

文章编号:1006-3471(2001)04-0501-05

倒相法制备多孔 PVDF 薄膜的条件探索

任旭梅^{1,3}, 吴锋^{*1,3}, 白莹^{1,3}, 李汉军^{1,3}, 黄学杰²

(1. 北京理工大学 化工与材料学院, 北京 100081; 2. 中国科学院物理研究所 固态离子实验室, 北京 100080; 3. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要: 本文运用倒相法制备了适用于锂离子二次电池用的 PVDF 多孔隔膜材料, 通过改变聚合物与溶剂、非溶剂之间的配比; 控制温度、溶剂挥发速率、在非溶剂浴中的时间等条件, 得到了一系列多孔 PVDF 薄膜, 研究了涂敷溶液中溶剂与非溶剂的浓度对 PVDF 多孔膜的结构和性质的影响, 得出了规律性的结论。

关键词: 倒相法; PVDF; 薄膜

中图分类号: O 646; TM 911

文献标识码: A

聚合物倒相膜是在溶剂体系为连续相的聚合物溶液转变为连续相的三维大分子网络凝胶过程中制备而形成的, 倒相工艺包括: 干法工艺、湿法工艺、热法工艺、聚合物助凝法工艺等。通过调节聚合物与溶剂、非溶剂之间的配比, 控制温度、溶剂挥发速率, 以及在非溶剂浴中的时间等因素可以制备出具有不同厚度、孔径尺寸、孔隙率的微孔聚合物倒相膜, 孔径尺寸最大可达 600 μm 以上, 孔隙率最高超过 88%。目前, 有关倒相膜的研究较多, 其主要用途是作为分离膜, 如净化液体或气体的微滤膜、超滤膜、高滤膜等; 也可以用作非分离膜如支撑膜等。近年来, 用于电池和电解池的电化学膜也得到发展^[1~4], 聚偏氟乙烯 (PVDF) 中由于碳氟键 (C-F) 键能较强, 并且每两个氟原子包围着一个碳原子, 使得碳原子不容易与其它原子反应, 因此, 聚偏氟乙烯的化学性质较稳定, 此外, 聚偏氟乙烯成膜后的机械性能较好, 并可以溶于许多有机溶剂中, 被认为是理想的膜材料。1994 年, 美国 Bellcore 公司宣布其研制出一种新型的 PVDF 基聚合物电解质的锂离子电池, 它是用聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 的共聚物制成多孔薄膜, 吸附电解液后, 具有较高的电导率和良好的机械性能, 但是在制备过程中须要抽提造孔剂邻苯二甲酸二丁酯, 给规模化生产带来不利。本课题组首先采用简易的倒相法直接制备了高性能的、适用于锂离子二次电池隔膜用的 PVDF 基多孔聚合物薄膜^[5], 并对其结构和电化学性能的关系进行了研究, 并对其结构和电化学性能的关系进行研究, 研究该种隔膜具有的机械和电化学性能, 渴望在实际生产中替代现有大量使用的 Celgard 隔膜。本文即以多孔 PVDF 薄膜为例, 研究倒相法制备过程中一系列因素对薄膜结构和性质的影响, 得出了规律性

收稿日期: 2001-04-04, 修订日期: 2001-07-02

* 通讯联系人

基金项目: 国家 863 新材料领域资助课题 (863-715-Z32-18)

的结论.

1 实 验

1.1 试剂及仪器

PVDF-HFP 的共聚物采用美国 Elf Atochem 公司产品,型号为 KYNAR 2801,分子量 (M_w) 477000,分子数 (M_n) 154000, $M_w/M_n = 3.1$,熔融温度 143°C ,在 DEC 中的饱和溶解度为 60%. 溶剂:丙酮(北京化工厂,分析纯);四氢呋喃(北京化工厂,分析纯);N,N-二甲基甲酰胺(北京化工厂,分析纯);乙醇(北京化工厂,分析纯).

非溶剂:甘油(北京化工厂,分析纯).

以上溶剂指能溶解 PVDF 的试剂;非溶剂乃不能溶解 PVDF 但能与溶剂相溶的试剂.

