

疏水性有机膜的亲水改性及应用研究进展

万安然, 黄肖容*

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 简要介绍了几种常见的疏水性有机膜, 综述了疏水性有机膜亲水改性方法及改性膜在工业领域中的应用, 并对改性膜的发展趋势进行了展望。

关键词: 疏水性; 有机膜; 改性膜; 相转化法

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0023-04

Research progress in hydrophilic modification of hydrophobic organic membrane and their applications

WAN An-ran, HUANG Xiao-rong*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Several common hydrophobic organic membranes are briefly introduced. The hydrophilic modification methods for hydrophobic organic membrane and the applications of these modified membranes in industrial fields are reviewed. The development trends of these modified membranes are proposed as well.

Key words: hydrophobicity; organic membrane; modified membrane; phase inversion method

由于目前水资源紧张和水污染加剧, 污水的有效处理与回收利用成为一种必然趋势, 膜分离因节能、高效、无二次污染、分离效率高等优点而应用在水处理领域。当前已用于工业化生产的高分子膜材料(如聚丙烯、聚偏氟乙烯等)具有较好的化学稳定性和热稳定性, 由其制备的膜已被广泛应用于工业、农业、环保等许多领域, 对于节约能源、净化环境等做出了突出贡献^[1]。然而在膜分离过程中, 由这些材料所制成的聚合物膜容易吸附原料液中的有机物质, 从而导致膜污染的产生^[2], 长时间运行后膜通量和分离性能均下降, 需要对膜进行清洗, 这样不但增加了运行成本, 而且降低了膜的使用寿命^[3], 因此, 由于其疏水的膜表面而限制了其应用。另一方面, 亲水性有机材料(如聚乙烯醇、醋酸纤维素等)虽然具有高的通量和好的抗污染性, 但因热稳定性及耐化学腐蚀性较差^[4], 在使用上也受到了限制。因此, 分离膜的选择要综合考虑膜的这2种性质, 既要满足强度要求, 又要满足膜的选择分离特性, 防止膜表面污染。为了制得兼有这2种优异性能的分膜, 对疏水性材料的亲水改性就成为当前膜研究领域的热点。

1 常见的疏水性有机膜

常用的疏水性膜材料有聚烯烃、含氟聚合物等, 其中, 聚烯烃类材料中, 用于制膜的主要有聚乙烯稀

(PE)和聚丙烯。聚乙烯、聚丙烯是一类价格便宜、具有较好化学稳定性和热稳定性的聚合物材料, 由其制备的聚烯烃多孔膜已被广泛应用于许多领域, 如工业、农业、医药等, 对于节约能源、保护环境等做出了重要贡献。但该类膜的膜表面亲水性差, 限制了它们的应用, 而且聚乙烯、聚丙烯只能采用熔融拉伸或者热致相转化法制膜^[5], 这2种方法的制膜过程相当复杂, 制膜的成本也较高。所制得的膜孔隙率比较低, 且它们对称的孔结构使其传质阻力也很高。因此, 聚乙烯、聚丙烯不适合用在污水处理领域。含氟聚合物材料中, 用于制膜的主要有聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVDF)。PTFE具有许多独特的优良性能, 如化学稳定性好、电绝缘性好、非黏附性、不燃性和良好的润滑性, 从而使其成为其他物质无法替代的防腐和摩擦材料, 目前已被广泛应用于航空航天、石油化工、轻纺等工业部门, 并逐渐应用到人们的日常生活中, 但PTFE也存在缺陷, 如机械性能较差、线膨胀系数较大、耐蠕变性差、特别是抗磨损性差和与其他材料的黏接性差等, 这些缺陷在一定程度上限制了其广泛应用。另外, 由于PTFE具有高度的结晶性, 从而使PTFE的加工也比较困难, 只能采用拉伸法制膜, 由于该法对制膜工艺要求高, 导致其价格非常昂贵, 而且其所制膜表面的亲水性也差, 这也制约了它的应用。与PTFE相比, PVDF由于具有良好的耐热性、化学稳定性以及易

收稿日期: 2015-01-16

作者简介: 万安然(1992-), 女, 硕士生; 黄肖容(1966-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为饮用水的深度净化及新型净水材料制备及应用, 通讯联系人, cerhuang@scut.edu.cn。

