

聚丙烯中空纤维膜表面接枝 苯乙烯磺酸钠的研究

金戈^{1,2}, 魏俊富^{1,2*}, 王翱¹, 郭艳芬², 王会才¹

(1.天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387;

2.天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要:以二苯甲酮为光敏剂,通过紫外光辐照引发将苯乙烯磺酸钠接枝到聚丙烯中空纤维膜表面。考察了苯乙烯磺酸钠单体质量分数、光敏剂质量分数对接枝率的影响。利用红外光谱和扫描电子显微镜对接枝中空纤维膜的表面化学组成和形貌结构进行表征,通过水接触角和中空纤维膜的水通量研究接枝前后中空纤维膜的亲水性。结果表明,当接枝率为13.3%时,膜的水接触角由原膜的110°减小至46°;当接枝率为9.0%时,水通量增加到102 L/(m²·h),亲水性得到了显著提升。

关键词:聚丙烯中空纤维膜;紫外光接枝;接枝率;亲水性

中图分类号:TQ316.343

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0098-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.023

Study of grafting sodium *p*-styrene sulfonate onto surface of polypropylene hollow fiber membrane

JIN Ge^{1,2}, WEI Jun-fu^{1,2*}, WANG Ao¹, GUO Yan-fen², WANG Hui-cai¹

(1.School of Environmental & Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2.State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: A novel kind of hollow fiber membrane is prepared through grafting sodium *p*-styrene sulfonate onto the surface of polypropylene hollow fiber membrane, which is initiated by ultraviolet irradiation using benzophenone as photosensitizer. The influences of the concentrations of sodium *p*-styrene sulfonate monomer and photosensitizer on the grafting degree are studied. Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) are used to characterize the surface chemical compositions and morphologies of both the original and grafted polypropylene hollow fiber membrane. The measurement methods of water contact angle and permeation flux of hollow fiber membrane are used to characterize the hydrophilic changes of hollow fiber membrane surface. The water contact angle of grafted polypropylene hollow fiber membrane decreases to 46° from 110° of non-grafted membrane when the grafting degree is 13.3%. The permeation flux of grafted membrane increases to 102 L/(m²·h) when the grafting degree is 9%. The hydrophilicity of polypropylene hollow fiber membrane is improved dramatically by grafting.

Key words: polypropylene hollow fiber membrane; UV-irradiation grafting; grafting degree; hydrophilicity

聚丙烯中空纤维膜具有良好的化学稳定性、热稳定性以及抗辐射性等特点,但由于化学结构中存在大量的弱极性碳碳共价键和碳氢共价键,临界表面能较低,因此,表现出强烈的疏水性,应用范围受到了一定的限制^[1]。提高聚丙烯中空纤维膜的亲水性能有助于扩展其应用范围。紫外光辐照接枝的反应机理属于自由基反应,具有聚合温度低、聚合反应条件温和、单体选择范围广等特点,广泛应用于表面改性。Hu等^[2]通过以二苯甲酮和氯化铁为共引发剂,将甲基丙烯酸羟乙酯通过紫外光辐照接枝到聚丙烯微孔膜表面,使改性膜的接触角减小,亲水性

增强。王翱等^[3]通过紫外辐照接枝的方法将丙烯酸引入聚丙烯薄膜上,大幅度提高了聚丙烯薄膜的亲水性。Zhao等^[4]采用紫外辐照接枝法使硫代甜菜碱丙烯酸甲酯单体接枝在聚丙烯微孔膜上,使膜的表面静态水接触角明显减小,通量显著增加。Wang等^[5]通过连续化紫外辐照的方法将丙烯酸季戊四醇单脂接枝到聚丙烯中空纤维膜表面,膜的亲水性和抗污染性得到显著改善。苯乙烯磺酸钠(SSS)分子中含有磺酸基团,不仅具有很强的亲水性能,而且与丙烯酸类单体相比,磺酸基单体具有电负性高且对水环境pH敏感程度小等优点,如果可

