

http://pmse.scu.edu.cn

酯类添加剂对非溶剂致相分离法聚偏氟乙烯膜结构与性能的影响

王婉宁¹, 闫静静², 冀大伟², 杨慕容¹, 刘海亮¹, 肖长发^{1,2}

(1. 天津工业大学材料科学与工程学院 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;

2. 上海工程技术大学纤维材料研究中心, 上海 201620)

摘要:以聚偏氟乙烯(PVDF)为成膜聚合物、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为酯类添加剂,采用非溶剂致相分离(NIPS)法制备PVDF平板膜。通过扫描电子显微镜和膜孔径分析仪对PVDF膜的形貌和结构进行了分析和讨论,研究了不同比例DOP/DBP对PVDF膜结构与性能的影响。当 m (DOP)/ m (DBP)=2/1时,制备的PVDF膜水接触角为112.2°,油下水接触角为142.4°,煤油液滴可在1231.8 ms内完全浸润膜表面,说明该膜具有优异的超亲油疏水性。此外,纯油通量高达945.9 L/(m²·h),油包水乳液分离效率可达99.3%,在油水分离方面具有广阔的应用前景。

关键词:酯类添加剂;聚偏氟乙烯;非溶剂致相分离法;油水分离

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)03-000-

随着工业化的快速发展,来源于石油、化工和餐饮等行业的油水混合物不断增多,并且海上溢油事件频繁发生,导致环境污染,甚至危害人类健康^[1]。关于如何高效处理油水混合物的问题受到了人们的高度重视。现有的油水分离方法有很多种,其中重力分离法、吸附法、电化学法、活性污泥法等存在占地面积大、分离效率低、操作过程复杂、易产生二次污染及成本较高等缺点,限制了其在实际应用中的大规模推广^[2]。相比之下,膜分离技术有着无相变、能耗低、分离效率高、操作过程简单和应用范围广等优点,是一种常用的有效分离油水混合物的方法^[3]。

分离膜是膜分离技术的核心和发展的重点。常用的分离膜材料主要有聚醚砜、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯等^[3]。其中,PVDF具有较高的力学强度、优异的热稳定性、良好的化学稳定性和加工性以及优良的耐老化性能等,较适用于油水混合物的分离^[4]。

非溶剂致相分离(NIPS)法是一种最常用的制备PVDF膜的方法^[5]。在一定温度下,首先将聚合物与溶剂混合制成均一状铸膜液,然后将铸膜液通过刮涂或挤出方式得到平板或中空式初生膜,最后将其浸入凝固浴中,通过溶剂与非溶剂之间的双扩散作用产生相分离,进而固化形成多孔膜。NIPS法的优点是所需温度低,制作工艺简单、周期短,适用溶剂范围较广,可形成不同形态和性能的膜等。所选用的聚合物浓度、温度、溶剂、凝固浴和添加剂等均会对NIPS法制备的PVDF膜结构与性能产生一定影响^[6],其中,添加剂是影响PVDF膜结构的重要因素之一。加入不同的添加剂会对铸膜液体系的相热力学和传质动力学产生不同的影响,从而形成不同种类膜结构^[7]。目前已有许多文献研究了添加剂对成膜结构的影响^[8-10]。陆茵等^[7,10]在PVDF/N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)体系中加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)和氯化锂(LiCl)3种添加剂,研究添加剂对膜结构和性能的影响。结果表明

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0046

收稿日期:2022-06-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52173038);中国石化集团公司项目(321092)

通讯联系人:肖长发,主要从事纤维材料研究,E-mail: xiaochangfa@163.com

添加 PVP 后,分相时间较短,大孔一直延伸到膜底部的海绵状结构处;而添加 PEG 和 LiCl 后,大孔则在膜中部的海绵状结构处终止,但分相继续向底部进行,最终在底部形成瘤节状结构。左丹英^[10]从铸膜液的热力学性质、成膜相分离过程以及成膜机理等方面分析了添加剂对 PVDF 膜结构和性能的影响。研究发现适量的 PVP、PEG 和非溶剂水的加入,可以使膜的大孔结构得到较充分的发展。但在铸膜液中加入的水溶性聚合物 PVP 和 PEG,由于在后处理过程中不易被洗脱,会降低最终制备 PVDF 膜的疏水性;LiCl 虽然对膜疏水性影响不大,但所制备的 PVDF 膜孔隙率和通量较低,且 LiCl 的加入会使膜的力学性能有所降低。

此外,加入乙酸、异丙醇和丙三醇等小分子有机溶剂时,PVDF 膜易产生大孔,并且孔隙率高、气通量大。但当加入乙酸甲酯和丙酮等小分子有机溶剂时,膜表面虽有微孔,但孔隙率低且连通性不好^[11]。邢胜利^[12]研究了酯类添加剂邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)对膜性能和微观结构的影响。结果表明,加入添加剂 DBP 制备的膜具有规整且分布均匀的理想孔结构。按照添加剂 DMP, DBP 和 DOP 的顺序,所制备膜的孔隙率和疏水性能依次提高。张泰^[13]以 DOP、石墨烯和疏水二氧化硅作为添加剂,用 NIPS 法制备了具有疏水超亲油特性的 PVDF 膜,可实现连续且高效的油水分离。Yan 等^[14]研究了不同 DOP 添加量对 NIPS 法制备 PVDF 膜结构和性能的影响。然而,在 NIPS 法制备 PVDF 膜的过程中,很少有研究报道酯类混合添加剂 DOP/DBP 对膜结构和性能的影响。