成膜性等特点而受到青睐,被广泛地应用于膜分离领域^[6]。其超滤和微滤膜已经应用于食品和水处理等领域。但是,由于 PVDF 的结晶度较高,通常将其与六氟丙烯(HFP)共聚来降低聚合物的结晶度,共聚物的熔点也随之降低,而且耐溶剂性能好,制备的聚合物膜的柔软性增加,而且可以采用制膜工艺比较简单的非溶剂致相转化法,降低了生产成本。除此之外,改性后的 PVDF-HFP 也有 PVDF 优异的耐热性、高的机械强度、优良的电化学性能、耐腐蚀好等优点。但是,由于 PVDF-HFP 膜表面能低,从而使其膜表面亲水性差,在应用于含油脂类污染物分离过程中,容易产生污染物吸附,造成膜污染。因此,为了增强 PVDF-HFP 膜的通量和抗污染性能,而对 PVDF-HFP 膜进行亲水改性,成为人们研究的主要方向。

2 疏水性有机膜的亲水改性方法

2.1 表面改性

2.1.1 表面涂覆

亲水性聚合物溶液在膜表面涂层可提高膜表面的抗污染性,而亲水性聚合物溶液透过膜孔则可以改性内孔表面。Xi 等^[7]通过浸涂 3,4-二羟苯丙氨酸(DOPA)和盐酸多巴胺对 PE、PTFE 和 PVDF 膜进行表面亲水改性,DOPA 和多巴胺在温和水环境中自聚交联黏附到膜表面上,自聚交联的形成归因于邻苯二酚(DOPA)和儿茶酚胺类(CATs)的 *o*-醌形式间的反向歧化反应。由于聚多巴胺层黏附在多孔表面上,膜孔尺寸相应变小,孔数量变少,水透过性下降,但由于膜表面亲水性增强,协同作用使水通量不变甚至增加,而对蛋白质的截留率提高^[8]。在 60℃ 水中清洗该改性膜 36 d,涂层具有良好的稳定性。Bryan D 等人合成聚乙二醇二缩水甘油醚与壳聚糖交联产物,用于聚砜超滤膜的涂覆,涂覆后的膜水通量值高于未涂覆聚砜超滤膜的 5 倍以上,表面亲水性能提高^[9]。

2.1.2 表面接枝改性

表面接枝改性包括低温等离子体表面接枝改性、紫外光引发表面接枝改性及高能辐照接枝改性等。

等离子体引发表面接枝改性是指特定单体在等离子体产生的活性物质引发下,在被处理过的预改性材料表面进行接枝聚合,把亲水性物质引入到材料表面,使有机膜表面的亲水性得到改善。其中,等离子体是由大量正负带电粒子和中性粒子组成的,

是物质在高温或特定条件下除固态、液态、气态外,物质的第四种状态。Saxena 等^[10]用氩气-氧气等离子体处理聚醚砜膜以提高膜亲水性,使得溶质粒子在过滤过程中有更少的沉积,并提高水通量。用改性膜(60% O₂, 10 min)过滤质量分数为 3% 的聚乙二醇(PEG)(20 000 MW)溶液,在 827 kPa 显示水通量增加了 28.6%;过滤质量分数为 5% 的 PEG(20 000 MW)溶液时,水通量增加了 26.9%。

高能辐照接枝改性是利用高能射线的辐射(如 γ 射线、电子束、紫外线等)使材料表面产生自由基,再通过聚合反应,把自由基接枝到膜表面得到亲水基团。辐射引发聚合物接枝是高分子材料改性的重要方法之一。Yoon 等^[11]将 PTFE 膜置于高氯酸银或硝酸银的三氯甲烷/四氢呋喃溶液中,然后在空气中、室温的条件下进行电子束辐射,从而将银负载在 PTFE 膜表面。结果发现,辐照强度和辐射时间对所负载银颗粒的形貌及大小有明显影响,同时负载银后的 PTFE 膜的抑菌性能得到明显改善。

