镜(SEM)对 PVDF 膜、PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的结构和性能进行表征, 同时对膜的接触角和水通量进行测试. 实验结果表明, PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的亲水性随 PVP 含量的增加而增强, 但二者的热稳定性与 PVDF 膜相比略有降低. 由于 PVDF/PVP 微滤膜中的 PVP 在成膜过程中主要作致孔剂, 大部分会流失, 因此与 PVDF-g-PVP 微滤膜相比, 相同 PVP 含量的铸膜液在成膜后 PVDF/PVP 膜中的 N 含量较低, 膜表面孔数较多, 水通量较大, 但亲水性略低.

关键词: PVDF-g-PVP; PVDF/PVP; 微滤膜

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 1007-8924(2014)02-0018-05

聚偏氟乙烯是一种有着优良机械性能、化学稳定性和成膜性的聚合物, 是制备超滤或微滤分离膜的优良材料, 但由于其疏水性强, 且分子链上缺乏可以进一步功能化的反应活性基团, 制约了其在应用领域的进一步发展^[1-3]. 为改善 PVDF 的膜性能, 研究人员采用了很多方法, 其中包括对 PVDF 粉体的辐射接枝改性. 辐射接枝改性是指通过 γ 射线、电子束、紫外光等高能射线的作用在 PVDF 分子链上形成自由基活性中心, 然后在该活性中心进行接枝反应, 从而引入功能基团和侧链. ^{60}Co 射线能量为 1.17~1.33 MeV, 穿透力强, 反应均匀, 而且操作容易, 应用较多. 利用该法接枝到 PVDF 粉体上的单体有丙烯酰胺(AM)^[4]、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)^[5]、丙烯酸(AAc)和甲基丙烯酸(MAA)^[6]、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)^[7]、聚乙烯基吡咯烷酮^[8]等, 分别制得适用于不同条件下的分离膜.

作为生物医药领域常用的一种无毒材料, PVP 具有优良的亲水性、化学稳定性和生物相容性. 在浸

没-沉淀相转化法制膜过程中, PVP 常作为致孔剂. 当水作为非溶剂时, 大部分 PVP 在成膜过程中会与水一起溶出. 因此, 膜孔结构便由 PVP 在初始膜中所占据的位置而形成了.

本文利用前期通过 γ 射线预辐照 PVDF 粉体接枝 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)获得的 PVDF-g-PVP 接枝物粉体^[8], 从中选取接枝率分别为 6.06% 和 11.75% 的 PVDF-g-PVP 接枝物, 制备了 PVDF-g-PVP 微滤膜; 按照接枝物粉体中 PVP 的含量, 将一定量的 PVDF 粉体与 PVP 粉体进行混合, 制备了 PVDF/PVP 微滤膜; 同时利用未经辐射接枝改性的 PVDF 粉体制备了无添加 PVP 组分的 PVDF 膜, 对 PVDF 膜、PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的结构和性能进行表征, 以研究辐射接枝 PVP 及添加 PVP 对 PVDF 膜的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

聚偏氟乙烯(PVDF)粉体, TA-6020型, 苏威集

收稿日期: 2013-07-04; 修改稿收到日期: 2013-08-19

第一作者简介: 陈利芳(1987-), 女, 江苏盐城市人, 博士研究生, 从事超/微滤膜改性方面的研究, E-mail: chenlifang@sinap.ac.cn. * 通讯作者, E-mail: luxiaofeng@sinap.ac.cn

团;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)K30,优级纯,上述试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

PVDF-g-PVP 接枝物粉体由上海应用物理研究所自制,采用预辐照技术在 PVDF 粉体上接枝N-乙烯基吡咯烷酮。

DZF-6020 型真空干燥箱,上海博迅实业有限公司;Vario EL III 型元素分析仪,德国 Elementar 公司;Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;Pyris 1TGA 型热重分析仪,美国 Perkin Elmer 公司;Mettler Toledo DSC822e 型差示扫描量热仪,瑞士 Mettler-Toledo 公司;Attension Theta 型接触角测定仪,芬兰 KSV 公司;LEO1530vp 型电子扫描显微镜,德国 Zeiss 公司;杯式超滤器,上海中旺机械制造有限公司。