本文以 PVDF 为成膜聚合物、DMAc 为溶剂、DOP 和 DBP 为酯类混合添加剂、水为凝固浴,采用 NIPS 法制备 PVDF 平板膜。对其微观形貌、疏水性

和渗透性能等进行了分析和讨论,重点探究了 DOP 和 DBP 作为酯类混合添加剂对所得膜结构和性能的影响,并研究其油水分离性能。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

聚偏氟乙烯(PVDF Solef 6010):密度为 1.77 g/cm³,熔点为 172 °C,购于法国苏威有限公司;DMAc:分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司;DBP 和 DOP:分析纯,购于天津市光复精细化工研究所;煤油:购于天津荣顺石油化工有限公司;司班 80 和无水乙醇:分析纯,购于天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 PVDF 平板膜的制备

按比例称取一定量的 PVDF, DMAc, DOP 和 DBP 加入三口烧瓶中(Tab.1),在 70 °C 水浴锅中以恒定速度搅拌 3 h,随后取出放入真空干燥箱中真空脱泡 2 h,得到均一状铸膜液。取适量的铸膜液倒在玻璃板上,用刮膜棒刮制成膜(厚度为 200 μm)。空气中静置 5 s 后,将玻璃板放入凝固浴水中浸泡 24 h,再放入无水乙醇中,除去残留溶剂及添加剂,取出后室温干燥。根据添加 DOP/DBP 的不同比例,将所制备的膜分别记为 M1, M2, M3, M4, M5 和 M6。铸膜液组成如 Tab.1 所示。

1.3 油包水乳液的制备

将 99 mL 煤油和 0.1 g 司班 80 加入三口烧瓶中,在室温下高速搅拌 30 min,然后每 30 min 逐滴缓慢加入 0.2 mL 去离子水,加完 1 mL 后,继续高速搅拌 1.5 h,最终得到混合均匀的油包水乳液。

1.4 测试与表征

1.4.1 形貌表征:用荷兰 Phenom-World 公司 Phenom XL 型及日本 Hitachi 公司 TM3030 型扫描电子显微镜观察膜表面及在液氮中脆断的膜横截面形貌结

Tab.1 Composition of the casting solutions

Membrane samples	w(PVDF)/%	w(DMAc)/%	w(DOP)/%	w(DBP)/%
M1	13	72	15	0
M2	13	72	12.5	2.5
M3	13	72	10	5
M4	13	72	7.5	7.5
M5	13	72	5	10
M6	13	72	0	15

构。加速电压为 10 kV, 观察前进行喷金处理。

1.4.2 粗糙度测试: 用德国 ZEISS 公司 CSM700 型共聚焦扫描显微镜测量膜表面粗糙度。将膜样品固定于载玻片上, 然后放在样品台上进行测试。

1.4.3 差示扫描量热分析(DSC): 采用德国耐驰公司 DSC200F3 型差示扫描量热仪对样品进行测试。N₂ 气氛下, 气体流速为 70 mL/min, 温度范围为 25~250 °C, 升温速率为 10 °C/min。根据式(1)计算结晶度

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \quad (1)$$

式中: X_c ——膜结晶度; ΔH_m ——PVDF 膜结晶热焓, 由熔融峰面积测得; ΔH_{100} ——PVDF 的 100% 结晶热焓, 其值为 104.7 J/g^[14]。

1.4.4 孔隙率测试: 用干湿重法测量膜孔隙率。剪取适当大小的膜浸泡在正丁醇中, 24 h 后取出用滤纸吸附膜表面残留正丁醇, 称量其湿重。最后将膜在 60 °C 烘箱中干燥 24 h, 称量其干质量。根据式(2)计算孔隙率^[15]

$$\varepsilon = \frac{(m_1 - m_2)/\rho_A}{(m_1 - m_2)/\rho_A - m_2/\rho_B} \quad (2)$$

式中: m_1 和 m_2 ——分别是湿膜和干膜的质量, g; ρ_A 和 ρ_B ——分别是正丁醇和 PVDF 的密度, g/cm³。

1.4.5 孔径分布测试: 用北京贝士德公司 BSD-PB 型泡压法膜孔径分析仪测试样品的孔径大小及其分布。测试前将样品置于浸润液中充分润湿。

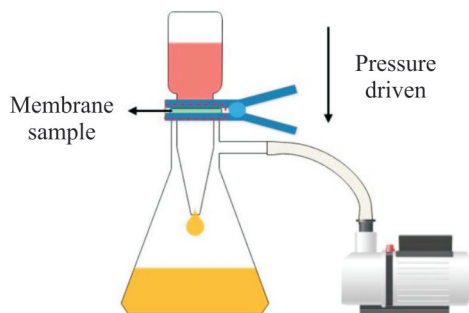


Fig.1 Flux test device diagram

1.4.6 接触角测试: 用德国 KRUSS 公司 DSA-100 型动态接触角测量仪在室温下测定膜表面的静态接触角。将 0.8 μL 水或煤油滴在膜表面, 计算得到膜样品的水或油接触角。将膜置于煤油中向其表面滴 0.8 μL 的水, 计算得到膜样品的油下水接触角。每个样品测 5 次取平均值(不同位置)。