收稿日期:2017-07-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51678409);天津市科技支撑计划(15ZCZDSF00880)

作者简介:金戈(1993-),男,硕士研究生,主要从事环境功能材料的研究及应用,79981780@qq.com;魏俊富(1963-),男,博士,教授,研究生导师,主要从事环境功能材料的研究,通讯联系人,junfuwei1963@163.com。

以接枝到中空纤维膜表面将大幅度提高中空纤维膜的亲水性。笔者采用紫外光接枝的方法,将亲水性单体苯乙烯磺酸钠接枝到聚丙烯中空纤维膜的表面,从而实现膜表面的亲水化改性。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

原料及试剂:聚丙烯中空纤维膜,内径 350 μm ,外径 450 μm ,平均孔径 0.1 μm ,天津膜天膜公司生产;二苯甲酮,分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;无水乙醇,分析纯,天津市风帆化学试剂科技有限公司生产;对苯乙烯磺酸钠,分析纯,上海阿拉丁化学试剂有限公司生产;丙酮,纯度 $\geq 98\%$,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。所有试剂未经二次提纯直接使用。

仪器:紫外辐射反应器,主谱线波长为 365 nm,功率为 500 W;扫描电镜,Hitachi S-4800 型,日本日立公司生产;红外光谱仪,Vector 22 型,德国 Bruker 公司生产;接触角测定仪,Y82 型,承德试验机有限公司生产;水通量测试仪,自制。

1.2 紫外光辐照接枝

将丙酮抽提处理好的聚丙烯中空纤维膜放入盛有一定浓度的苯乙烯磺酸钠和光敏剂溶液的培养皿中,并将其放入气密性能良好的反应器中,在培养皿中通入氮气 10 min,排除氧气后进行紫外光辐照接枝聚合;取出后用乙醇和去离子水多次振荡清洗,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥至恒重。

1.3 改性聚丙烯中空纤维膜测试与表征

1.3.1 接枝率的测定

接枝率计算式为:

$$G = [(m_g - m_0)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_g 分别为接枝前后聚丙烯中空纤维膜的质量。

1.3.2 衰减全反射红外光谱分析

利用傅里叶变换红外光谱仪对接枝样品进行结构分析表征,其分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围 3 500~500 cm^{-1} 。

1.3.3 扫描电子显微镜分析

将接枝后的聚丙烯中空纤维膜漂洗晾干后进行真空喷金,并用扫描电子显微镜观测样品表面的微观结构。

1.3.4 水接触角测定

利用水接触角测量仪测定接枝前后膜的纯水接触角的变化。

1.3.5 纯水通量的测试

利用自制纯水通量测试器测试聚丙烯中空纤维膜的纯水通量。将样品在纯水中浸泡 24 h 后,在操作压力为 0.1 MPa 下,测定一定面积的聚丙烯中空纤维膜滤出一定体积水所需要的时间。纯水通量 $J(\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 计算式为:

$$J = V/(S \times t) \quad (2)$$

式中: V 为渗透液体积, L; t 为水透过膜所经历的时间, h; S 为膜的有效面积, m^2 。

(上接第 97 页)

参考文献

- [1] 王欢欢, 庞丹丹, 郑尧, 等. MgO-ZrO_2 固体碱催化废弃动物油制备生物柴油[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1484-1491.
- [2] Huang Zhenxu, Sun Haijie, Gao Hairong, et al. Electrodeposition of a Zn-MoS₂ composite film for the catalytic transesterification of soybean oil to biodiesel[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(8): 7702-7711.
- [3] 田志茗, 赵江山. 固体碱 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其酯交换催化性能[J]. 石油化工, 2012, 41(12): 1363-1367.
- [4] 李晓红. 氟化钾/镍铝复合氧化物的制备及催化合成生物柴油[J]. 可再生能源, 2015, 33(9): 1415-1421.
- [5] 王健, 李会鹏, 赵华, 等. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O-SBA-15}$ 催化大豆油合成生物柴油工艺条件优化[J]. 石化技术与应用, 2014, 32(2): 127-130.
- [6] 侯谦奋, 张前前, 李铁, 等. 纳米 $\text{ZnO-L}_2\text{O}_3$ 固体碱的制备及其催化废弃煎炸油制备生物柴油[J]. 中国海洋大学学报(自然