1.2 膜的制备

采用浸没-沉淀相转换法制膜。将样品粉体分别按一定配比溶于 NMP 溶剂中,制成铸膜液,搅拌均匀,放入 70 °C 烘箱中熟化 72 h。静置脱泡后,在温度为 23 °C,湿度为 55% 的环境下用刮刀涂覆在光洁的玻璃板上,在空气中放置 20 s,然后浸入去离子水中,凝固成膜后取出,用流动水冲洗 24 h 以上,然后浸泡于去离子水中保存待用。

1.3 膜性能评价及表征

1) 元素分析

元素分析采用德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪,每个样品平行测两次,求平均值。

2) 红外光谱(FT-IR)分析

将膜置于 60 °C 真空烘箱中干燥,然后采用 Bruker 公司 Tensor 27 型傅立叶红外光谱仪在全反射模式下测定其红外光谱,测量波数范围为 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

3) 热重(TG)分析

在 Pyris 1TGA 型热重分析仪上分析膜的热降解性。采用氮气气氛,气流速度为 20 mL/min,加热速度为 10 °C/min,加热温度范围为 50~800 °C。测试前样品在 70 °C 真空干燥 24 h。

4) 差示扫描量热(DSC)分析

称取一定量的待测膜样品,放入铝坩埚中,密封,在 Mettler Toledo DSC822e 差示扫描量热仪上进行测试,测试参数为 25—250—25 °C,升温速率为 10 °C/min,氮气流速为 50 mL/min,为了消除样品的热历史,同样的扫描参数进行第二次扫描,实验结

果取第二次扫描的结果。

5) 接触角(CA)的测定

将膜铺平固定于载玻片上,利用 KSV 公司 Attension Theta 光学接触角仪测定膜表面的接触角。同一个样品膜表面取 5 个测量点的平均值。

6) 膜的形貌结构

膜逐级脱水后自然风干,然后在液氮中脆断,选取表面和包含断裂面的部分样品,固定在样品台上,喷金后用于 SEM 扫描。

7) 水通量的测定

将膜置于杯式超滤器中,预压 30 min 后在 0.01 MPa 压力下测定其水通量,记录一定时间内的透过液体积。水通量计算公式如式(1)。

$$J_w = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中, J_w 为水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为透过液体积, L ; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为测试时间, h 。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

对 PVDF 膜、PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜进行了元素分析,主要分析了 C、H、N 三种元素,结果列于表 1。从表 1 中可以看出,PVDF 膜中的 N 含量(质量分数)低于 0.3%,PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 膜中的 N 含量均随 PVP 含量的增加而增加,且相同 PVP 含量的铸膜液成膜后,PVDF-g-PVP 膜中的 N 含量比 PVDF/PVP 膜高。这是由于在浸没-沉淀相转化制膜过程中,PVDF/PVP 膜中的水溶性 PVP 主要充当致孔剂的作用,大部分会和水一起溶出,但由于 PVP 分子中的 O 与 PVDF 分子中的 H 会发生类似氢键的结合^[9],因此仍有小部分 PVP 分子会残留在膜中,而 PVDF-g-PVP 膜中的 PVP 支链是接枝到 PVDF 主体上的,不易流失。

表 1 PVDF 膜、PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜中的 C、H、N 含量(质量分数)

Table 1 C, H, N content of pristine PVDF membrane, PVDF-g-PVP and PVDF/PVP microfiltration membranes

膜接枝率	C/%	H/%	N/%
PVDF 膜	37.63	3.215	<0.3
PVDF-g-PVP 膜 6.06%	38.655	3.46	0.745
PVDF-g-PVP 膜 11.75%	38.93	3.55	0.95
PVDF/PVP 膜 6.06%	38.22	3.37	0.495
PVDF/PVP 膜 11.75%	38.52	3.435	0.675

