

聚丙烯微孔膜的研究进展

臧亚南^{1,2} 丁恩勇¹

(1. 中国科学院广州化学研究所纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:介绍了由熔融纺丝-冷却拉伸法和热致相分离法制备聚丙烯微孔膜的原理和过程。对当前膜研究领域的热点即膜的亲水化改性研究进行了重点评述,包括暂时性改性和永久性改性。阐述了各种改性方法的特点,着重讨论了亲水化改性对膜性能如膜的微孔孔径、孔隙率、透水量等的影响,强调膜表面亲水性的提高可改善膜的耐生物污染性。指出聚丙烯微孔膜的应用领域和发展前景。

关键词:聚丙烯;微孔膜;亲水性

中图分类号:TQ028.8;TQ325.14

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)10-0019-04

Progress in polypropylene microporous membranes

ZANG Ya-nan^{1,2}, DING En-yong¹

(1. Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The principle and process of polypropylene microporous membranes formed by the melt-spinning/cold-stretching method and thermally induced phase separation method are reviewed. Hydrophilic modification techniques, including temporary modification and permanent modification ones, are mainly discussed. And the membrane properties, such as pore size, porosity and water flux etc., affected by the hydrophilic modification are emphasized. It is accepted that membranes having hydrophilic surface can minimize protein fouling. Compared with common membrane materials, the polypropylene microporous membranes exhibit an excellent performance and show a good future for use.

Key words: polypropylene; microporous membranes; hydrophilicity

微孔膜是具有无数互通微孔(孔径一般为 0.01~10 μm)的薄膜,其基材可为聚烯烃、聚醚砜、聚氨酯等。在上述基材中,聚丙烯具有高熔点、高耐热性等优异性能,且聚丙烯材料价格低廉,因而聚丙烯材料制成的微孔膜得到了广泛应用。目前制备聚丙烯微孔膜的方法主要有:熔融纺丝-冷却拉伸法和热致相分离法。这 2 种方法在制备微孔膜过程中均有优势,但目前限制其进一步广泛应用的难点是污染物在膜表面和膜孔内的吸附所造成通量的衰减及膜分离能力的降低^[1],尤其蛋白质吸附是引起膜通量衰减的主要原因,因此防止膜污染成为当今膜研究领域中的一个热点。目前有效的解决方法是研制具有更耐生物污染性的膜,研究表明提高膜表面的亲水性可改善膜的耐生物污染性。笔者就聚丙烯微孔膜的制备和亲水化改性研究做一介绍。

1 聚丙烯微孔膜的制备

1.1 熔融纺丝-冷却拉伸法

20 世纪 70 年代研究人员发现用半结晶高聚物作为膜材料采用熔融纺丝-冷却拉伸(MSCS)法制备多孔膜的工艺;进入 80 年代,拉伸致孔技术发展迅速;80 年代中期开始用深冷拉伸法制备聚烯烃中空纤维膜,用该法制备的膜孔径大而匀,孔隙率高,产品多用于血浆处理和血液充氧器等。我国聚烯烃微孔膜的研究起步较晚,所制备产品的性能与国外产品相比存在很大差距。目前,国内聚丙烯微孔膜的制备已经产业化,但自动化程度仍有待提高^[2]。

MSCS 法的成膜原理简单:聚丙烯熔体在高应力场下挤出结晶,形成具有垂直挤出方向且平行排列的片晶结构,经热处理使该结构进一步完善,再经拉伸,使片晶间形成微孔。制备过程中纺丝温度、纺丝速度、冷却速度、结晶度、取向度等都影响其孔径的

收稿日期:2004-03-22;修回日期:2004-06-22

作者简介:臧亚南(1977-),女,硕士;生;丁恩勇(1963-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事功能高分子材料及纳米纤维素的功能化研究,通讯联系人,020-85231035,dingey@mail.gic.ac.cn。

分布与结构,其关键在于形成具有高硬弹性的聚丙烯初牵引丝^[3]。一般认为,初纺中空纤维丝的弹性恢复率越高,其具有的垂直于挤出方向且平行排列的片晶结构越完善,孔隙率越高。