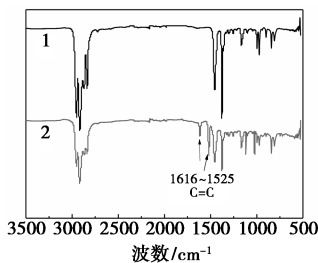
科学版), 2014, 44(4): 64-71.

- [7] 蔡钊, 张彬彬, 林静, 等. 酯交换生物柴油的 CaO 固体碱催化剂[J]. 物理化学学报, 2008, 24(10): 1817-1823.
- [8] 魏一伦, 曹毅, 朱建华, 等. MgO/SBA-15 固体碱材料的研制[J]. 无机化学学报, 2003, 19(3): 233-239.
- [9] Radwan Nagi R E. Influence of La_2O_3 and ZrO_2 as promoters on surface and catalytic properties of CuO/MgO system prepared by sol-gel method[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 299: 103-121.
- [10] 王进, 程栖桐, 常飞琴, 等. $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化连续双酯交换反应体系制备生物柴油[J]. 应用化工, 2017, 46(1): 116-119.
- [11] 刘伟伟, 苏有勇, 张无敌, 等. 生物柴油中甘油含量测定方法的研究[J]. 可再生能源, 2005, 121(3): 14-16.
- [12] 陈杰博, 苏金为, 祁建民, 等. 纳米固体碱 CaO-ZrO_2 催化红麻籽油制备生物柴油[J]. 应用化学, 2011, 28(3): 267-271.
- [13] 陈杰博, 苏金为, 祁建民, 等. 介孔固体碱 $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$ 的制备及催化红麻籽油制备生物柴油[J]. 化工进展, 2010, 29: 162-165.
- [14] 李为臻, 刘海超. 溶剂热法合成纯单斜和四方晶相氧化锆中的溶剂效应[J]. 物理化学学报, 2008, 24(12): 2172-2178. ■

2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

聚丙烯中空纤维膜改性前后红外光谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,紫外辐照接枝后与接枝前相比,在 1616 cm^{-1} 和 1525 cm^{-1} 出现 C=C 骨架伸缩峰^[6]。但并未出现磺酸基团在 1121 cm^{-1} 与 1030 cm^{-1} 的特征吸收峰,这是由于被聚丙烯在 1167 cm^{-1} 与 1043 cm^{-1} 特征吸收峰掩盖所致。

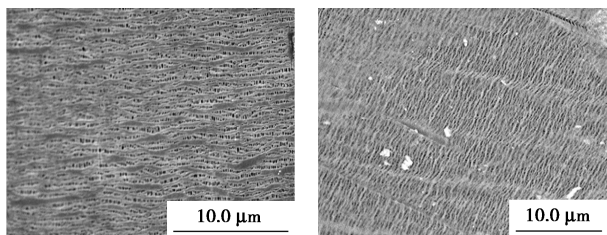


1—接枝前;2—接枝后

图 1 接枝前后聚丙烯中空纤维膜红外谱图

2.2 改性中空纤维膜形貌分析

聚丙烯中空纤维膜紫外光辐照接枝前后的扫描电镜图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,样品未改性前表面光滑整洁;当进行改性处理后,表面有颗粒物出现,并且呈现粗糙不平状。结合红外光谱图可以判定苯乙烯磺酸钠通过紫外辐照已接枝在聚丙烯中空纤维膜表面。



