

热致相分离法制备 聚乙烯/纳米二氧化钛共混膜

邱运仁¹, 松山秀人²

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083; 2. 神户大学工学部, 神户 657-8501, 日本)

摘要:采用相对分子质量为 130 000 的聚乙烯(PE)为膜材、DIDP 为稀释剂、平均直径为 180 nm 的 TiO₂ 粉末作添加剂, 用热致相分离(TIPS)法制备了 PE 膜和 PE/TiO₂ 共混膜。研究了共混组成和冷却速率对膜结构的影响。所有制备的膜均是海绵状孔, 冷却速率越大, 膜孔越小。对 PE 质量分数为 15%, 当 PE 与 TiO₂ 的质量比大于 1 时, TiO₂ 在膜内的分布不均匀, 当 PE 与 TiO₂ 的质量比为 0.5 时, TiO₂ 能比较均匀的分布于膜内。共混膜浸于水中经过紫外照射后, 其亲水性显著增加。

关键词:热致相分离; 共混膜; 聚乙烯; 亲水; 改性

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)03-0034-03

Preparation of polyethylene/nano-titania blend membrane via thermally induced phase separation

QIU Yun-ren¹, MATSUYAMA Hedeto²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan)

Abstract: Polyethylene (PE) membrane and PE/TiO₂ blend membrane were prepared by thermally induced phase separation (TIPS) method. The polymer used in this study was polyethylene with molecular weight of 130 000, the diluent was diisodecyl phthalate (DIDP), and the additive was TiO₂ with mean diameter of 180 nm. The effects of blended composition and cooling speed on the structures of membranes were investigated. All the membranes have sponge-like pores, the greater the cooling rate, the smaller the pore size. When the mass ratio of PE to TiO₂ is greater than 1.0, the distribution of TiO₂ particles in the membrane is not homogeneous under the PE mass fraction of 0.15, while the mass ratio of PE to TiO₂ is 0.5, the distribution of TiO₂ particles in the membrane is almost homogeneous in the membrane. The hydrophilicity of PE/TiO₂ blended membrane can increase remarkably by immersing the membrane in water under the irradiation of UV-radiation.

Key words: thermally induced phase separation; blended membrane; polyethylene; hydrophilic; modification

聚乙烯(PE)因其具有机械性能好、化学性能稳定、无毒、无污染、易于加工, 被广泛用于容器、管道、各种食品、药品、化妆品的包装及金属、木材和织物等的涂层^[1-3]。近年来, 许多学者相继开展了对聚乙烯分离膜的研究^[4-9]。由于 PE 是一种化学惰性的聚合物, 一般情况下难以找到适合的溶剂使其溶解, 因此对 PE 膜的制备宜采用热致相分离(TIPS)技术。热致相分离法是采用在高温下将聚合物溶解以形成均相的聚合物溶液, 经冷却使聚合物溶液发生相分离, 继而固化, 脱除稀释剂后即得到多孔膜^[4-6]。TIPS 法作为一种多孔膜制备技术适用于各种聚合物膜材料, 但主要用于常温下不溶于溶剂、不

能由非溶剂致相转化法成膜的结晶性聚合物材料。

因为 PE 为疏水性物质, 而疏水膜在使用过程中容易受到污染而导致膜的性能劣化, 因此有必要对其进行亲水性改性, 如接枝、表面氧化等^[6-9]。纳米 TiO₂ 具有化学稳定性好、无毒、光催化活性高、易于生产且价格低廉等优点, 被广泛应用于环保、涂料、油墨、食品包装材料、化妆品、太阳能电池、气体传感器和功能陶瓷等领域^[10-11]。目前尚未见关于 PE/TiO₂ 共混膜的研究报道。笔者用 PE 和纳米 TiO₂ 共混制备多孔膜, 旨在提高 PE 膜的亲水性, 同时有望对吸附于膜表面的污染物进行一定的降解而发挥 TiO₂ 的自洁作用, 减轻膜过程污染。

收稿日期: 2007-01-09

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2004036429)

作者简介: 邱运仁(1966-), 男, 博士, 副教授, 主要从事化工分离以及膜技术等研究, 0731-8836309, qiu_yunren@yahoo.com.cn。