扫描电镜为北京科学仪器厂生产,型号为 KYKY,扫描频率为 1 500 V,放大倍率为 2 000 倍.

1.2 PVDF 多孔膜的制备

将 PVDF 与丙酮(或四氢呋喃或 N,N-二甲基甲酰胺)和甘油(或水)按 10~15/85~75/5~10 的重量比混合,搅拌并在 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 恒温 4 h,得到澄清粘稠的溶液,在光洁的玻璃上用 0.6 mm 的刮刀进行涂布,将涂好的薄膜连同玻璃一起放入 5°C 水浴中,除去溶剂与非溶剂,半小时后取出,得到光滑平整的多孔 PVDF 薄膜,厚度约为 $50\ \mu\text{m}$,将该薄膜放入 45°C 的烘箱中烘干 24 h 后备用,以上方法制备的薄膜称为湿法膜;若将涂布在玻璃上的薄膜不经过水浴,直接放入 70°C 的真空烘箱中干燥 24 h 而得到的薄膜称为干法膜.对于大面积的工业规模制备,可采用自动化方法即利用涂布机将膜涂在无纺聚酯上,然后经过凝结浴进行非溶剂的交换成膜,并烘干.其制备流程示意如图 1.

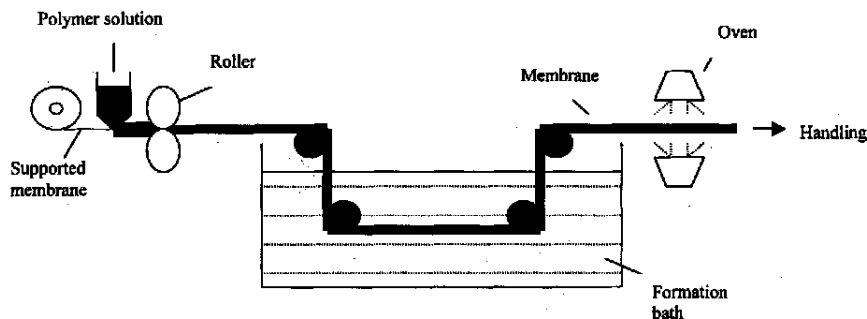


图 1 倒相法制备 PVDF 薄膜流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparing PVDF membrane by phase inverse method

2 结果与讨论

图 2 与图 3 分别为干法和湿法制得的多孔 PVDF 膜的扫描电镜照片,A 为其正面,B 为反面,两种方法所用的溶剂均为丙酮,非溶剂均为丙三醇(甘油),且配比亦均同.从图中可以看出,采用湿法制得的多孔膜孔隙率较高,孔径较小,具有类似海绵样蓬松结构,其结构均匀,没

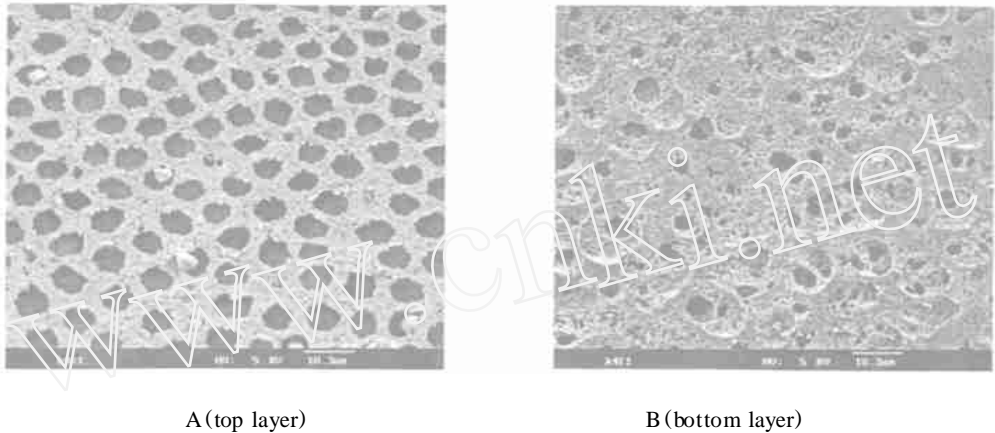


图 2 由干法制得的多孔 PVDF 膜的扫描电镜照片

Fig. 2 The scanning electron microscopy of porous PVDF membrane by dry method
PVDF acetone glycerol = 10 85 5