(a) PP 原膜

(b) 接枝后膜

图 2 PP 原膜和接枝率为 3.5% 的中空纤维膜的扫描电镜照片

2.3 单体质量分数对接枝率的影响

聚丙烯中空纤维膜在不同质量分数单体的反应体系中辐照 20 min 后接枝率的变化曲线如图 3 所示。由图 3 中可以看出,接枝率随着单体质量分数的增加先增大后减小,在单体质量分数为 20% 时,接枝率达到最高。在一定范围内随着单体质量分数的增加,在辐照过程中单体扩散进入中空纤维膜表面活性位点的概率增加,因此接枝率随之增加。但当单体质量分数进一步增加时,接枝体系的黏度也

随着增大,接枝聚合反应受到抑制,致使接枝率下降^[7]。

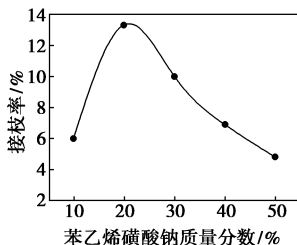


图 3 苯乙烯磺酸钠质量分数对接枝率的影响

注:光敏剂质量分数为 0.03%,溶剂为水和乙醇的混合溶剂。

2.4 光敏剂质量分数对接枝率的影响

不同质量分数光敏剂下紫外辐照 20 min 后接枝率变化曲线如图 4 所示。随着光敏剂质量分数的增大,接枝率先增大后减少,在光敏剂质量分数为 0.03% 的条件下接枝率达到最大值。其原因是在一定范围内随着光敏剂质量分数的增大,在辐照过程中聚丙烯中空纤维膜上所引发的接枝位点随之增加,接枝率增大^[8]。但当光敏剂质量分数进一步增加时,膜表面产生的自由基也会增加,提高了链终止反应发生的机率,限制了接枝链的增长,从而致使接枝率降低^[9]。

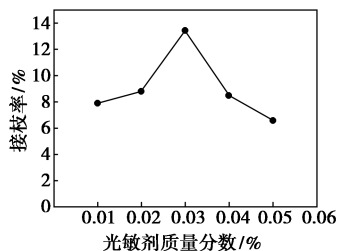


图 4 光敏剂质量分数对苯乙烯磺酸钠接枝率的影响

注:溶剂为水和乙醇混合溶剂,紫外光辐照时间为 20 min,单体质量分数为 20%。

2.5 接枝率对膜亲水性的影响

不同接枝率下膜表面水接触角变化曲线如图 5 所示。

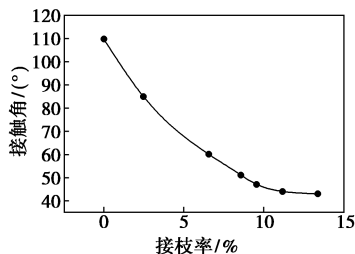


图 5 不同接枝率对膜水接触角的影响

由图5可以看出,随着接枝率的不断增大,水接触角不断减小,说明膜表面的张力不断变小,亲水性得到了明显改善^[10]。原膜的水接触角为 110° ,具有较强的疏水性。在进行紫外光辐照接枝改性之后,亲水性在一定程度内得到了加强。在接枝率为13.3%的条件下,改性膜的水接触角为 46° ,亲水性得到了显著提高。

2.6 接枝率对膜通量的影响

纯水通量随接枝率变化的曲线如图6所示。原膜在0.1 MPa压力下纯水通量为 $73 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。由图6可以看出,随着接枝率的不断提升,水通量随之增加。但在接枝率到达一定程度时,水通量开始呈下降趋势。这是由于随着接枝率的提高,在膜表面上形成的亲水性聚合物不断增加,在最初阶段,仅表现为膜表面的亲水性得到提升,对膜的孔径影响不大,所以改性膜的水通量增加^[11-12];当接枝率不断提高,膜上部分孔径逐渐变小,甚至会有膜孔堵塞现象产生,造成水通量下降。表明磺酸基亲水基团在膜表面的作用有2种:一种是对膜的亲水改性;另一种则是对膜孔径的影响。在接枝率较低时,亲水性基团的影响为主导作用,增大膜的水通量。当接枝率超过一定值时,随着接枝聚合物含量的提升,膜孔径的影响起主导作用,造成膜的水通量开始下降。