2.2 红外光谱分析

图1为PVDF膜、PVDF-g-PVP及PVDF/PVP微滤膜的红外光谱图。从图1中可见,所有膜均出现了PVDF的特征吸收峰,例如 1400 cm^{-1} 处是与 CF_2 相连的 CH_2 的变形振动峰, 1173 cm^{-1} 处是 CF_2 的伸缩振动峰^[10,11]。除此之外,PVDF-g-PVP及PVDF/PVP膜在 1678 cm^{-1} 处出现了PVP的羰基($\text{C}=\text{O}$)特征峰,但PVDF-g-PVP膜比PVDF/PVP膜表面的羰基峰强。成膜过程中PVP会由于其亲水性优先迁移到表层,在膜表面富集^[12]。从元素分析的结果可知相同PVP含量的铸膜液在成膜后PVDF-g-PVP膜中的PVP含量高于PVDF/PVP膜,因此PVDF-g-PVP膜表面的PVP含量较高,从而造成PVDF-g-PVP膜表面的羰基峰强于PVDF/PVP膜。

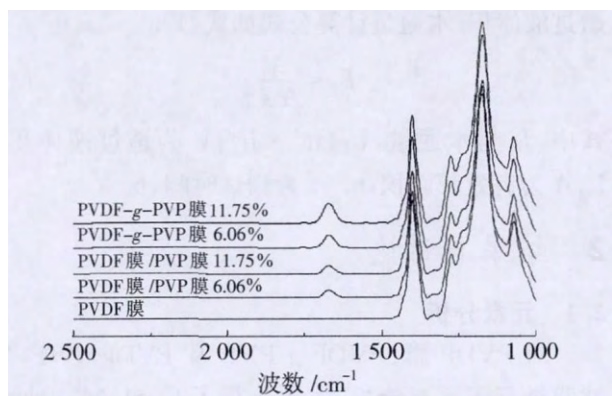


图1 PVDF膜、PVDF-g-PVP及PVDF/PVP微滤膜的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of pristine PVDF membrane, PVDF-g-PVP and PVDF/PVP microfiltration membranes

2.3 热分析

图2为PVDF膜、PVDF-g-PVP及PVDF/PVP微滤膜的热分析曲线。图2(a)为热重(TG)曲线,图2(b)为差示扫描量热(DSC)曲线。如图2(a)所示,PVDF膜热稳定性较好,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始分解,至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 迅速降解约70%质量,PVDF膜的初始降解温度及热降解曲线与PVDF粉体基本相同^[8]。与PVDF膜相比,PVDF-g-PVP及PVDF/PVP微滤膜的热降解分为两个阶段,第一阶段从 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始降解,对应的是PVP组分的分解, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始第二阶段的降解,此阶段降解为PVDF聚合物的降解,可见PVDF-g-PVP及PVDF/PVP膜的热稳定性均低于PVDF膜。

在图2(b)中,PVDF具有较高的对称结构,是部分结晶聚合物,熔点在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。与PVDF膜相比,PVDF-g-PVP及PVDF/PVP膜的熔点均低于PVDF膜,且随着PVP含量的增加,熔点逐渐降低。这种现象是由于PVDF-g-PVP及PVDF/PVP膜中PVDF聚合物比例下降所致,与Chen^[9]、Alfonso等^[13]的实验结果一致。同时由于PVDF/PVP膜成膜过程中PVP的流失,相同PVP含量的铸膜液成膜后,PVDF-g-PVP膜的熔点略低于PVDF/PVP膜。