1 实验部分

1.1 主要原料和实验仪器

聚乙烯,相对分子质量 130 000,日本朝日化学工业株式会社;邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),分子式 $C_6H_4(COOC_{10}H_{21})_2$,相对重均分子质量 446.67,日本和光纯药工业株式会社;纳米 TiO_2 粉末,平均直径 180 nm;混炼机,IMC-119D,日本 Imoto 公司;热台,LK-600 PH,英国 Linkam 公司;显微镜,BX50,日本 Olympus 公司;接触角测定仪,Drop Master 100,日本 Kyowa 公司。

1.2 膜的制备

称取一定量的聚乙烯和 DIDP 于烧杯中,经搅拌混合后,加入到混炼机中,加热到 180℃后,在 50 r/min 下搅拌 10 min,以得到均匀的 PE 溶液,放料得到均匀的 PE 样品。剪取少量均匀的样品置于一玻璃片上,玻璃片四周预先垫好聚四氟乙烯塑料密封垫,然后放置于热台上,加热至样品开始软化时再于样品上面加盖另一块玻璃片,以防止溶剂挥发,继续升温直 180℃,维持 2 min,然后以一定的冷却速度冷却至常温,得到 PE 膜样品。最后用乙醇萃取 PE 膜样品中的稀释剂 DIDP,得到 PE 膜。

PE/ TiO_2 共混膜制备方法同上,只是混炼前需将一定量的纳米 TiO_2 投入到 DIDP 溶剂中用超声分散均匀。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为用质量分数 20% 的 PE 所制膜的断面扫描电镜(SEM),各个样品降温方式不同。可知热致相分离形成膜孔为海绵状孔,随着冷却速度的增加,膜孔减小。这主要是此相分离过程为旋节相分离,冷却速度的增加,达到固化前相分离时间缩短,聚合物贫相及富相的粗化时间减小。

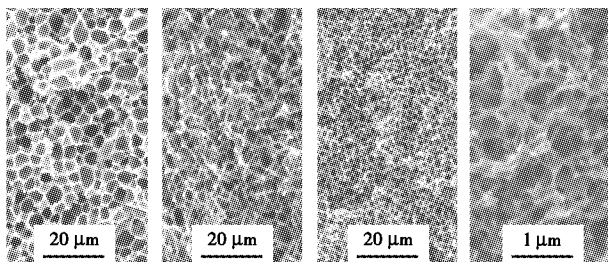


图 1 PE 膜的断面 SEM 形貌

图 2 为 $w(PE) = 15\%$, $w(TiO_2) = 30\%$ 所制备的

PE/ TiO_2 共混膜的断面 SEM,各个样品降温方式不同。和 PE 膜一样,分别采用冷却速度为 10、130℃/min、25℃的水和 0℃的冰水冷却所形成的共混膜孔径也依次减小。对 PE/ TiO_2 共混膜而言,尽管聚合物质量分数减小了,但由于 TiO_2 的加入,增加了体系中固相的浓度,因此同样冷却方式下制得的共混膜比 PE 膜孔径小,如表 1 所示。图 2 还可知,对 $m(PE):m(TiO_2) = 1:2$ 的共混膜, TiO_2 能比较均匀地分布于膜内。

表 1 不同冷却速率对膜孔径的影响

冷却方式	平均孔径/ μm	
	PE 膜	PE/ TiO_2 共混膜
10℃/min	6.20	4.42
130℃/min	4.65	1.83
25℃的水激冷	3.16	0.88
0℃的冰水激冷	0.62	0.53

