

膜亲水性测试方法的研究进展

于 慧, 宋 杰, 李 强, 张 梦, 吴非洋, 潘献辉

(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要:亲水性是评价膜性能的一项重要指标,接触角法是目前应用最广、认可度最高的评价膜亲水性的方法,目前膜行业没有亲水性测试的相关标准。通过对国内外相关标准的整理分析以及相关的实验经验,分析了影响接触角测试结果的测试条件,并提出影响亲水性测试的主要因素,以及建立相关标准的迫切性。

关键词:亲水性;接触角;标准

中图分类号:065

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0176-04

Advance in determination methods of the membrane hydrophilicity

YU Hui, SONG Jie, LI Qiang, ZHANG Meng, WU Fei-yang, PAN Xian-hui

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, Tianjin 300192, China)

Abstract: The hydrophilicity is an important index to evaluate the membrane performance. Contact angle method as a commonly used and acceptable approach is widely applied to determine the hydrophilicity of the membrane. However, the corresponding standards for hydrophilicity measurement is still absent in membrane field. Based on the analysis of the related standards at home and abroad and the experimental experience, the operation conditions affecting the contact angle determination results is discussed. The main influencing factors for hydrophilicity measurement and the urgency of the establishment of the related standards are also proposed.

Key words: hydrophilicity; contact angle; standards

膜技术被公认为是 20 世纪到 21 世纪中期最有发展前景的水处理技术之一^[1]。膜技术作为一种新型的分离技术,具有节能、无相变、设备简单、操作方便等特点,因此在水处理中得到了广泛应用,并显示出广阔的发展前景^[1-3]。

膜材料是膜分离技术的核心,成膜性、热稳定性、化学稳定性、耐酸碱性、耐微生物侵蚀、抗氧化性和亲水性等都是评价膜材料的主要性能指标。其中,亲水性是目前备受关注的一项指标。

1 膜的亲水性与膜材料及性能之间的关系

根据《化工词典》的释义和定义,亲水性是物质的一种内在性质,是由物质分子结构中对水具有大的亲和力的极性基团所赋予的,其外在表现是物体表面对水的铺展能力—即湿润性^[4]。目前常用的膜材料主要有聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、醋酸纤维素(CA)、聚砜(ps)、聚醚砜(PES)和聚氯乙烯(PVC)等。由于这些材料的化学组成具有疏水性,在实际应用中,疏水膜表面无氢键作用。疏水性会导致 2 个问题:一是膜分离过程中需要较大的驱动力;二是比较容易产生吸附污染。

疏水性物质如蛋白质、胶体粒子等可能会将膜孔堵塞,引起膜污染,使膜的性能降低、寿命缩短,从而制约膜在水相分离体系中的应用。所以对分离膜进行亲水化改性具有重要的实际意义^[1]。由于膜材料的亲、疏水性和膜的使用性能,特别是膜的透水能力(水通量)、耐污染性能等密切相关,人们不断采用共混、表面接枝和界面聚合等方法对现有膜材料进行亲水化改性。

2 膜亲水性测试的主要方法

目前表征膜材料亲水性变化的分析手段主要有红外光谱技术、膜污染指数测量和水静态接触角(以下简称水接触角)测量等^[4]。其中接触角测量由于仪器相对比较简单,数据又很直观而得到普遍采用,是目前应用最广、认可度最高的一种测量手段。接触角(Contact angle)是液滴接触被测样品表面时,固、液、气三相交点的气、液接触面的切线与被测样品表面形成的夹角^[5]。接触角不仅与测试材料有关,还与测试的环境条件、接触时间、样品的平整度、测试仪器都有一定的关系。虽然接触角是评价膜材料亲水性的一种比较便捷且操作性较强的评

价手段,但在膜材料领域仍没有一个统一的标准去规范该指标的测试,在标准方面仍是空白。

3 亲水性测试相关标准

针对膜材料亲水性测试标准空白这一现状,笔者查阅了国内外的相关文献和标准,对膜材料以及相关材料的亲水性测试方法进行分析和探讨。经查阅相关的标准,与膜材料亲水性测试相关的标准有:中华人民共和国烟草行业标准 YC/T 424—2011《烟用纸张表面润湿性能的测定 接触角法》;中华人民共和国国家标准 GB/T 24368—2009《玻璃表面疏水污染物检测 接触角测量法》;BS EN 15802:2009《Conservation of cultural property—Test methods—Determination of static contact angle》;ISO15989:2004《Plastic—Film and sheeting—Measurement of water-contact angle of corona-treated films》;T558om-10《Surface wettability and adsorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester》。上述标准都是与材料亲水性测试相关的标准,对测试方法应用的范围、相关术语、原理、测试步骤、相关设备、引用的文件、影响因素、注意事项、报告应出具的数据、相关附录等作了明确的阐述。