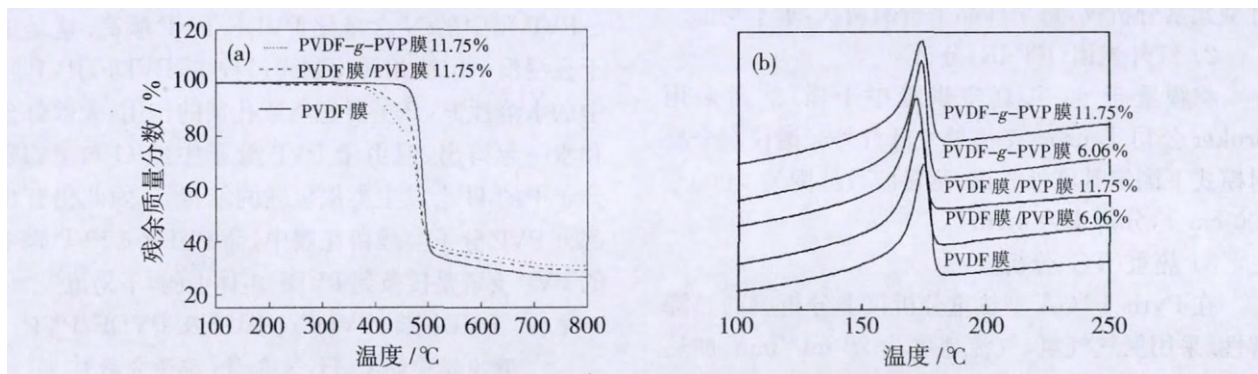


图2 PVDF膜、PVDF-g-PVP及PVDF/PVP微滤膜的热分析曲线

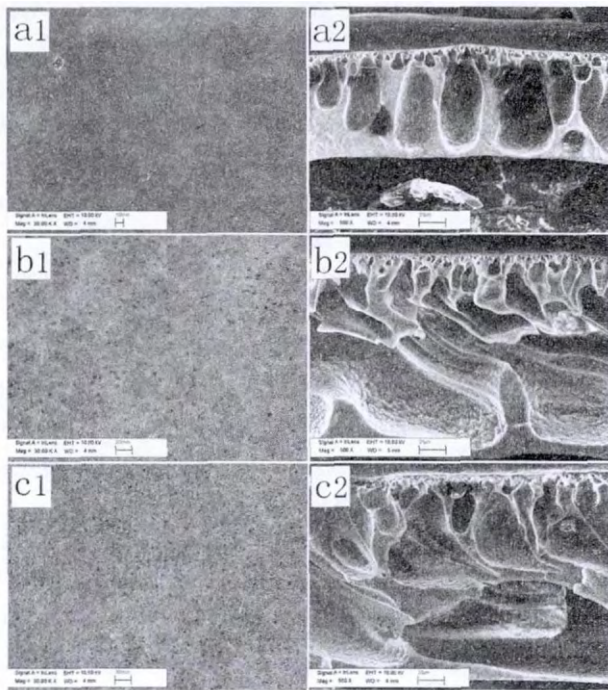
Fig.2 Thermal analysis curves of pristine PVDF membrane, PVDF-g-PVP and PVDF/PVP microfiltration membranes

2.4 SEM结果分析

图3为PVDF膜、PVDF-g-PVP及PVDF/PVP微滤膜的扫描电镜照片。PVDF膜(a)的表面有很少的孔形成,断面为不对称结构,上部的皮层较为致密,下部为封闭的胞腔结构,孔间几乎不贯通。

而PVDF-g-PVP膜(b)及PVDF/PVP膜(c)的膜表面孔数增多,孔径增大,断面亦是成不对称结构,但孔间有良好的贯通性。相同PVP含量的铸膜液成膜后,PVDF-g-PVP膜表面膜孔少于PVDF/PVP膜。这是由于PVDF/PVP膜中的PVP是一种亲水聚

合物,它的加入改变了 PVDF 的低表面能、疏水性强的表面性质,可有效地促进非溶剂与溶剂之间的扩散交换,在液膜浸入凝固浴之后迅速发生相变,延时分相的时间较短,提高了膜的凝固速率,有利于大孔结构的发展,提高膜的通量和孔隙率^[14-16]. PVDF-g-PVP 膜中的 PVP 支链虽然可以提高 PVDF 膜表面的亲水性,促进非溶剂与溶剂之间的扩散交换,但却不可以作致孔剂,因此相同 PVP 含量的 PVDF-g-PVP 膜表面膜孔数少于 PVDF/PVP 膜.