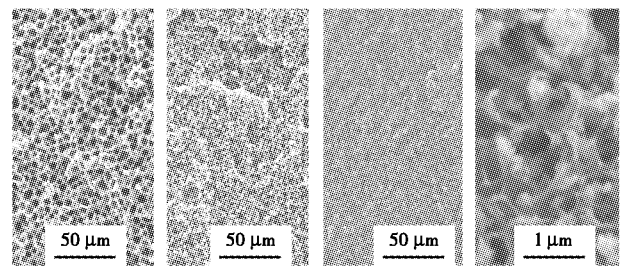


图 2 PE/ TiO_2 共混膜的断面 SEM 形貌

图 3 为采用 $w(PE) = 15\%$ 、不同 TiO_2 含量在冷却速率为 10℃/min 所制备的共混膜。

图 3 为采用 $w(PE) = 15\%$ 、不同 TiO_2 含量在冷却速率为 10℃/min 所制备的共混膜。

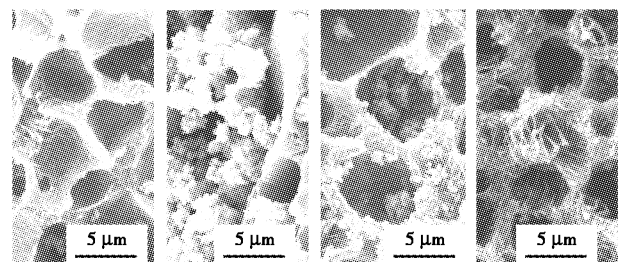


图 3 PE/ TiO_2 共混膜的断面 SEM 形貌

从图 3(a)、(b)可以看出 TiO_2 在膜内的分布不均匀,而 3(c)、(d)中 TiO_2 在膜内的分布有所改善,其中 $m(PE):m(TiO_2) = 1:2$ 的共混膜均匀性最好。这主要是因为聚合物浓度较低,形成的溶液黏度小,分散的 TiO_2 容易聚集成团,造成分布不均匀。在 PE 质量分数一定的情况下,当体系中 TiO_2 的质量分数

增加时,相应减少了稀释剂的质量分数,从而增加了 PE 与 DIDP 质量比,导致体系黏度增加,不利于原来分散的 TiO_2 相互聚集,所以其在膜中的分散要均匀些。X 射线能谱(EDS)分析也表明 C 和 Ti 在共混膜表面和在 TiO_2 断面的分布都比较均匀,与图 3(b)的扫描电镜结果相符。

2.2 XPS 分析

图 4 为 PE 膜与 PE/ TiO_2 共混膜的 X 射线光电子能谱(XPS)谱图,图 5(a)中 PE 膜的 XPS 中 532 eV 处出现了 O_{1s} 峰,为污染峰,可能是 PE 膜表面吸附的空气中的氧以及其他污染物,膜表面 $n(\text{C}):n(\text{O}) = 96.32:3.68$ 。图 5(b)中在 PE/ TiO_2 共混膜中 460.1 eV 处出现了 Ti_{2p} 峰,进一步说明了 PE/ TiO_2 共混膜表面存在 TiO_2 ,其中 $n(\text{C}):n(\text{O}) = 87.09:12.91$, $n(\text{C}):n(\text{Ti}) = 96.68:3.32$ 。共混膜中碳氧摩尔比比 PE 膜小,这进一步说明了共混膜表面存在 TiO_2 。但与共混组成相比,只有很少量 TiO_2 存在于表面,远小于它在膜中的含量。

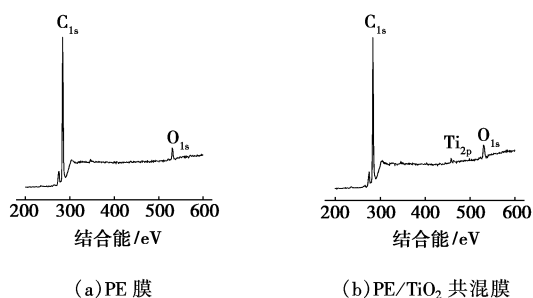


图 4 PE 膜和 PE/ TiO_2 共混膜的 XPS

2.3 共混膜的接触角与衰减全反射傅里叶红外光谱分析

把共混膜粘贴于玻片上然后一同浸于水中,水温控制在 25°C ,膜表面距水面约 4 mm,用紫外光照射,膜表面距紫外灯 10 cm。测定不同照射时间下共混膜的接触角,每个接触角测定 10 个不同位置,取其平均值。从图 5 知,未经紫外处理的共混膜的接触角基本与 PE 膜相同,说明膜表面的 TiO_2 很少,这与 XPS 结果相吻合。但经过 10 min 的紫外光照射,共混膜的接触角即由原来的 100° 下降到 65° 以下,继续增加照射时间,接触角缓慢下降,经过 70 min 后,接触角下降到约 56° 。其原因是由于 TiO_2 的光催化作用,可能导致表面的部分 PE 分解,从而有 TiO_2 更多地暴露于表面,而 TiO_2 的亲水作用将导致接触角降低;另一方面 PE 在 TiO_2 的光催化作用下可能引起结构上的变化而形成亲水性基团。为了验证这一