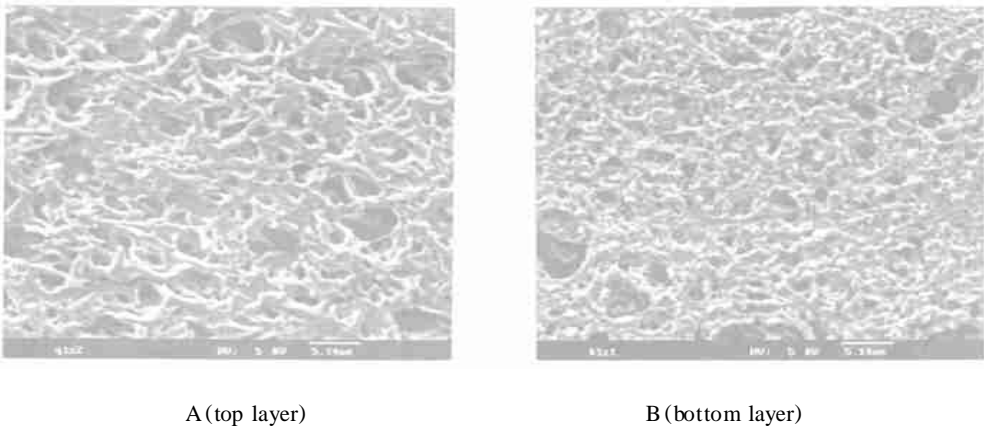


图 3 由湿法制得的多孔 PVDF 膜的扫描电镜照片

Fig. 3 The scanning electron microscopy of porous PVDF membrane by wet method PVDF acetone
glycerol = 10 85 5

有皮层;而采用干法制得的薄膜表面皮层较为致密,这是由于干法制膜没有经过非溶剂浴去除溶剂的交换过程,而仅仅是利用溶剂与非溶剂的沸点差(非溶剂与溶剂的沸点差至少应为 30) ,通过完全蒸发的形式,达到先除去溶剂而使非溶剂在 PVDF 体系中停留起支撑的作用从而达到造孔剂的目的,待形成了初始的多孔膜以后再进一步除去非溶剂.但在蒸发成膜过程中,溶剂与非溶剂并非是绝对的按先后顺序而蒸发,这样,就会在表面形成致密的膜,以抑制溶剂的挥发.湿法则是利用非溶剂浴首先直接除去溶剂,所以不易形成致密的皮层.同时,在湿法中,由于在水浴中溶剂(丙酮)与水的相互作用要强于 PVDF 与丙酮的作用,因此湿法形成的膜要较干法形成的膜孔隙率大,且孔径小.

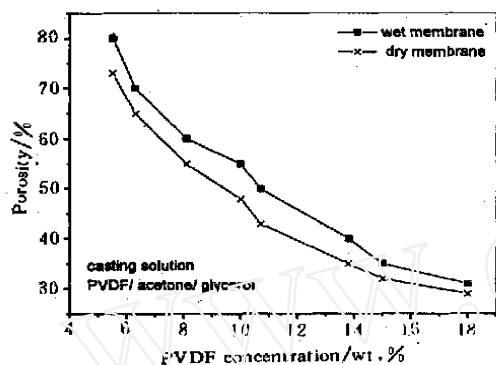


图 4 在 PVDF/丙酮/甘油体系中, PVDF 含量对孔隙率的影响

Fig. 4 Effect of PVDF content on the porosity of the membranes, the membranes were prepared from PVDF/acetone/glycerol