a-c 依次为 PVDF 膜、11.75% PVDF-g-PVP 膜及 11.75% PVDF/PVP 膜

(表面和断面的放大倍数分别为 30 000 倍和 500 倍)

图 3 PVDF 膜、PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜表面和断面的电镜照片

Fig. 3 SEM images of pristine PVDF membrane, PVDF-g-PVP and PVDF/PVP microfiltration membranes

2.5 接触角测试结果分析

膜的亲水性可通过膜对纯水的初始接触角 θ 的大小来表征. 一般 θ 值越小,膜的亲水性越好. 表 2 列出了 PVDF 膜、PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的初始接触角. 从表中可以看出, PVDF 膜的初始接触角为 83.11° , 当 PVP 的含量(质量分数)为 11.75% 时, PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 膜的初始接触角分别为 70.94° 和 74.94° , 可见 PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 膜的亲水性均强于 PVDF 膜.

PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 膜的初始接触角值均随着 PVP 含量的增大而降低,且对比相同 PVP 含量下的 PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 膜,可以发现 PVDF-g-PVP 膜的接触角小于 PVDF/PVP 膜. 图 4 为膜的接触角随时间变化的曲线. 从图 4 可见, PVDF-g-PVP 膜的接触角随时间变化下降趋势明显,其中 PVP 含量为 11.75% 的接枝膜在 32 s 时水滴便完全铺展开,直至消失,而 PVDF/PVP 膜的接触角随时间变化则不太明显,说明相同 PVP 含量下的 PVDF-g-PVP 膜的润湿性好于 PVDF/PVP 膜.

表 2 PVDF 膜、PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的初始接触角

Table 2 The initial contact angle of pristine PVDF membrane, PVDF-g-PVP and PVDF/PVP microfiltration membranes

膜 接枝率	初始接触角/ $^\circ$
PVDF 膜	83.11
PVDF-g-PVP 膜 6.06%	75.07
PVDF-g-PVP 膜 11.75%	70.94
PVDF/PVP 膜 6.06%	77.58
PVDF/PVP 膜 11.75%	74.94

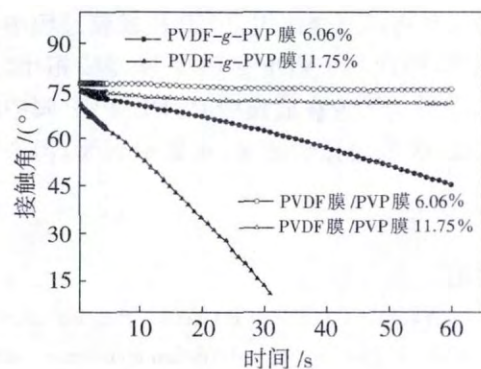


图 4 PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜接触角随时间变化曲线

Fig. 4 Change of contact angle with drop age for PVDF-g-PVP and PVDF/PVP microfiltration membranes

2.6 水通量

表 3 为 PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的水通量. PVDF-g-PVP 膜的水通量随 PVP 含量的增加而降低, PVDF/PVP 膜则相反. 对比相同 PVP 含量下的 PVDF-g-PVP 及 PVDF/PVP 膜, PVDF/PVP 膜的水通量大于 PVDF-g-PVP 膜. 水通量与膜材料的亲水性及膜结构紧密相关,膜的亲水性越好,膜孔越多,孔径越大,则水通量越大^[17]. PVDF-

g-PVP 膜孔中 PVP 支链的溶胀导致膜的水通量随 PVP 含量的增加而降低^[18,19]。

表 3 PVDF 膜、PVDF-*g*-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的水通量

Table 3 Flux of pristine PVDF membrane, PVDF-*g*-PVP and PVDF/PVP microfiltration membranes