其优点是可在常温下反应,后处理过程简单,不会造成环境污染等。但表面接枝亲水性物质进行表面亲水化改性的方法过程复杂、价格昂贵、效率低下、对膜造成较大的损伤,同时接枝的亲水性聚合物容易将膜孔堵塞,使水通量下降。因而,通过表面接枝聚合制备亲水性聚合物膜的技术很少应用在工业上。

2.1.3 表面活性剂改性

使用“双亲”性表面活性剂,把疏水性和亲水性的有机物质连接起来,并且使亲水基露在材料表面,显示亲水性,叫做表面活性剂改性。选择合适的表面活性剂是该改性技术的关键,其选择依据是疏水性有机高分子的性质和污染介质的性质。表面活性剂吸附在膜表面会使膜表面形成一层亲水层,该亲水层会阻挡对蛋白质的吸附。表面亲水性的提高会提高膜的水通量,降低膜分离过程中对蛋白质等有机物质的吸附。国外在 20 世纪 70 年代开始研究表面活性剂对超滤膜的影响,当时主要研究内容是电荷的影响。Morel 等对醋酸纤维素(CA)膜表面进行离子型表面活性剂改性,改性后的膜可在低于临界胶束浓度下分离有机物和盐离子^[12]。

疏水性有机物膜的表面活性剂改性具有操作方法简单、改性效果好等优点,但由于只是通过物理作用吸附表面活性剂,导致表面活性剂受流体流动冲刷容易脱落,亲水性逐渐下降,因而改性膜的稳定性差。

2.2 共混改性

共混法是除主原料外,再加入高分子质量的第二组分进行共混铸膜,是工业上改性聚合物膜性能最常用的方法。在共混改性中,所选用的亲水性物质与疏水性物质的相容性非常关键,决定着膜结构和分离性能的好坏。因此,根据聚合物共混相容性的理论分析,可以选择合适的亲水性组分与聚烯烃、氟聚化合物等疏水性物质进行液相共混制得共混膜,使共混膜既具备疏水性材料的优良性质,又具备亲水性组分的亲水特性,从而得到性能优异的膜。按与之共混物质的性质分类,共混改性包括与有机物共混改性和与无机物共混改性2种。

2.2.1 与有机物共混改性

目前主要研究的聚合物共混体系是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与PVDF的共混^[13-17]。研究表明,PVDF和PMMA共混体系是完全相容体系,亲水性的PMMA在共混聚合物凝胶成膜过程中富集在改性膜的表面,使改性膜的亲水性和通量得到很大的改善,进而提高了其抗污染能力。Mu等^[18]采用了CA作为亲水性添加剂与PVDF共混湿法相转化成膜。研究结果同样表明,CA的加入使膜的水接触角减小,吸附蛋白质量下降,即抗污染性能提高。进一步采用光电子能谱(XPS)研究了CA改善PVDF膜亲水性能的原因,结果发现,CA会在PVDF膜表面富集,即膜表面的CA百分含量较高。这是由于CA是亲水性物质,因而在湿法相分离过程中,CA会与凝固浴中的水形成氢键,从而使CA部分暴露在外面以降低与水的界面自由能。同时,由于CA与PVDF之间作用力的存在,可以防止膜母体中的两相分离。

2.2.2 与无机物共混改性

疏水性有机物与无机亲水氧化物(如二氧化钛、二氧化硅等)共混制膜不仅能改善其分离性能,而且铸膜液中无机纳米颗粒的加入可以提高有机膜的强度,增加膜的断裂伸长率。Alsahy等^[19]用纳米ZnO作为添加剂与聚醚砜共混成膜,发现随着纳米ZnO组分增加,膜的接触角减小,热分解温度升高,孔径减小,腐殖酸的去除率增加,当ZnO的质量分数为1.25%时,膜拥有最高的纯水通量和腐殖酸溶液过滤通量。