1.4.7 油通量测试: 室温下, 用实验室自制装置(Fig.1)测试膜样品油通量, 测试压力-0.09 MPa。根

据式(3)计算油通量

$$J = \frac{V}{ST} \quad (3)$$

式中: J ——膜通量, L/(m²·h); V ——收集的滤液的体积, L; S ——膜有效工作面积, m²; T ——测试时间, h。

1.4.8 油水分离效率测试: 用上海邦亿精密量仪有限公司 Byes2000 微量水分测定仪测试乳液和过滤液中的含水量。根据式(4)计算分离效率

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad (4)$$

式中: R ——油水分离效率, %; C_f 和 C_p ——分别为乳液和过滤液中的含水量, mg/L。测试 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 膜形貌

Fig.2 为不同比例酯类添加剂 DOP/DBP 制备的 PVDF 平板膜形貌图。从图中可以看出, 铸膜液中不同比例 DOP/DBP 的加入对 PVDF 膜结构具有明显影响。从膜表面电镜图可以看出, 膜表面存在明显的圆形孔和细长孔等多孔结构, 主要是因为 NIPS 法制膜过程中, 溶剂 DMAc 与凝固浴水互溶会发生双扩散; 并且后续将膜放入无水乙醇中浸泡时, 添加剂 DOP 和 DBP 被萃取也会导致圆形孔和细长孔的产生。当酯类添加剂中只含有 DOP 时, 膜上表面主要呈现出圆形孔; 当酯类添加剂中只含有 DBP 时, 膜上表面主要呈现出细长孔。不同孔结构的形成主要与 PVDF 及酯类添加剂的溶解度参数有关。DBP 与 PVDF 的溶解度参数较为接近, 两者间的作用力较大, 不易分相, 浸入无水乙醇后形成细长的孔; 而 DOP 与 PVDF 的溶解度参数差值较大, 两者间的作用力较小, 且 DOP 的相对分子质量更大、非极性更强, 容易自聚形成液滴, 溶于无水乙醇后形成圆形孔^[16]。M3 和 M4 上表面孔隙较多, 且粗糙度较大, 这可能是由于添加 DOP 形成的圆形孔结构和添加 DBP 形成的细长形孔结构叠加在一起导致的。当酯类添加剂 $m(\text{DOP})/m(\text{DBP})=1/2$ 时, 膜表面圆形孔明显减少而且较致密, 这是由于酯类添加剂中 DOP 含量减少, 而 DBP 含量增多, 对孔的形成起主导作用。观察 Fig.2 (a2~f2) 可以看出, 相比上表面, 膜下表面结构较疏松, 表面孔较大。这是因为刮膜后将玻璃板放入凝固浴中, 膜上表面溶剂扩散很快, 使得上表面聚合物溶液迅速发生分相, 形成较致密皮层, 而下表面分相较慢, 形成较疏松膜表