3.1 国内标准

YC/T 424—2011《烟用纸张表面润湿性能的测定 接触角法》和 GB/T 24368—2009《玻璃表面疏水污染物检测 接触角测量法》为国内的相关标准,烟草行业标准对接触角、接触时间、液滴体积都有明确的定义,标准中也对设备和测试步骤作了详细的说明,此外还对样品的制备提出了明确的要求,明确地提出了测试区域应该是没有水印、无污迹、无褶皱和其他缺陷的区域,并且在测试过程中不应碰触测试区域,对测试区域的详细说明也就明确提出了这些都

对测试的亲水性有较大的影响^[5]。与烟草标准类似,GB/T 24368—2009 对相关术语和定义、测试步骤、测试仪器作了详细的说明,此外还明确了被测表面的亲水物质和试验用水的亲水物质、多孔表面的粗糙度和孔隙情况都对其有很大的影响,在测试的试剂材料中对测试用水也提出了明确的要求,标准中要求测试用水必须符合 GB/T 6682 的二级水,或通过 3 g/L 的高锰酸钾水溶液得到的蒸馏水,该标准还对实验室间的偏差提出了明确的要求,最大偏差大约为 $\pm 10^\circ$,实验室内部应低于该值^[6]。

3.2 国外相关标准

英国标准 BS EN 15802:2009《Conservation of cultural property—Test methods—Determination of static contact angle》、国际标准化组织 ISO15989:2004《Plastic—Film and sheeting—Measurement of water-contact angle of corona-treated films》、美国国家标准学会 T558om-10《Surface wettability and adsorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester》都是国外相关领域的亲水性测试标准,均对亲水性测试方法作了详细的阐述。

英国的 BS EN 15802:2009《Conservation of cultural property—Test methods—Determination of static contact angle》标准对亲水性测试的范围、规范和术语、原理、测试仪器、试样的制备、试样的数量和尺寸、测试步骤、表达结果、静态接触角的计算、测试报告等都作了详细的说明,该标准对样品的预处理提出了明确的要求^[7]。标准要求预处理①测试样品表面要平整,如果不平整需调整装置至可以测试的模式来进行不平整测试面的测试;②测试要选取至少 3 个标本;③样品用去离子水或纯水浸泡处理 30 min(如果材料对水敏感的,可以不用水处理),抛光和冲洗过的样品不能用手接触;④样品应在

(上接第 175 页)

- [3] 林媛翎. 非均相反应性蒸馏系统应用于环己醇制程之设计与控制[D]. 台北:国立台湾大学,2010.
- [4] Yu C H, Yao X H, Huang K J, et al. A reactive distillation column with double reactive sections for the separations of two-stage consecutive reversible reactions[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2014, 79: 56–68.
- [5] 朱二静. 乙二醇与乙酸酯化反应的双反应段反应精馏塔的设计与控制[D]. 北京:北京化工大学,2014.
- [6] Parkinson G. Polysilicon business shines brightly[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, 104(8): 8–11.
- [7] Coleman L M. Process for the production of ultrahigh purity Silane with

recycle from separation columns; US, 4340574[P]. 1982-07-20.

- [8] Breneman W C. high purity silane and silicon production; US, 4676967[P]. 1987-06-30.
- [9] Huang X, Ding W J, Yan J M, et al. Reactive distillation column for disproportionation of trichlorosilane to silane: Reducing refrigeration load with intermediate condensers[J]. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2013, 52(18): 6211–6220.
- [10] Bernstein S C. Mechanism of interaction between tertiary amines and trichlorosilane[J]. *Am Chem Soc*, 1970, 92: 699.
- [11] Li K Y. Redistribution reaction of trichlorosilane in a Fixed-bed reactor[J]. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 1988, 27(9): 1600. ■

(60 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 的条件下干燥直至恒重, 储存于干燥器中直至测试(恒重的标准是在 24 h 的间隔下 2 次称重测量的误差不大于 0.1%)。该标准对测试样品的预处理提出了明确的要求, 这一点在国内的标准中都未说明, 该标准对样品预处理的要求也说明了待测样品表面附着的物理和化学的东西会影响到样品的亲水性测试。该标准对测试所用仪器的型号、微量注射器的类型、测试标准偏差等数据都有详细记录。