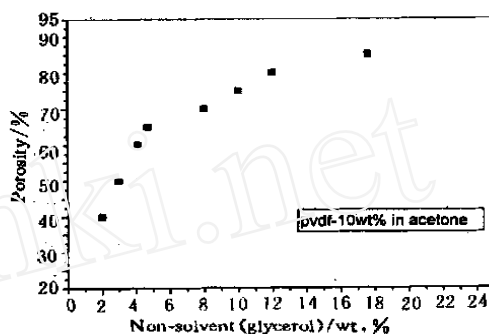


图 5 在 PVDF/丙酮/甘油体系中, 甘油含量对孔隙率的影响

Fig. 5 Effect of glycerol content on the porosity of the membranes, the membranes were prepared from PVDF/acetone/glycerol

对于同一种方法,如湿法制得的膜,其多孔膜的形貌主要受涂敷体系中 PVDF/溶剂/非溶剂配比的影响,图 4 表明在 PVDF/丙酮/甘油体系中, PVDF 含量对孔隙率的影响. 随着 PVDF 含量的增加其多孔膜的孔隙率逐渐降低,当 PVDF 含量增加到 20% 以上时,孔隙率不到 30%. 图 5 示出在 PVDF/丙酮/甘油体系中,当 PVDF 含量为 10% 时,甘油的含量对孔隙率的影响. 图中表明,非溶剂的含量增加对增大孔隙率有利. 甚至在没有非溶剂存在的条件下,得到的将是完全致密的高电阻膜,在扫描电镜观察到,当非溶剂的浓度很低时 (< 5%), 制得的多孔膜具有封闭的孔泡和一层较致密的皮层;中等浓度时 (5% ~ 11%), 形成了既有开放又有封闭孔泡的混合结构,皮层逐渐减薄甚至消失;而在高浓度的非溶剂情况下 (> 12%), 得到开放孔泡结构的薄膜,且完全没有皮层. 这些规律为制备符合要求的薄膜提供了参考.

当选用不同的溶剂时,要考虑溶剂与 PVDF 的相互作用,若二者之间有相互作用的话,则膜的厚度就会增加,而孔隙率则减少,例如以 N,N-二甲基甲酰胺作溶剂时;它可与 PVDF 作用形成氢键,也可与水作用形成氢键缔合,这样就减少了水作为非溶剂的作用,因此,在其它条件相同的情况下,以 N,N-二甲基甲酰胺作溶剂形成的多孔膜孔隙率要比以丙酮作溶剂形成的膜的孔隙率低.

3 结 论

本文运用倒相法在不同的条件下制备了一系列多孔 PVDF 薄膜,膜的厚度为 50 μm 左右,实验发现 PVDF 多孔膜的结构与其涂敷溶液体系的成分、配比有关,其中孔隙率随 PVDF 的含量增加而降低,随非溶剂浓度的升高而增加,且不同方法对成膜也有影响.

The Investigation of Prepare Condition for Micropores Membranes from Poly(vinylidene fluoride)

REN Xu-mei^{1,3}, WU Feng^{*1,3}, BAI Ying^{1,3}, LI Hang-jun^{1,3}, HUANG Xue-jie²

(1. School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Laboratory for Solid State Ionics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 3. National Development Center for High Technology Greenmaterial, Beijing 100081, China)

Abstract: The micropores membranes from Poly (vinylidene fluoride) were prepared by the phase inversion process. The effects of the casting solution composition, exposure time prior to coagulation and temperature of the coagulation bath on properties of prepared membranes were investigated. For all prepared membranes an asymmetric structure, sometimes without a dense skin layer, was observed.

Key words: Phase inverse, PVDF, Membrane

References:

- [1] Nunes S P, Sforca M L, Peinemann K V. Dense hydrophilic composite membranes for ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 106:49.
- [2] Jian K, Pintauro P N, Ponangi R. Separation of organic/water mixtures with asymmetric Poly(vinylidene fluoride) membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 117:107.
- [3] Tomaszewska M. Preparation and properties of flat-sheet membranes from Poly(vinylidene fluoride) for membranes distillation[J]. Desalination, 1996, 104:1.
- [4] Pintauro P N, Jian K Z. Integral asymmetric fluoropolymer pervaporation membranes and method of making the same[P]. United States Patent:5387378, 1995.
- [5] Ren Xu-mei, Wu feng, et al. Preparation and properties of separator for lithium-ion battery[J]. Electrochemistry, 2001, 234:7.