MSCS 法制备聚丙烯中空纤维微孔膜是在 200 ~ 250℃ 下熔纺聚丙烯,纺丝速度很高,在 130 ~ 150℃ 下热处理 30 min 以提高结晶完整性,在室温下拉伸形成微孔,再在 150℃ 下热处理定型 1 min 即得。膜的孔径大小及分布可根据不同的技术和工艺条件加以调整。典型的制备路线为:聚丙烯熔体纺丝—热处理—拉伸—热定型^[4]。

1.2 热致相分离法

20 世纪 80 年代初,美国 Akzona 公司^[5]公开的专利中指出许多热塑性、结晶性的高聚物,与某些高沸点的小分子化合物(稀释剂),在高温(一般高于结晶高聚物的熔点)下形成均相溶液,降低温度会发生固-液或液-液相分离,而后脱除稀释剂而形成聚合物微孔膜。这种由温度驱动相分离的方法称为热致相分离(TIPS)法。TIPS 法拓宽了膜材料的范围,开辟了相分离制备微孔膜的新途径。90 年代初,美国得克萨斯大学聚合物研究中心对 TIPS 法制备微孔膜作了系统研究。现在美国 Akzona 公司和 3M 公司已用此法工业化生产聚丙烯微孔膜。国内的一些科研单位如江西庆江化工厂膜研究所和中国科学院化学研究所等也进行了一些研究。聚丙烯/稀释剂二元体系在降温时可以发生固-液相分离或液-液相分离,其具体的成膜机理各种观点不尽相同,出现多种解释:如 Spinodal 分解机理^[6]、成核-生长机理^[7]以及平衡热力学与相平衡图^[8]。聚丙烯分子质量、稀释剂、成核剂、冷却速度等都影响聚丙烯微孔膜的结构^[6-9],改变其中的一个或几个条件,就能达到调节膜孔径和孔隙率的目的,有很好的重现性。

用热致相分离法制备聚丙烯微孔膜可分为以下 5 步^[7]:①聚丙烯-稀释剂均相溶液的制备。首先要选择一种高沸点、低分子质量的稀释剂,此稀释剂在室温下为液态或固态,升高温度时能与高聚物形成均相溶液。该均相液在开始涂膜时其温度必须小于稀释剂的沸点,且通常比聚丙烯的熔点或玻璃化温度高 25 ~ 100℃。②将上述溶液预制成所需的形状,如薄膜、块状、中空纤维等。③溶液在冷却过程中发生相分离并伴随着聚丙烯的固化。④一般可用溶剂萃取、减压等方法脱除稀释剂。⑤通常蒸发除去萃取剂,形成微孔结构。

1.3 两种制备方法的特点

MSCS 法在制备微孔膜过程中不包括任何相分离,致孔工艺简单,工艺路线合理,无污染,但孔径大小不易控制,且需专用设备,成本较高。用 TIPS 法制备微孔膜时,设备较简单,制成的膜孔径可通过调节各种条件来控制,孔的形态多样,制备过程可连续化,但制成的膜难以薄化,易折断,易形成表面“皮层”,膜内的孔易呈封闭或半封闭式,并存在浪费稀释剂的问题。

目前,国内用 MSCS 法制备的聚丙烯中空纤维膜已得到一定的应用^[10-11],但制造工艺自动化程度低。而目前在国内市场上尚未见到用 TIPS 制备的商品化的中空纤维聚合物膜出售^[8],因此有必要进一步进行研究。此外,复旦大学顾斌等^[12]把上述 2 种方法结合起来,给出了一种新的制备聚丙烯微孔中空纤维膜的方法即应力场下固-液相分离的方法,制成的膜有很好的透气性,减少了大孔的形成,不会出现“皮层”,取得了较好的效果。

2 亲水性聚丙烯微孔膜的研制

要制备具有耐污染性(尤其是耐生物污染性)的聚丙烯微孔膜,可对疏水性膜材料进行亲水化改性,也可用亲水性材料直接制膜。用此 2 种方法制得的膜可用于微滤、超滤、透析等方面,有广阔的市场前景。