国际标准化组织 ISO15989:2004《Plastic—Film and sheeting—Measurement of water—contact angle of corona-treated films》中明确提出该标准的适用范围为几乎任何高分子膜(如果膜材料的表面和水有化学亲和力, 那么这个标准不适用), 该限定说明亲水性测试不适合能与水发生化学反应的测试材料。同时对测试过程中的注意事项也有明确的说明, 该标准明确提出要保证测试样品的功能层在上, 并且测试过程中不应触摸该样品的测试区域, 一般在样品的中间位置进行, 测试次数为 10 次。该标准明确提出了对测试环境的要求, 在进行对比实验时, 环境条件要求为(23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为(50 ± 5)%。如果有异议, 应该将温度控制在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$, 湿度控制在 ± 2 , 如果可行, 可以在相同条件下测试。该标准在测试步骤中明确提出要保证样品放置平整没有扭曲, 测试时间为(60 ± 10)s, 测试应调整样品下一液滴应在没有滴过和触摸过的区域, 测试应重复 10 次。该标准对测试中应注意的问题、测试环境和测试次数都提出了明确的要求, 将测试限定于一个相对变化较小的环境条件内, 有利于保证测试结果的准确和真实性。

美国 T558om-10《Surface wettability and adsorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester》对测试的液体没有明确的要求, 只规定了样品应裁剪成仪器可以操作的大小, 如果测试的纸为吸附剂, 选择水溶液作为测试试剂。该标准对接触角、液滴直径、液滴高度、液滴运动时间、接触时间都做了明确的定义。标准中提出要确定一个特定的液滴体积滴到测试样品表面, 接触角的图片应该是一个特定时间的图片。液滴和底衬的接触角在不同的时间点, 接触角的变化率是时间、液滴高度和直径的方程。该标准对于不同亲水性的材料给了不同的测试方法, 即程序 A 和程序 B, 一个标准大小的水滴在滴定系统的间断形成。然后将这个水滴慢慢手动降至样品表面直至接触液体和样品表面。如果液

滴接触测试表面立即铺展则采用方法 A, 如果液滴在与界面接触的时候仍依附在尖端, 则选用方法 B。在方法 A 中, 是一个很短的过程, 当水滴从滴定系统中释放出与测试样品接触就立刻铺展, 因此方法 A 就是第 1 选择。方法 B 给出了水的接触角大于 100° 的测试条件, 方法 B 应用于水滴与测试样品接触不立刻铺展的情况。如果用的是其他液体而不是水, 则根据液体和特定的测试样品上的接触角去确定特定的测试方法。该标准对于不同的材料液体给了不同的测试方法, 而不是规定一个固定的方法, 使测试更宽泛。在实验室内一个单独样品的测试结果要取 10 次测试的平均值, 重现性是 3 个样品测试结果的变化, 再现性是实验室之间测试结果之间的变化。

该标准对实验的精度和偏差也作了明确的说明, 标准中规定了实验室内部的重现性应不超过 6%, 实验室间的再现性应不超过 13%。该标准对测试时间的选择做了特殊的说明, 标准规定, 测试应选取 3 个时间点 0.1、1.0、2.0 或者是 0.1、1.0、10 三个点, 该标准对测试时间点的选择也比较灵活, 可根据不同材料的特点进行选择。

4 亲水性测试应注意的问题

根据国内外标准以及亲水性测试中所发现的问题以及在实验中得到的测试数据及经验, 影响亲水性测试的因素主要为以下几个方面。

4.1 样品制备

样品制备是亲水性测试过程中比较重要的一步, 大多数标准都提出了相应的要求。测试样品应无水印、无污迹、无褶皱并保持平整, 没有扭曲和其他缺陷, 并在测试过程中保证不被灰尘、杂物等污染被测样品表面。如果进行预处理, 要保证预处理对膜的其他性能没有明显的影响且不与膜反应, 对处理的样品要保证整个测试过程不碰触样品。

4.2 测试条件

相关标准对测试用水、实验环境都有相应的说明。实验用水一般选用去离子水或蒸馏水, 有些标准对环境条件进行了明确要求, 因为亲水性也受环境条件的影响, 温度高会加快水滴的蒸发或使水滴不稳定, 湿度的高低也影响亲水性测试的稳定性, 所以对测试环境条件进行明确规定是很有必要的。如果进行实验室间数据的对比, 在一个相对确定的实验环境下应能保证测试结果的稳定性并具有一定的可比性。