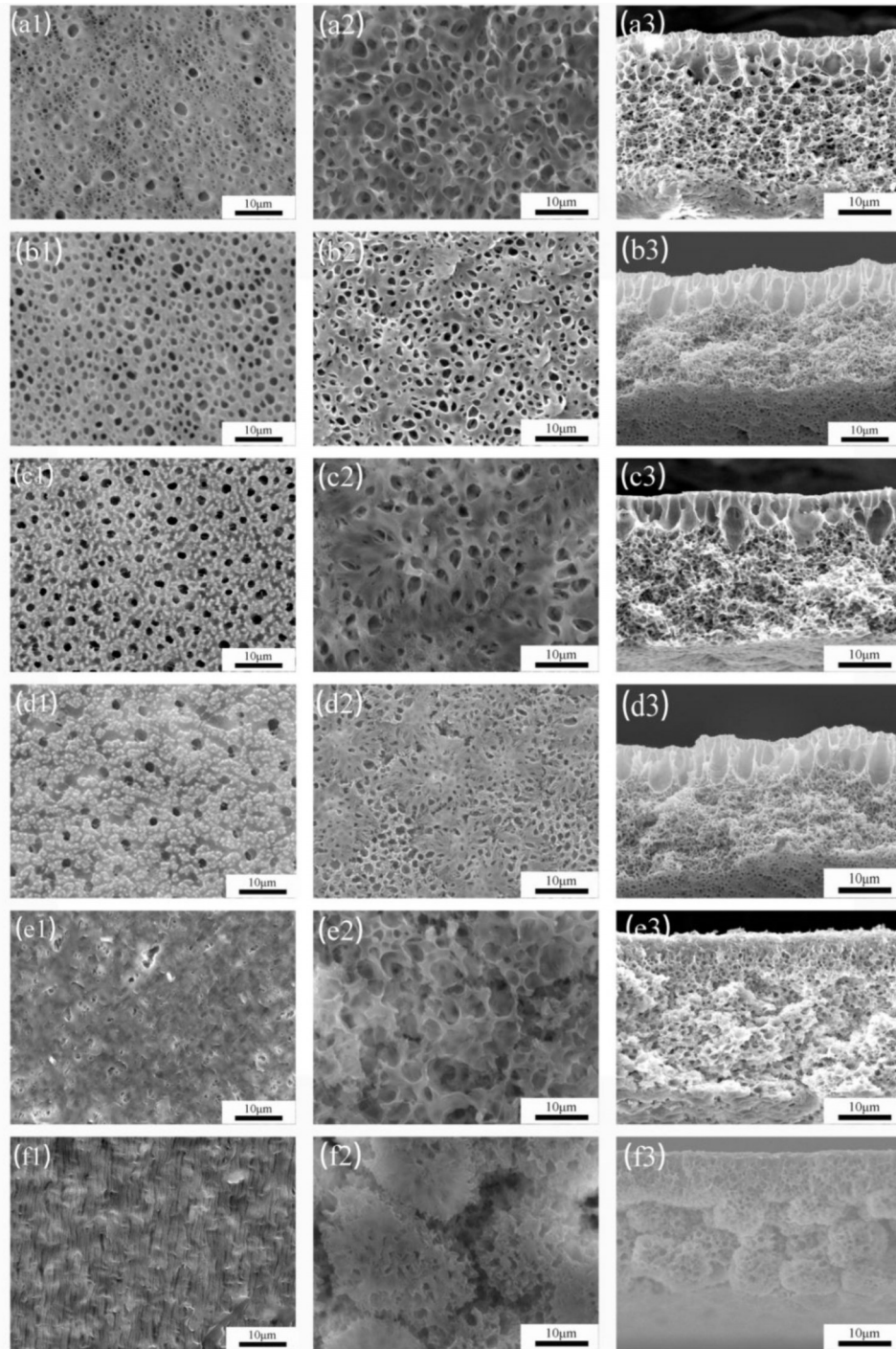


Fig.2 Morphology of PVDF membranes prepared by ester additives at different proportions (1: top surface; 2: bottom surface; 3: cross-section; a: M1; b: M2; c: M3; d: M4; e: M5; f: M6)

面^[11]。从膜断面电镜图可以看出,膜断面均为非对称结构。M1, M2, M3 和 M4 断面均具有较规则的指状孔和海绵状孔结构。指状孔能够减少油透过膜的曲折程度和阻力,进而增加油通量^[5]。当 $m(\text{DOP})/m(\text{DBP})=1/2$ 时,断面无明显指状孔结构,这可能是因为随着 DBP 含量的增加,抑制了瞬时液-液分相

行为,分相过程由液-液分相转变为固-液分相,指状孔结构消失。当酯类添加剂只有 DBP 时,膜断面出现球形结晶颗粒,指状孔完全消失,这可能是由于当酯类添加剂中只含有 DBP 时, PVDF 和 DBP 相互作用力强,固-液分相产生了球晶堆砌结构^[15]。

Fig.3 为不同比例酯类添加剂 DOP/DBP 制备的

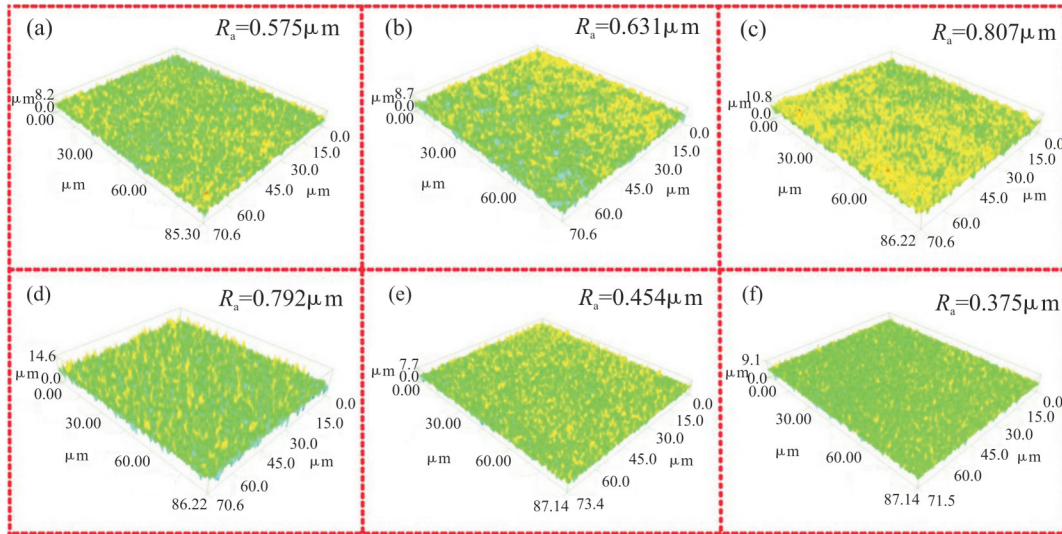


Fig.3 Surface roughness of PVDF membranes prepared by ester additives at different proportions(a: M1; b: M2; c: M3; d: M4; e: M5; f: M6)

PVDF 平板膜上表面粗糙度。由图可知,当酯类添加剂 $m(\text{DOP})/m(\text{DBP})=2/1$ 时膜表面的粗糙度达到最大,此时 $R_a=0.807 \mu\text{m}$,这与上述膜表面形貌变化是一致的(Fig.2)。粗糙度的增加有利于在膜表面形成疏水层,从而增强膜的疏水性,提高油水分离效率。但是过量加入 DBP 或者只加入 DBP 的膜表面粗糙度较小,疏水性降低。