膜 接 枝 率	水 通 量 / (L · m ⁻² · h ⁻¹)
PVDF 膜	4.47
PVDF- <i>g</i> -PVP 膜 6.06%	82.33
PVDF- <i>g</i> -PVP 膜 11.75%	69.35
PVDF/PVP 膜 6.06%	99.77
PVDF/PVP 膜 11.75%	297.21

3 结 论

本文选取接枝率为 6.06% 和 11.75% 的 PVDF-*g*-PVP 接枝物粉体及相同 PVP 含量的 PVDF/PVP 共混物粉体, 通过相转化法制备微滤膜, 对比了 PVDF 膜、PVDF-*g*-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的结构和性能。与 PVDF 膜相比, PVDF-*g*-PVP 及 PVDF/PVP 微滤膜的亲水性增强, 膜孔增多, 水通量增大, 但热稳定性降低。由于 PVDF/PVP 微滤膜中的 PVP 组分主要作致孔剂, 且 PVDF 与 PVP 二者之间仅是物理混合作用, PVP 在成膜过程中大部分会流失, 因此与 PVDF-*g*-PVP 微滤膜相比, 相同 PVP 含量的铸膜液在成膜后 PVDF/PVP 膜中的 N 含量较低, 膜表面孔数较多, 水通量较大, 但亲水性略低。

参 考 文 献:

- [1] Chang Y, Shih Y J, Ruaan R C, *et al.* Preparation of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane with uniform surface-copolymerized poly(ethylene glycol) methacrylate and improvement of blood compatibility[J]. *J Membr Sci*, 2008, 309: 165–174.
- [2] Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes[J]. *J Polym*, 2006, 47: 2217–2262.
- [3] 卞晓锴, 施柳青, 于 洋, 等. 粉体辐射接枝丙烯酸的聚偏氟乙烯超滤膜的制备[J]. *膜科学与技术*, 2012, 32(2): 10–18.
- [4] Yang X X, Deng B, Liu Z Y, *et al.* Microfiltration membranes prepared from acryl amide grafted poly(vinylidene fluoride) powder and their pH sensitive behavior[J]. *J Membr Sci*, 2010, 362: 298–305.
- [5] Yang X X, Zhang B W, Liu Z Y, *et al.* Preparation of the

antifouling microfiltration membranes from poly(N, N-dimethylacrylamide) grafted poly(vinylidene fluoride) (PVDF) powder[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21, 11908–11915.

- [6] Deng B, Yu M, Yang X X, *et al.* Antifouling microfiltration membranes prepared from acrylic acid or methacrylic acid grafted poly(vinylidene fluoride) powder synthesized via pre-irradiation induced graft polymerization[J]. *J Membr Sci*, 2010, 350: 252–258.
- [7] Yu M, Zhang B W, Deng B, *et al.* Preirradiation-induced emulsion graft polymerization of glycidyl methacrylate onto poly(vinylidene fluoride) powder[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117: 3575–3581.
- [8] Chen L F, Hou Z C, Lu X F, *et al.* Antifouling microfiltration membranes prepared from poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(*N*-vinyl pyrrolidone) powders synthesized via pre-irradiation induced graft polymerization[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 128(6): 3949–3956.
- [9] Chen N P, Hong L. Surface phase morphology and composition of the casting films of PVDF-PVP blend[J]. *Polym*, 2002, 43: 1429–1436.
- [10] Liu F, Moghareh Abed M R, Li K. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) based ultrafiltration membranes using nano γ -Al₂O₃[J]. *J Membr Sci*, 2011, 366: 97–103.
- [11] Lanceros-Méndez S, Mano J F, Costa A M, *et al.* FTIR and DSC studies of mechanically deformed β -PVDF films[J]. *J Macromol Sci Part B: Phys*, 2001, 40(3–4): 517–527.
- [12] Peng Q, Lu S Q, Chen D Z, *et al.* Poly(vinylidene fluoride)-graft-Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) copolymers prepared via a RAFT-mediated process and their use in antifouling and antibacterial membranes[J]. *Macromol Biosci*, 2007, 7: 1149–1159.
- [13] Alfonso G C, Turturro A. Studies of poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl pyrrolidone) blends. I. Thermal transitions by differential scanning calorimetry[J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1989, 27: 1195–1208.
- [14] Han M J, Nam S T. Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane[J]. *J Membr Sci*, 2002, 202: 55–61.
- [15] 杨晓天, 许振良, 魏永明. 添加剂对 PVDF 凝胶速率和膜性能的影响[J]. *膜科学与技术*, 2007, 27(4): 26–30.
- [16] 胡亮平, 贺高红, 赵 薇, 等. PVP 添加剂对聚醚酰亚