2.1 亲水化改性

20 世纪 80 年代,随着聚烯烃微孔膜的研究、应用和开发,各国的科研人员提出了诸多亲水化改性方法,目前主要是在已有的聚丙烯微孔膜的表面进行亲水化改性,基本上可分为暂时性改性和永久性改性,具体方法可分为如下几种。

2.1.1 浸泡法和加压法

聚丙烯膜的微孔表面存在着表面张力,具有很强的吸附能力,若用两性物质处理新制的膜,则疏水基被吸附在微孔膜的表面上,而亲水基朝外,从而使膜表面具有亲水性。一般可采用浸泡法或加压法对聚丙烯微孔膜进行暂时性亲水化改性。

浸泡法^[13-15]在操作时,先按比例配好亲水化溶液,然后将组件垂直浸泡在溶液中,过一段时间后将其取出沥干。实验结果表明,一般情况下亲水化试剂的浓度越高,浸泡时间越长,则亲水化改性的效果越好。

加压法是把溶液箱、泵、组件连接好后,启动泵循环 10 ~ 90 s,排气放干组件中的亲水化液后取下

组件。从试验结果看,加压法十分快速、有效,黄征清^[13]用质量分数为75%的工业乙醇作为亲水化试剂,30 s就能达到长时间的浸泡效果。

2.1.2 表面辐照处理

利用一定强度的 γ 射线^[16]、紫外线^[17-18]、电子束^[19]等照射聚丙烯膜表面,可引起膜表面的氧化反应或交联反应,从而提高表面的润湿性。Shim等^[16]用 γ 射线照射聚丙烯膜表面后,使之与2-羟基-乙基-甲基丙烯酸发生共聚,以达到亲水化改性的目的。从试验结果来看,随着照射时间的延长,接枝率上升,水的接触角下降,膜表面亲水性提高。但随着接枝率的提高,膜的孔隙率会有所下降,当接枝率达到55.4%,微孔就会被阻塞。

2.1.3 表面臭氧处理

Wang等^[20]用 O_3 处理聚丙烯微孔膜表面后,加入一定量的 $FeCl_2 \cdot 2H_2O$,此时会在膜表面形成氧自由基,再加入2-羟基-乙基-甲基丙烯酸进行聚合。从实验结果来看,随着极性基团的引入,膜表面的润湿性提高,同时膜也具有一定的抗污染能力。但微孔会出现一定程度的阻塞,影响通量。

2.1.4 表面等离子处理

当采用非反应性气体(如氢气)等离子体时,理论上不参与表面反应,等离子体中的高能粒子轰击表面时传递能量,使材料表面产生大量自由基,经过一系列复杂过程在表面引入含氧官能团(如羧基、醛基等)^[21]。

当采用反应性气体等离子体时,它在气相中不发生聚合反应,但参与表面的化学反应,表面的化学组成也发生相应的变化。赵春田等^[22]用空气等离子体处理聚丙烯微孔膜时,在膜表面产生了羟基、氢键键合的氢过氧化物、羰基、 γ -内酯、羧酸等,使极性和亲水性都大大提高。研究表明,随处理时间的延长,改性效果就会提高。但处理后的微孔膜表面的极性和亲水性会随放置时间的延长有所减弱甚至丧失。

当进行等离子体接枝聚合时,等离子体在聚丙烯膜表面形成引发中心,再运用接枝的方法引入极性基团。用于接枝的包括丙烯酸、丙烯胺^[23]、 α -甲基丙烯酸^[24]、聚异丙基丙酰胺^[25]等。实验结果表明,经等离子体接枝处理的聚丙烯微孔膜的憎水表面有了一定的亲水性。