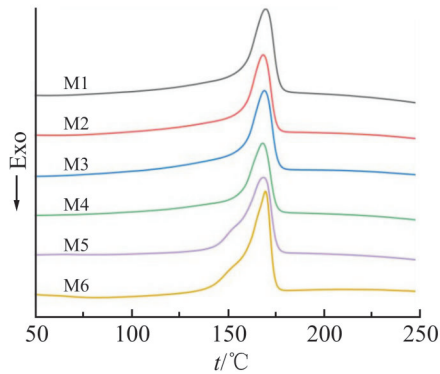


Fig.4 DSC curves of PVDF membranes prepared by ester additives at different proportions

2.2 热力学分析

Fig.4 为不同比例酯类添加剂 DOP/DBP 制备的 PVDF 平板膜的 DSC 曲线图,从图中可以看出,150~200 °C 范围内,所有膜均有明显的吸热峰,为 PVDF 的熔融峰。Tab.2 为添加不同比例酯类添加剂 DOP/DBP 所制备的 PVDF 膜熔融温度和结晶度,可以看出,随酯类添加剂 DOP/DBP 比值的降低,熔融温度变化不大,结晶度呈先下降后上升的趋势。这可能是因为,在分相成膜的过程中,DOP 和 DBP 的加入,

使液-液分相时间发生了改变,分子链结晶受到了不同程度的影响,导致结晶度发生了变化^[17]。当酯类添加剂中只含有 DBP 时,PVDF 分子链与 DBP 作用,此时膜更易形成球晶结构,使膜的结晶度最大。

Tab.2 Melting temperature and crystallinity of PVDF membranes prepared at different proportions

Membrane samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
M1	170.95	52.89
M2	169.67	48.36
M3	170.30	49.68
M4	169.46	44.15
M5	169.92	51.95
M6	170.94	57.43

2.3 孔隙率及孔径分布

Fig.5 为不同比例酯类添加剂 DOP/DBP 制备的 PVDF 平板膜孔隙率。由图可知,随着 DOP/DBP 比值的降低,膜孔隙率呈先增大后减小的趋势,这种变化趋势与膜结构相关。由电镜图可知,随着 DOP/DBP 比值的降低,膜表面先变得疏松多孔后变得致密少孔,膜孔的连通性先提高后降低,使膜孔隙率先增大后减小。Fig.6 为不同比例酯类添加剂 DOP/DBP 制备的 PVDF 平板膜孔径分布曲线。Tab.3 为各膜的最小孔径和平均孔径。结合 Fig.6 和 Tab.3 可以看出,随着酯类添加剂 DOP/DBP 比值的降低,膜孔径呈现先增加后减小的变化趋势。M3 平均孔径最大,可达 $0.36 \mu\text{m}$,这可能是 DOP 形成的圆形孔和

DBP 形成的细长孔共同作用的结果。随着 DBP 含量的进一步增加,膜孔径分布变窄、平均孔径变小, M6 平均孔径仅为 $0.06 \mu\text{m}$,这主要是因为随着酯类添加剂中 DBP 含量增多,形成了相对致密的皮层结构,并且球晶结构增加,膜孔未得到充分发展,从而孔径变小。

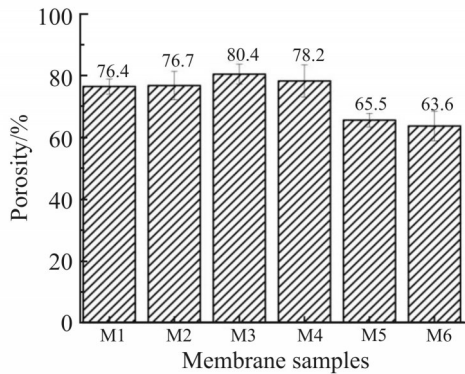


Fig.5 Porosity of PVDF membranes prepared by ester additives at different proportions

2.4 接触角

膜表面的疏水亲油性对油水分离效果至关重要。为了研究 PVDF 膜的选择浸润性,用水和煤油测试 PVDF 膜的接触角。从 Fig.7(a)中可以看出,随着酯类添加剂 DOP/DBP 比值的降低,水接触角和油

下水接触角均先增大后减小。水滴在粗糙程度较大的疏水材料表面停留时,不能够将表面粗糙结构之间的孔隙完全填充,因此膜表面粗糙度越大接触角也越大^[18]。当 $m(\text{DOP})/m(\text{DBP})=2/1$ 时, PVDF 膜表面粗糙度较大,使得膜表面的水接触角和油下水接触角增大,分别可达 112.2° 和 142.4° 。将染色的水滴滴在 M3 表面,如 Fig.7(c)所示,水滴几乎保持球形不变,进一步说明该膜具有良好的疏水性。从 Fig.7(b)中可以看出,随着酯类添加剂 DOP/DBP 比值的降低,煤油在膜表面完全浸润的时间先减小后增加。如 Fig.7(d)所示,当煤油接触到 M3 表面时,煤油液滴可在 1231.8 ms 内完全浸润膜表面,表明该膜具有超亲油性。