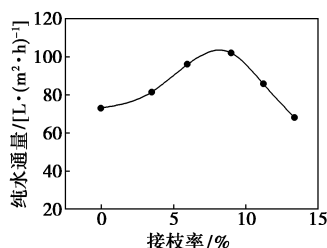


图6 不同接枝率对膜水通量的影响

3 结论

以聚丙烯中空纤维膜为基体,对苯乙烯磺酸钠为亲水性单体,在紫外光辐照下制备出不同接枝率的改性中空纤维膜,通过红外光谱和电子显微镜测试证明改性成功。在接枝过程中,单体苯乙烯磺酸钠质量分数增加,接枝率增大,单体质量分数高于20%后接枝率下降;接枝率随光敏剂质量分数的增大而增高,但光敏剂质量分数超过0.03%时,接枝率反而下降。

当接枝率为13.3%时,膜的水接触角为 46° ,相

比于原膜下降了 64° ,亲水性显著增强。随着接枝率的增加,水通量增加;但是随着接枝率的进一步增加,水通量反而下降,当接枝率为9.0%时,水通量达到最大值 $102 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,相比原膜增加了 $29 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。通过紫外光辐照接枝改性后的聚丙烯中空纤维膜的亲水性得到了显著提升。

参考文献

- [1] 吴人杰.高聚物的表面与界面[M].北京:科学出版社,1998.
- [2] Hu M X, Yang Q, Xu Z K. Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 285(1): 196-205.
- [3] 王翱, 魏俊富, 赵孔银, 等. 紫外光接枝改性聚丙烯薄膜的研究[J]. 功能材料, 2012, 43(20): 2851-2854.
- [4] Zhao Y H, Wee K H, Bai R. Highly hydrophilic and low-protein-fouling polypropylene membrane prepared by surface modification with sulfobetaine-based zwitterionic polymer through a combined surface polymerization method[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 362(1-2): 326-333.
- [5] Wang Lei, Wei Junfu, Zhao Kongyin, et al. Preparation and characterization of high-hydrophilic polyhydroxy functional PP hollow fiber membrane[J]. Materials Letters, 2015, 159: 189-192.
- [6] Liu W, Yang Q, Yang Z, et al. Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 509: 367-375.
- [7] M'Bareck C O, Nguyen Q T, Metayer M, et al. Poly(acrylic acid) and poly(sodium styrenesulfonate) compatibility by Fourier transform infrared and differential scanning calorimetry[J]. Polymer, 2004, 45(12): 4181-4187.
- [8] Yusof A H M, Ulbricht M. Polypropylene-based membrane adsorbents via photo-initiated graft copolymerization: Optimizing separation performance by preparation conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 311(1-2): 294-305.
- [9] Yu H, Cao Y, Kang G, et al. Enhancing antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by grafting zwitterionic copolymer via UV-initiated polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 342(1-2): 6-13.
- [10] And D S W, Fisher E R. Membrane surface modification by plasma-induced polymerization of acrylamide for improved surface properties and reduced protein fouling[J]. Langmuir, 2003, 19(1): 79-85.
- [11] Liu F, Du C H, Zhu B K, et al. Surface immobilization of polymer brushes onto porous poly(vinylidene fluoride) membrane by electron beam to improve the hydrophilicity and fouling resistance[J]. Polymer, 2007, 48(10): 2910-2918.
- [12] Abu S M N, Khayet M, Bin A Z I, et al. Reduction of nanofiltration membrane fouling by UV-initiated graft polymerization technique[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 355(1-2): 133-141. ■