用等离子方法提高聚丙烯膜表面的亲水性时,设备投资大,操作复杂。随着等离子体处理时间的延长,可能引起高分子链的降解,造成膜表面的刻

蚀。接枝率的提高也会引起微孔膜尺寸收缩,通量下降。

2.1.5 表面接枝极性单体

在聚丙烯膜表面接枝极性单体,除了可用等离子体接枝以及辐射方法等进行接枝外,还可用化学方法在聚丙烯膜表面接枝极性单体。

在聚丙烯大分子上利用化学方法接枝马来酸酐,早在20世纪60年代就有研究,这种方法一般称为聚烯烃的官能化。用此方法可引入的极性物质包括马来酸酐、丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸酯等。Xu等^[26]用聚丙烯中空纤维微孔膜接枝丙烯酸。接枝后,接触角和吸水性测试均表明膜有很好的润湿能力。Garg等^[27]用聚丙烯微孔膜接枝丙烯酰胺时,先把聚丙烯膜与质量分数为10%的 $K_2S_2O_8$ 在80℃反应120 min后,就在膜表面形成羟基、羰基等,再与丙烯酰胺反应,从而完成接枝的全过程。丙烯酰胺接枝后的膜润湿性大大提高。若对接枝后的膜进行部分水解,即可引入一定量的羧基基团,从而进一步提高膜表面的亲水性,对接触角的测量也证明了这一点。

2.1.6 暂时性改性和永久性改性特点

暂时性改性包括浸泡法和加压法,主要是靠物理作用完成的,其操作十分简单易行,但通量会随着时间的延长而下降。这是由于水透过膜时,亲水性试剂被渐渐洗去的缘故。且脱离膜材料的亲水性试剂会污染精制水,使其品质降低。改性后的膜,干燥后就恢复其疏水性,其使用会受到一定的限制。

除此以外的永久性改性是用化学方法进行改性,操作较复杂,可在不同程度上提高膜表面的亲水性能,增强膜表面的抗生物污染能力。但制成的亲水性膜,通量均不大,都会在一定程度上出现微孔被阻塞的现象。由于以上各种化学改性方法均是在已有微孔膜基础上进行改性,难免会受到膜本身的一些因素的限制,因此有必要进一步研究如何在进行改性的同时保持较好的孔隙率,增大通量。

2.2 用含有亲水性材料直接制膜

鉴于上述方法存在一定的局限性,一项美国专利^[28]公开了一种制备亲水性聚丙烯微孔膜的新方法。在溶剂(如二甲苯等)中加入一定比例的聚丙烯、改性聚丙烯(即在聚丙烯中引入羟基、氨基、羧基等)^[29-30]和极性添加剂(如苯酚等)使之混合成为两相。聚丙烯为连续相,另一相包括极性添加剂并作为分散相,改性聚丙烯位于两相之间,其疏水性的一端在连续相中,亲水性的一端在分散相中。当分

散相被淋出后,形成有孔的结构,通过调节各组分的浓度及淋出条件可控制孔径大小及孔隙率。此方法简单易行,目前处在起步阶段,有待进一步完善。

3 结语

聚丙烯微孔膜由于其本身的优异性能如耐化学药剂、耐细菌侵蚀性、生物相容性、疏水性、透气性和良好的物理机械性能,加上价格优势,应用前景非常广阔。在制备过程中应进一步改进其加工工艺,加大研究力度,发展和完善我国的制膜技术。另外,要加强膜的亲水性研究,改善膜表面的亲水性能,提高耐污能力,延长使用寿命,建立方便易行的清洗方法,这些都是应用过程中亟待解决的问题。