Tab.3 Minimum and average pore sizes of PVDF membranes

Membrane samples	Minimum pore size/ μm	Average pore sizes/ μm
M1	0.08	0.11 ± 0.01
M2	0.22	0.24 ± 0.02
M3	0.24	0.36 ± 0.04
M4	0.24	0.31 ± 0.03
M5	0.07	0.08 ± 0.03
M6	0.05	0.06 ± 0.02

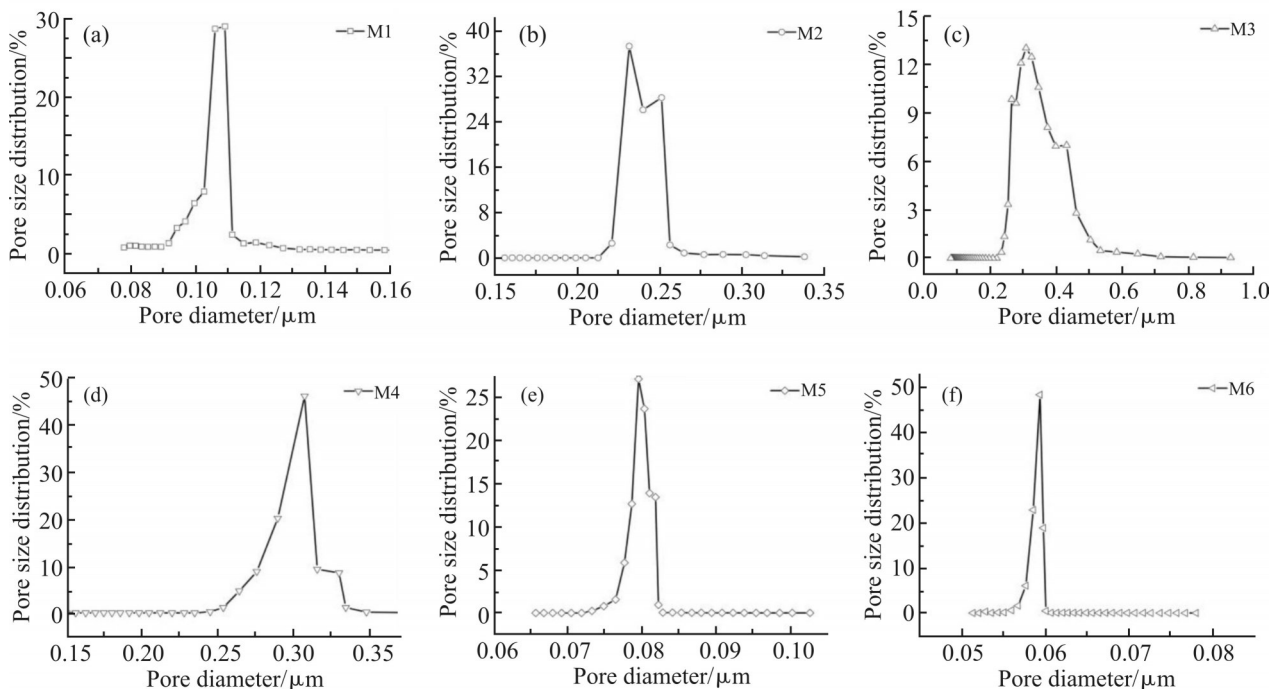


Fig.6 Pore size distribution curves of PVDF membranes

(a): M1; (b): M2; (c): M3; (d): M4; (e): M5; (f): M6

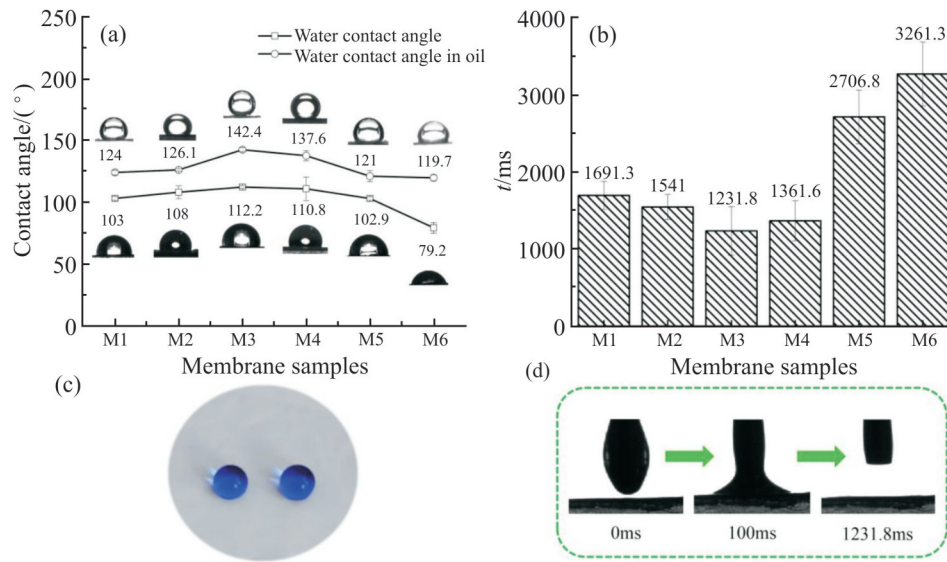


Fig.7 (a) Water contact angle and oil-water contact angle of PVDF membranes prepared by ester additives at different proportions; (b) time of complete oil infiltration; (c) digital photos of water droplets on the surface of M3; (d) dynamic infiltration process of oil on the surface of M3