假设,对共混膜紫外照射前后的衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)进行了比较,其中紫外照射时间为 30 min,见图 6。其中 2918.10 cm^{-1} 和 2850.59 cm^{-1} 为 PE 中 CH 伸缩振动峰, 1471.49 cm^{-1} 为 CH_2 的变形振动峰。但经 UV 照射后在 1718.44 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,该峰为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,这说明 PE 在 TiO_2 作用下产生了新的亲水性基团。

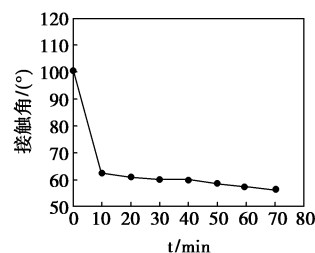


图 5 紫外照射时间对共混膜接触角的影响

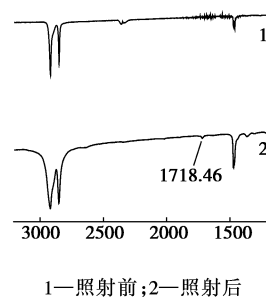


图 6 PE/ TiO_2 共混膜在 UV 照射前后的 ATR-FTIR 光谱

3 结语

采用聚乙烯(PE)为膜材、DIDP 为稀释剂、纳米 TiO_2 粉末作添加剂,用热致相分离(TIPS)法制备了 PE 膜和 PE/ TiO_2 共混膜,所制备的膜为海绵状孔。实验证明冷却速度的提高能缩小膜的孔径;当 PE 质量分数为 15% 时, TiO_2 分布比较均匀;共混膜浸于水中经过紫外光照射后,其亲水性显著增加。 TiO_2 在共混膜表面的含量远小于在膜内的含量。

参考文献

- [1] 王英. 燃气用埋地聚乙烯管材的生产技术与应用[J]. 国外塑料, 2005(9): 47-50.
- [2] 徐向阳. 结构粘接型钢衬聚乙烯管及复合工艺技术的经济评价[J]. 现代化工, 2002, 22(11): 41-43.
- [3] 李雄辉. 聚乙烯涂覆玻璃纤维纱窗布的开发研究[J]. 塑料科技, 2005(6): 35-37.

(下转第 38 页)

合物纳米管阵列上的无机物,将带有纳米管阵列的载玻片置于干燥无尘的玻璃箱中自然晾干。

(2) 聚合物熔体浸润法。将聚合物切片置于可控温加热平台上(分别在 200、240、270℃下),升温至对应聚合物的熔融温度,待聚合物完全熔融后迅速用镊子夹取一片 AAO 模板平放在聚合物熔体上,待熔体渗润于模板孔洞后终止实验(10~20 min,温度有一定影响),后处理同过程(1)。

1.2 测试与表征

扫描电镜(SEM):将带有纳米管阵列的载波片置于小型离子溅射仪中,在样品表面真空蒸镀金膜,蒸镀条件为电流 8~10 mA,真空度 4~6 Pa,然后使用扫描电镜进行观察。

透射电镜(TEM):将带有纳米管的 AAO 模板置于 3 mol/L 的 NaOH 溶液中,静置 24 h 使 AAO 模板完全溶解。将此溶液超声波振荡 5~10 min 使纳米管分散,再离心处理使纳米管沉淀,移去上部不含纳米管的溶液,稀释后再离心分液,反复 3 次(尽量降低残留液中无机盐浓度,以便析出后的观察),将此溶液滴在附有薄膜的铜网上,在透射电镜下观察^[7]。