3 改性膜的应用

3.1 在处理含油污水中的应用

膜污染是阻碍膜技术发展的主要原因之一,提

高膜表面的亲水性可以有效地减小膜污染。目前,含油污水的膜处理技术要解决的问题就是膜污染问题,亲水性的超滤膜对于含油污水具有较强的抗污染性,因此在处理含油污水时首先选亲水性超滤膜,而亲水性超滤膜(如醋酸纤维素膜)虽然具有高的水通量和好的抗污染性,但在强碱和高温下发生降解。然而疏水材料具有良好的热稳定性及耐化学腐蚀性,因而人们对疏水性有机膜进行亲水改性,采用该改性膜对含油污水进行处理。Lu等^[20]通过相转化法在环氧树脂多孔管上制备了纳米管状 Al_2O_3 -PVDF复合超滤膜。在0.1 MPa、30℃条件下,用该复合膜对质量浓度为15.5 mg/L的原油进行超滤实验,滤出液中油的质量含量低于1 mg/L,悬浮固体的质量含量在1 mg/L以下,并且保留的化学需氧量和总有机碳量分别在90%和98%以上。为进一步研究改性膜的抗污染性能,同时还制备了不含 Al_2O_3 纳米颗粒的管状PVDF膜来进行污染分析对比实验,发现改性膜对污染物的吸附量比没有改性的PVDF膜降低了21.65%,这主要是因为 Al_2O_3 对PVDF膜进行了亲水改性,使其亲水性增加,从而也增加了膜的抗污染性。

3.2 苦咸水和海水淡化

如果通过膜改性得到的是纳滤膜,可以用该改性膜对苦咸水和海水进行脱盐处理。这是由于纳滤膜对2价和高价离子的截留率很高,而对1价离子的截留率很低,而且纳滤的操作压力比较低,通量大,因此纳滤广泛地用于对苦咸水和海水进行软化 and 脱盐处理^[21-22]。陈益棠等^[23]研究开发了一种海水淡化新工艺,具体为将超滤预处理技术和反渗透-纳滤联合脱盐技术相结合。该技术与传统工艺相比,具有较小的装置体积和较高的产水回收率。而且该装置脱盐率高达99.21%,产水量也可达到397.3 L/h,水回收率为55%。该工艺对海水中无机盐离子、TDS、总碱度的去除率均在95%以上。

3.3 含重金属废水处理

在金属加工和合金生产中,通常用大量的水冲洗降温,在这些用过的水中含有较高浓度的重金属,如镍、铁和铜等。为了使这些含重金属的废水达到排放标准,常采取的措施是将这些重金属处理成氢氧化物沉淀,从而从水中除去。如果采用膜分离技术,不仅可以使废水得到循环利用,同时重金属离子也得到浓缩,浓缩后的重金属可以得到回收利用。据Gaubert等^[24]报道,将纳滤和络合方法相结合,可以处理核废水中的溶解盐、放射

性物质和其他化学物质。

4 展望

通过对疏水性材料表面进行亲水改性,膜表面亲水性、抗污染性和生物相容性等得到改善^[25],但膜材料改性多以表面涂覆为主,在强水力条件下,很容易脱层。因此,采用稳定高效的亲水单体对传统膜材料进行改性成为当前膜研究领域的热点。

聚多巴胺的仿生特性为一系列有机或无机材料的表面改性提供了一种简便有效的新途径。仿生学研究发现,水溶液条件下,3,4-二羟基苯丙氨(dopamine,多巴胺)能发生氧化聚合,在聚合物、金属、陶瓷、玻璃、木材等一系列固体材料表面形成一层超强附着的涂层,而且该涂层在大多数环境中都能表现出良好的长期稳定性^[26],这是传统的表面涂覆改性技术所无法达到的,这一现象为疏水性有机膜的表面亲水改性提供了一条新的途径^[27]。然而,在强碱性水溶液条件下,聚多巴胺涂层则容易发生溶解而从膜表面逐渐脱落,从而导致改性效果的逐步丧失。因此,如何提高聚多巴胺涂层的耐碱性,仍是目前值得深入探索的科学问题,这一问题的解决将有助于进一步提高复合膜的稳定性,使聚多巴胺涂层改性技术的应用前景更加广阔。

参考文献

[1] 周婧. 热致相分离法制备亲水性微孔膜及其改性研究[D]. 上海:复旦大学,2009.

[2] 蒋金泓. 基于多巴胺自聚-组装行为的聚合物分离膜表面修饰与性能研究[D]. 杭州:浙江大学,2014.