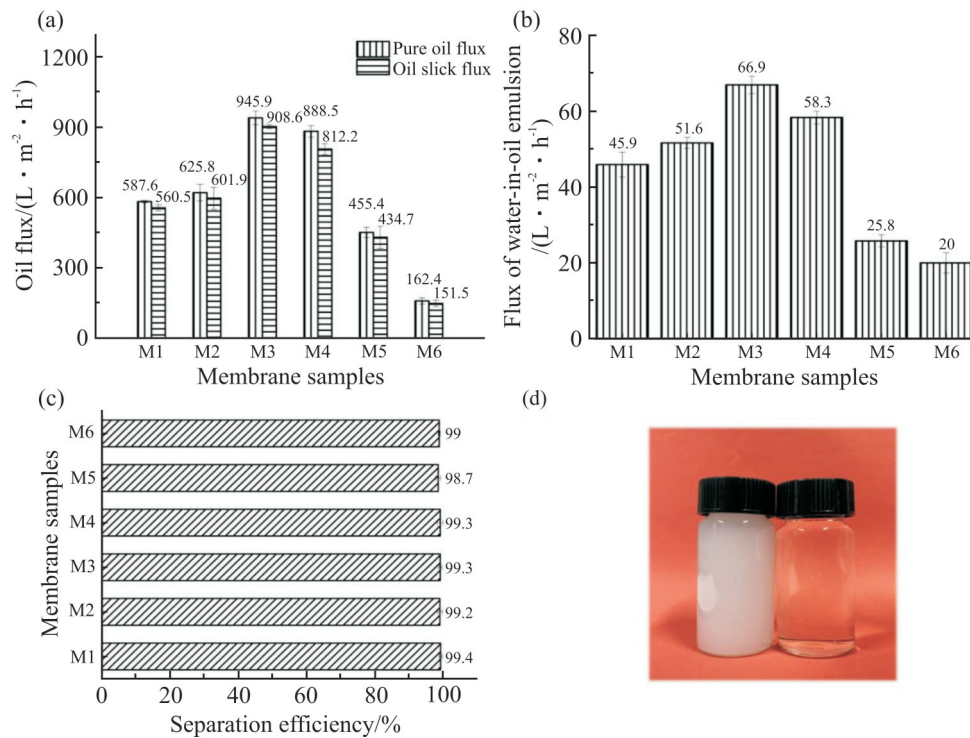


Fig.8 (a) Pure oil and oil slick flux of PVDF membranes prepared by ester additives at different proportions; (b) flux of water-in-oil emulsion; (c) oil-water separation efficiency; (d) comparison diagram of water-in-oil emulsion and percolate

2.5 油水分离性能

一般情况下,孔隙率越高,孔径越大且上下表面微孔连通性越好,油通过膜时的跨膜压差越小,越有利于提高膜的油通量^[2]。由 Fig.8(a)可见,随着 DOP/DBP 比值的降低,膜的油通量先增加后减小,其中 M3 的油通量最大,纯油通量和浮油通量分别高达 945.9 L/(m²·h)和 908.6 L/(m²·h)。这与膜孔径和孔隙率等变化规律一致。酯类添加剂中少量 DBP 的加入,使膜表面变得疏松多孔,有利于降低膜运行阻力,进而提高膜的油通量。随着酯类添加剂中 DBP 含量增多,膜形成了致密的皮层结构,使膜运行阻力增加,导致油通量降低。

为了进一步研究膜的油水分离性能,对 PVDF 膜进行油包水乳液分离实验。由于制备的 PVDF 平板膜具有超亲油疏水性,油包水乳液中的煤油会在膜表面浸润并透过膜样品,而水则不能透过,从而达到油水分离效果。M3 油包水乳液通量较好,为 66.9 L/(m²·h) (Fig.8(b)),并且分离效率高达 99.3% (Fig.8(c))。由 Fig.8(d)可见,过滤前油包水乳液是乳白色的,过滤后的滤液则呈透明状,表明 PVDF 膜能有效分离油包水乳液。优异的超亲油疏水性和分离性能,使得制备出来的 PVDF 膜在油水分离领域拥有广阔的应用前景。

3 结论

采用 NIPS 法制备 PVDF 平板膜。通过探究不同比例的 DOP/DBP 对膜结构与性能的影响,进一步筛选出最优的 DOP/DBP 比例。结果表明,DOP 和 DBP 的加入能够改变 PVDF 平板膜的孔结构、疏水性及渗透性能。当 $m(\text{DOP})/m(\text{DBP})=2/1$ 时,制备的膜表面为疏松交错的圆形孔和细长孔结构,断面为较规则的指状孔和海绵状孔结构,导致孔隙率提高,平均孔径增大。同时,膜的表面粗糙度增加,疏水亲油性有所提高,水接触角可达 112.2°,油下水接触角高达 142.4°,煤油液滴可在 1231.8 ms 内完全浸润膜表面。进一步测得纯油通量高达 945.9 L/(m²·h),油水分离效率可达 99.3%,表现出优异的油水分离性能。综上所述,本研究为酯类添加剂对 NIPS 法制备的 PVDF 平板膜油水分离性能的研究提供了一定的参考依据。

参考文献:

[1] Xue C H, Ji P T, Zhang P, *et al.* Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic textiles for oil-water separation[J]. Applied

Surface Science, 2013, 284: 464-471.