参考文献

- [1] Li R H, Barbari T A. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 105(1-2): 71-78.
- [2] 陈颖. [J]. *膜科学与技术*, 2001, 21(1): 30-33.
- [3] Kim Jae-Jin, Jang Tae-Seok, Kwon Young-Don, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 93(3): 209-215.
- [4] 胡继文, 林列. [J]. *广州化学*, 2001, 26(2): 61-64.
- [5] Akzona Incorporated. Method for making microporous products [P]. US 4247498, 1981-01-27.
- [6] 张翠兰, 王志, 李凭力, 等. [J]. *膜科学与技术*, 2000, 20(6): 36-41, 54.
- [7] 孙卫明, 杜慧芳, 侯惠奇. [J]. *功能高分子学报*, 1996, 9(3): 453-459.
- [8] 侯文贵, 李凭力, 张翠兰, 等. [J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(2): 27-31.
- [9] Matsuyama H, Maki T, Teramoto M, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 204(1-2): 323-328.
- [10] 王生春, 温建志, 王海, 等. [J]. *膜科学与技术*, 1998, 18(2): 28-32.
- [11] 于伯杉, 王国莲. [J]. *盐湖研究*, 1994, 2(4): 35-40.
- [12] 顾斌, 曹毅, 杜国强, 等. [J]. *功能高分子学报*, 1999, 12(3): 281-284.
- [13] 黄征青. [J]. *膜科学与技术*, 2000, 20(6): 33-35.
- [14] 孙卫明, 潘循哲, 侯惠奇. [J]. *膜科学与技术*, 1996, 16(3): 58-61.
- [15] Henryka Molisak-Tolwinska, Wencel Anna, Figaszewski Zbigniew, et al. [J]. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 1998, 35(5): 857-865.
- [16] Shim Jin Kie, Na Hee Seok, Lee Young Moo, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 190(2): 215-226.
- [17] Nyström M, Järvinen P. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1987, 60(2-3): 275-296.
- [18] Liang Liang, Feng Xiangdong, Peurrung Loni, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 162(1-2): 235-246.
- [19] Romero M-A, Domard A, Petit D. [J]. *Polymer*, 1993, 34(14): 3004-3009.
- [20] Wang Young, Kim Jae-Hong, Choo Kwang-Ho, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 169(2): 269-276.
- [21] Oehr C, Müller M, Elkin B, et al. [J]. *Surface and Coating Technology*, 1999, 116-119: 25-35.
- [22] 赵春田, 祝巍, 张贤, 等. [J]. *功能高分子学报*, 1996, 9(3): 337-344.
- [23] Bae B, Chun B H, Kim D. [J]. *Polymer*, 2001, 42(18): 7879-7885.
- [24] 梁素珍, 徐电, 许劲. [J]. *真空科学与技术*, 1995, 15(3): 211-214.
- [25] Liang Liang, Shi Mingkung, Viswanathan V V, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 177(1-2): 97-108.
- [26] Xu Zhikang, Wang Jianli, Shen Liqiang, et al. [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 196(2): 221-229.
- [27] Garg D H, Lenk W, Berwald S, et al. [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 60(12): 2087-2104.
- [28] The Penn State Research Foundation. Method for preparing hydrophilic polypropylene membrane [P]. US 5976434, 1999-11-02.
- [29] Chung T C, Rhubright D. [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(4): 970-972.
- [30] Chung T C, Rhubright D. [J]. *Macromolecules*, 1993, 26(12): 3019-3025. ■

《国家科技成果项目精选》(2003 版)光盘征订

《国家科技成果项目精选》(2003 版)光盘是独家从科技部建设的“国家科技成果库”中精选出的近 2 年来研制完成的 1 万项实用技术项目制作而成。“国家科技成果库”中所有项目均通过了全国省、直辖市和国务院部门科技成果管理机构组织的专家验收、鉴定,并进行正式登记,项目研制单位囊括了全国主要的科研院所、大专院校和强势科研企业。

该光盘的技术项目分为 3 大类型:①近 2 年国家科技成果重点推广计划项目精选 1 600 项;②近 2 年国家科技成果公报项目精选 3600 多项;③“国家科技成果库”中最新成果精选 5800 项。光盘收录的项目均具有详细的联系方式,并具有完备的查询系统,能满足灵活的模糊查询、组合查询,同时具有打印模块,能将查询结果打印。

该光盘定价 280 元(含邮寄费),您可来函来电索要订单,电话:010-64444090/4095 转 839, 837 ~ 842, 电子信箱:husm@cheminfo.gov.cn, 传真:010-64437104, 联系人:胡世明。