[3] 黎雁,吕晓龙. 聚偏氟乙烯多孔膜的改性研究进展[J]. 天津工业大学学报,2001,20(5):74-78.

[4] 孔琳琳. 三乙酸纤维素超滤膜的改性及其功能化研究[D]. 北京:北京理工大学,2014.

[5] Chlubek N, Tomaszewska M. Some properties of hydrophobic membranes for distillation[J]. Environ Prot Eng, 1992, 15(19):92-95.

[6] Li X, Wang Y, Lu X, *et al.* Morphology changes of polyvinylidene fluoride membrane under different phase separation mechanisms[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1/2):477-482.

[7] Xi Z, Xu Y, Zhu L, *et al.* A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine)[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 327(1/2):244-253.

[8] Zhu L, Yu J, Xu Y, *et al.* Surface modification of PVDF porous membranes via poly(DOPA) coating and heparin immobilization[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, 69(1):152-155.

[9] 潘成,王雨,李雪梅,等. 涂层法制备聚醚砜中空纤维纳滤膜及应用[J]. 膜科学与技术,2012,32(1):18-22.

[10] Saxena N, Prabhavathy C, De S, *et al.* Flux enhancement by argon-oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 70(2):160-165.

[11] Yoon H, Kim S, Kwon Y K, *et al.* Synthesis of silver nanostructures on polytetrafluoroethylene (PTFE) using electron beam irradiation for antimicrobial effect[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(2):586-590.

[12] 孙鸿. 纳米 TiO₂ + Al₂O₃/PVDF 超滤膜的制备及应用研究[D]. 大庆:东北石油大学,2013.

[13] Ray S, Eastale A J, Cooney R P, *et al.* Structure and properties of melt-processed PVDF/PMMA/polyaniline blends[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(2/3):829-838.

[14] Ma W, Zhang J, Wang X, *et al.* Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(20):8377-8388.

[15] 赵薇,苑会林,王婧,等. PVDF/PMMA 复合材料的微观结构及形态[J]. 合成树脂及塑料,2008,25(5):55-57.

[16] Muhamad Nasir, Hidetoshi Matsumoto, Mie Minagawa, *et al.* Preparation of PVDF/PMMA blend nanofibers by electrospray deposition: Effects of blending ratio and humidity[J]. Polymer Journal, 2009, 41:402-406.

[17] 李卫,裴素鹏,李虹,等. PVDF/PMMA 共混挤出流延膜结构与性能研究[J]. 化工新型材料,2009,37(9):40-43.

[18] Mu C, Su Y, Sun M, *et al.* Remarkable improvement of the performance of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes by the additive of cellulose acetate[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 350(1/2):293-300.

[19] Alsahly Q F, Ali J M, Abbas A A, *et al.* Enhancement of poly(phenyl sulfone) membranes with ZnO nanoparticles[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(31/32/33):6070-6081.

[20] Lu Yan, Sun Hong, Meng Lili, *et al.* Application of the Al₂O₃-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration(UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(2):347-352.

[21] Hassan A M, Al-Tisan I A R, Al-Sofi M A K, *et al.* A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes(Part1)[J]. Desalination, 1998, 118(1):35-51.

[22] Gaid A, Bablon G, Turner G, *et al.* Performance of 3 year's of nanofiltration plants[J]. Water Supply, 1999, 17(4):65-74.

[23] 陈益棠,章宏梓,周倪民. 高回收率反渗透海水淡化工艺[J]. 水处理技术,2005,31(6):38-42.

[24] Gaubert E, Barnier H, I Maurel A, *et al.* Selective strontium removal from a sodium nitrate aqueous medium by nanofiltration-complexation[J]. Sep Sci Technol, 1997, 32(4):585-597.

[25] 蒋彬. PVDF 改性多孔膜的制备及其应用[D]. 长沙:中南大学,2012.

[26] Jiang J, Zhu L, Zhang H, *et al.* Antifouling and antimicrobial polymer membrane based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(N-vinyl pyrrolidone)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5:12895-12904.

[27] Waite J H. Surface chemistry-mussel power[J]. Nat Mater, 2008, 7:8-9. ■