热失重分析(TGA):分别将本体 ABS 和 ABS 纳米管在 Meltelar-TGA822 进行测试,测试温度为 50~800℃,升温速率 5℃/min。

2 结果与讨论

2.1 溶液法制备的 ABS 纳米管

模板浸润法制备纳米管的过程中起主要作用的是毛细管作用力。多孔氧化铝模板的纳米孔具有较高的长径比(约 300),纳米孔的毛细作用力很强,当高分子溶液接触模板表面时,由于受到较大的毛细

管驱动力,迅速浸润模板孔内壁,当高分子层达到一定厚度时,会沿整个孔的内壁形成一层膜,形成聚合物纳米管。

图 1 显示溶液浸润 AAO 模板能够制备出结构优异的纳米管及其阵列结构。图 1(a)中纳米管管口清晰、管壁光滑整洁,管径为 250~300 nm。图 1(b)显示通过溶液浸润 AAO 模板,能够得到大面积的纳米管阵列结构,而且纳米管阵列整齐,管密度较高,这种大面积整齐阵列结构的纳米管为纳米管阵列在众多领域的应用提供了基础,例如可以在纳米管内部填充各种材料制备成同轴纳米电缆,这种同轴纳米电缆在微电子、器件微型化、痕量检测、传感器等方面都具有潜在的应用价值^[8]。

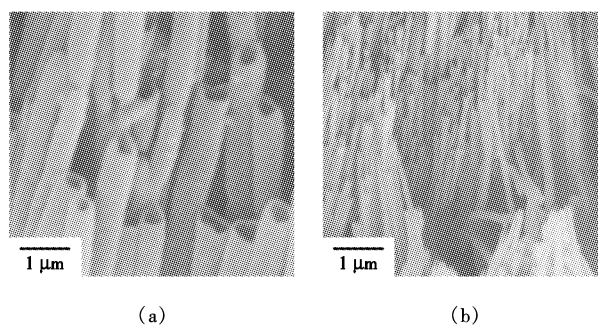


图 1 ABS 高分子(质量分数 5.0%)溶液浸润 AAO 模板制备的纳米管 SEM 照片

实验中制备的纳米管管径大于 AAO 模板的标称孔径(200 nm),这是因为所用的 AAO 模板的实际孔径跟标称孔径有所差异。图 2 是 AAO 模板的 SEM 图,可以看出大部分 AAO 模板的实际孔径在 250~300 nm,而且只有很少孔洞的形状是规则的正六边形,模板孔径不够均匀(200~300 nm)。这也从侧面印证了纳米管“复制”了孔洞的形貌。

(上接第 36 页)

- [4] Matsuyama H, Okafuji H, Maki T, *et al.* Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2003, 223:119-126.
- [5] Matsuyama H, Kim M, Lloyd D R. Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2002, 204:413-419.
- [6] Wang X L, Huang J, Chen X Z, *et al.* Graft polymerization of *N*-isopropylacrylamide into amicroporous polyethylene membrane by the plasma method: Technique and morphology[J]. *Desalination*, 2002, 146:337-343.
- [7] Tishchenko G, Rosova E, Elyashevich G K, *et al.* Porosity of icroporous

polyethylene membranes modified with polypyrrole and their diffusion permeability to low-molecular weight substances[J]. *Chem Eng J*, 2000, 79:211-217.

- [8] Greene G, Radhakrishna H, Tannenbaum R. Protein binding properties of surface-modified porous polyethylene membranes[J]. *Biomaterials*, 2005, 26:5972-5982.
- [9] Inderjeet K, Ghanshyam S, Chauhan B N, *et al.* Synthesis and characterization of grafted polyethylenes for use as membranes in water desalination[J]. *Desalination*, 1997, 110:129-142.
- [10] 陈小泉,刘焕彬.陶瓷基纳米二氧化钛膜的制备与性能研究[J]. *现代化工*, 2005, 25(3):34-36.
- [11] 周武艺,曹庆云,唐绍裘.提高纳米二氧化钛可见光光催化活性研究的进展[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(7):861-867. ■