- [2] 周洁. 聚偏氟乙烯膜的亲水改性及处理低浓度含油废水的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2005.
Zhou J. Study on hydrophilic modification of polyvinylidene fluoride membrane and treatment of low concentration oily wastewater[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005.
- [3] Kang G D, Cao Y M. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes - a review[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463: 145-165.
- [4] Liu F, Awanis Hashim N, *et al.* Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375: 1.
- [5] 刘敏, 贺兵, 姜馨淳, 等. NIPS 法一步制备 PVDF 疏水分离膜的研究进展[J]. 净水技术, 2020, 39(7): 77-83.
Liu M, He J, Jiang X C, *et al.* Research progress of one-step preparation of PVDF hydrophobic membrane by NIPS[J]. Water purification technology, 2020, 39(7): 77-83.
- [6] Cao X H, Qiu M, Qin A W, *et al.* Effect of additive on the performance of PVDF membrane via non-solvent induced phase separation[J]. Materials Science Forum, 2014, 789: 240-248.
- [7] 陆茵. PVDF 相转化成膜机理及制膜工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
Lu Y. Study on PVDF phase conversion mechanism and membrane preparation technology[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003.
- [8] Loh C H, Wang R J. Insight into the role of amphiphilic pluronic block copolymer as pore-forming additive in PVDF membrane formation[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 446: 492-503.
- [9] Zhang P Y, Yang H, Xu Z L. Preparation of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes via nonsolvent induced phase separation process using a Tween 80 and H₂O mixture as an additive[J]. Industrial & Engineering Chemistry research, 2012, 51: 4388-4396.
- [10] 陆茵, 陈欢林, 李伯耿. 制膜条件对 PVDF 膜形态结构的影响[J]. 高分子学报, 2002(2), 656-661.
Lu Y, Chen H L, Li B G. Effects of preparing condition on PVDF membrane morphology[J]. Acta Polymerica Sinica, 2002(2), 656-661.
- [11] 左丹英. 溶液相转化法制备 PVDF 微孔膜过程中的结构控制及其性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
Zuo D Y. Study on structure control and properties of PVDF microporous membrane prepared by solution phase transformation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [12] 邢胜俐. 酯类致孔添加剂对制备聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜影响的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
Xing S L, Study on the effect of ester pore-forming additive on the preparation of polyvinylidene fluoride (PVDF) microporous membrane[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [13] 张泰. 石墨烯复合吸油与分离功能材料[D]. 天津: 天津工业大

- 学, 2017.
- Zhang T. Graphene composite oil absorption and separation functional materials[D]. Tianjin: Tiangong University, 2017.
- [14] Yan J J, Xiao C F. Robust preparation and pore structure design of homogeneous braid-reinforced PVDF hollow fiber membrane [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 2102181.
- [15] Wang X Y, Xiao C F, Liu H L, *et al.* Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) porous membrane with controllable structure and applications in efficient oil/water separation[J]. *Materials*, 2018, 11: 443.
- [16] Li X F, Wang Y G, Lu X L, *et al.* Morphology changes of polyvinylidene fluoride membrane under different phase separation mechanisms[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320: 477-482.
- [17] Bormashenko E, Pogreb R, Whyman G, *et al.* Cassie-Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: is the dynamic Cassie-Wenzel wetting transition a 2D or 1D affair?[J]. *Langmuir*, 2007, 23: 6501-6503.
- [18] Wang C, Yao T, Wu J, *et al.* Facile approach in fabricating superhydrophobic and superoleophilic surface for water and oil mixture separation.[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1: 2613.

Effect of Ester Additives on Structure and Properties of Poly(vinylidene fluoride) Membrane Prepared by Non-Solvent Induced Phase Separation Method

Mianning Wang¹, Jingjing Yan², Dawei Ji², Murong Yang¹, Hailiang Liu¹, Changfa Xiao^{1,2}

(1. *School of Materials Science and Engineering State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane, Tiangong University, Tianjin 300387, China*; 2. *Fiber Material Research Center, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China*)

ABSTRACT: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes were prepared by non-solvent induced phase separation (NIPS) method using N,N-dimethylacetamide (DMAc) as solvent dioctyl phthalate (DOP) and dibutyl phthalate (DBP) as ester additives. The morphology and structure of PVDF membrane were analyzed and discussed by scanning electron microscopy and membrane pore size analyzer. The effect of different mass ratio of DOP/DBP on the structure and properties of PVDF membranes was studied. When $m(\text{DOP})/m(\text{DBP})=2/1$, the water contact angle of the prepared PVDF membrane is 112.2° and the oil-water contact angle is 142.4° , and the kerosene droplets could completely infiltrate the membrane surface within 1231.8 ms, indicating that the membrane has the excellent super-hydrophilic oil and hydrophobicity. Furthermore, the pure oil flux is up to $945.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and separation efficiency of water-in-oil emulsion is up to 99.3%. Therefore, it would have broad application prospects in the treatment of oil-water separation.

Keywords: ester additive; poly(vinylidene fluoride); non-solvent induced phase separation; oil/water separation