(下转第 84 页)

- 较研究[J]. 甘肃科技, 2009, 25(3): 77-79.
- [6] Peters T A. Desalination of seawater and brackish water with reverse osmosis and the disc tube module DT[J]. Desalination, 1999, 123: 149-155.
- [7] 李 耕, 吴大宇, 戴智河. 膜技术在浓缩天然大豆低聚糖中的应用[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(1): 29-31.
- [8] 时 均, 袁 权. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

Concentration of bayberry juice by DTRO

ZHANG Yang, ZHOU Junbo, ZHANG Zhaojian

(Engineering Research Center for Polymer Processing Equipment, Ministry of Education, College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This paper applied dish tubular reverse osmosis (DTRO) technology to concentrate bayberry juice. The experiment results showed that after three times concentration (by volume), the bayberry juice total acid increased from 10.23% to 30.05%, baume degree increased from 4.3°Be to 11.7°Be, and the content of soluble solid increased from 7.35% to 19.5%. Additionally, using a solution of 2% C531 and NaOH (pH 11 ~ 11.5) to caustically clean, the membrane flux can be recovered effectively. The study verified that the application of DTRO technology in bayberry juice pre-concentration was feasible, and determined a reasonable cleaning solution.

Key words: bayberry juice; DTRO; concentration; membrane cleaning

(上接第 22 页)

- 胺超滤膜的影响[J]. 膜科学与技术, 2008, 28(5): 110-113.
- [17] Deng B, Yang X X, Xie L D, *et al.* Microfiltration membranes with pH dependent property prepared from poly (methacrylic acid) grafted polyethersulfone powder [J]. J Membr Sci, 2009, 330: 363-368.
- [18] Zhou Y, Xi D L. Porous PVDF/TPU blends asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of hydrophilic additive PVP (K30) [J]. Desalination, 2008, 223: 438-447.
- [19] Zhang M, Nguyen Q T, Ping Z. Hydrophilic modification of poly (vinylidene fluoride) microporous membrane [J]. J Membr Sci, 2009, 27: 78-86.

Preparation and characterization of PVDF-g-PVP and PVDF/PVP microfiltration membranes

CHEN Lifang, LU Xiaofeng, BIAN Xiaokai, HOU Zhengchi, LIU Zhongying, SHI Liuqing, QIN Qiang, PAN Ling, SHEN Ligu

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: PVDF-g-PVP powders synthesized via radiation grafting method and PVDF/PVP blends were casted into microfiltration (MF) membranes via the phase-inversion method. The PVDF membrane, PVDF-g-PVP and PVDF/PVP microfiltration membranes were characterized by elemental analysis, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, thermogravimetric (TG) analysis, differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The contact angle and water flux were also measured. The results confirmed that the existence of PVP improved the hydrophilicity of the MF membranes casted from PVDF-g-PVP grafted powders and PVDF/PVP blends, although the thermal stability of PVDF-g-PVP and PVDF/PVP membranes was slightly reduced. PVP in the blend membranes acted as pore former, and most of them lost during the membrane preparation process. For the above-mentioned reasons, PVDF/PVP membranes had lower N content, more pores, higher water flux and lower hydrophilicity, in contrast to PVDF-g-PVP membranes with the same PVP content in the casting solution.

Key words: PVDF-g-PVP; PVDF/PVP; microfiltration membrane