4.3 选取数据时间点及测试次数

用接触角法进行亲水性测试,接触角是最直观的评判数据,该数据选取的时间点和测试的次数是影响接触角值的重要影响因素,尤其是亲水膜的接触角会随时间变化而变化,并不是个稳定的过程,所以不同的时间点数据会有差异。多数标准对测试时间的选取并没有明确的说明,ISO 15989:2004 规定,在 (60 ± 10) s 的时间范围内进行测试,该标准选取的是一个小的时间范围。T558om-10 标准则规定,选取3个时间点0.1、1.0、2.0或0.1、1.0、10作为接触角的测定值,选取3个数据点更能体现接触角的变化过程,所测得的数据是一个综合的数据,该标准对测试时间点的选择也比较灵活,可根据不同材料的特点进行选择。由于材料亲水性的不同,可能选取时间点的不同,对测试结果也有较大的影响。取几个时间点做一个动态平均也是评价亲水性的一个很好的方法。

测试次数也是影响测试结果的一个很重要的因素,测试次数的限定可以减少随机误差,可以使数据的可信度更高。ISO15989:2004《Plastic—Film and sheeting—Measurement of water - contact angle of corona-treated films》中提出测试应重复10次。美国 T558om-10《Surface wettability and adsorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester》标准提出,在实验室内部1个单独样品的测试结果应该是10次测试的平均值,重现性是3个样品测试结果的变化,再现性是实验室之间测试结果之间的变化。

4.4 数据取舍

接触角的测试会受到很多因素的影响,测试次数和数据的取舍都会影响到最终的接触角值。GB/T24368—2009《玻璃表面疏水污染物检测 接触角测量法》中还对实验室间的偏差提出了明确的要求,最大偏差大约为 $\pm 10^\circ$,实验室内部应低于该值。美国 T558om-10《Surface wettability and adsorbency of

sheeted materials using an automated contact angle tester》标准中对实验的精度和偏差也作了明确的说明,标准规定了实验室内部的重现性应不超过6%,实验室间的再现性应不超过13%。对于偏差和精度的限定有利于异常数据的处理,使最终的测试数据更准确。

5 亲水性测试发展方向

亲水性的测试引起了越来越多的关注,成为目前评价膜亲水性的一个很重要的指标,但目前所采用的方法都是根据各单位测试材料自行规定测试条件和测试方法,并没有对测试过程中的一些影响因素作明确的说明和限定,没有用统一规范的方法进行测试,因此测试数据没有可比性。国内膜行业的亲水性测试标准仍是空白,因此建立一个标准的亲水性测试方法迫在眉睫,应对亲水性测试的整个过程作比较明确且科学合理的规定,膜亲水性测试方法的建立有利于完善标准体系,促进膜行业的发展。

参考文献

- [1] 王文娟. 分离膜亲水性技术专利申请状况与发展[J]. 广东化工, 2014, 41(4): 5-56.
- [2] Villboth K G. Groundwater assessment and management: Implications and opportunities of globalization[J]. Hydrogeology Journal, 2006, 14(3): 330-339.
- [3] 王晓莲, 彭永臻, 王宝贞. PAC-UF 组合系统对水中污染物去除研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, 37(12): 1739-1742.
- [4] 祝振鑫. 膜材料的亲水性、膜表面对水的湿润性和水接触角的关系[J]. 膜科学与技术, 2014, 34-2(4): 1-4.
- [5] YC/T 424—2011. 烟用纸表面润湿性能的测定 接触角法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [6] GB/T 24368—2009. 玻璃表面疏水污染物检测 接触角测量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [7] BS EN 15802:2009. Conservation of cultural property—Test methods—Determination of static contact angle[S]. British: BSI, 2009. ■

拜耳创新聚氨酯技术打造环保水性木器涂料

2015年5月27日,拜耳材料科技在“第九届中国国际水性木器涂料发展研讨会暨环境友好型木器涂料及涂装应用论坛”上,介绍了其在高性能环保木器漆技术领域的最新进展,并倡导业界同仁携手打造节能环保的木器涂料产品,共同推动高性能木器涂料在中国的广泛应用。

就水性家具涂料而言,家具和木门企业提出的主要性能要求包括:快干、低气味、低VOC、附着力好、易施工、低成本、

装饰性、耐水性、耐久性、耐磨性、耐刮擦、高机械强度、耐化学品性等。基于这些挑战和要求,拜耳材料科技开发了全系列材料和技术解决方案,包括单组分水性聚氨酯分散体,双组分羟基树脂及搭配的水性异氰酸酯固化剂和水性紫外光固化聚氨酯分散体。如 Bayhydrol® 和 Bayhydur® 等。这些产品已广泛应用于水性家具及地板漆、水性工业木器漆、水性封闭底漆以及哑光和亮光清漆的生产。(薛勃丽)