

γ 射线共辐照接枝聚偏氟乙烯超滤膜表面亲水性研究

李 晓 陆晓峰 施柳青 段 伟 刘光全

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 采用 γ 射线液相共辐照法对聚偏氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride), PVDF)超滤膜进行接枝改性,研究了单体浓度、辐照剂量、链转移剂异丙醇(Isopropanol, IPA)、盐酸(Hydrochloric acid, HCl)、阻聚剂 CuSO_4 浓度对接枝率及膜表面亲水性的影响。结果表明,在所涉实验条件下,接枝率随辐照剂量和接枝体系中单体浓度的增大,随 CuSO_4 及IPA含量的增大而减小,改性膜表面接触角表现出相反的趋势;接枝体系中HCl的添加可以显著提高接枝率,有效降低改性膜表面接触角;改性后PVDF超滤膜表面亲水性显著提高,表面接触角由改性前的 83.3° 可降低至改性后的 39.2° 。

关键词 聚偏氟乙烯, γ 射线辐照, 接枝, 改性, 亲水性

中图分类号 O631.3+4, O615.4+3, X703.1

超滤技术因其分离过程无相变、能耗低及选择性好、无二次污染等优点而受到广泛重视。其核心部件超滤膜,现多采用特种工程高分子材料。这克服了早期纤维素类材料的缺点,但在应用中也会产生膜污染,甚至严重影响超滤膜的长期使用和运行。

膜污染主要原因之一,是蛋白质等有机大分子的吸附^[1-3]。膜孔中吸附了蛋白质,会改变膜的有效孔径及孔径分布,影响膜的通量及截留性能^[4];膜表面因污染而形成的凝胶层,增加了膜的透过阻力,会严重降低膜的有效通量^[5]。故应改善膜表面亲水性,以降低其对蛋白质的吸附,提高膜的抗污染性能^[6-10]。

聚偏氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride), PVDF)是一种优良的高分子材料,具有耐热、耐酸碱、不易降解等特点,但其亲水性较差,在应用中易导致膜污染。本工作曾经采用气相预辐照法在PVDF超滤膜表面接枝苯乙烯^[11],再作磺化对PVDF超滤膜改性,改性后的膜亲水性增强,污染度下降;Park等^[12]用等离子体处理法对PVDF膜作改性,也改善了其亲水性。

采用液相共辐照方法,将亲水性单体丙烯酸(Acrylic acid, AAc)引入PVDF超滤膜表面,以改善其亲水性,研究了各种因素对PVDF超滤膜接枝率及其表面亲水性的影响。

1 实验材料和方法

1.1 材料、试剂与仪器

PVDF超滤膜:中国科学院上海应用物理研究所膜技术研究中心相转化法制备,截留分子量为70kDa;丙烯酸:上海凌峰化学试剂厂,化学纯; CuSO_4 :分析纯,上海试剂一厂;异丙醇:分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

接触角测定仪, JGW-360a型,承德试验机有限公司;全反射红外光谱仪(Fourier transform infrared attenuated total reflection spectroscopy, FTIR-ATR) Avatar 370型,美国Thermo Nicolet公司;X射线光电谱, PHI5000C ESCA型,美国Perkin-Elmer公司。

1.2 辐照接枝及性能表征

将一定面积的PVDF超滤膜,置入装有含阻聚剂的单体溶液的辐照管中,浸泡约12h后,钴源照射至既定剂量。照射后超滤膜在索氏提取器中抽提3d以除去表面均聚物。

将辐照膜在AAc中浸泡约24h,除去膜表面的残存 Cu^{2+} 离子,60℃恒温干燥后进行FTIR-ATR测定,或进行水接触角测定。根据FTIR-ATR谱,用下式计算接枝率:

中国科学院院长基金特别支持项目

第一作者:李晓,男,1980年3月出生,2006年在中国科学院上海应用物理研究所获硕士学位,化学工程与工艺专业
通讯联系人:陆晓峰

收稿日期:初稿 2006-03-15,修回 2007-01-05

$$DG = \frac{H_{1716}}{H_{1402}}$$

H_{1716} 为改性膜在 1716cm^{-1} 处的峰高, H_{1402} 为其在 1402cm^{-1} 处的峰高。

2 结果和讨论

2.1 红外谱图分析

在吸收剂量为 25kGy 、 CuSO_4 浓度为 0.01mol/L 的条件下, PVDF 超滤膜在辐照前后的 FTIR-AT 谱见图 1。

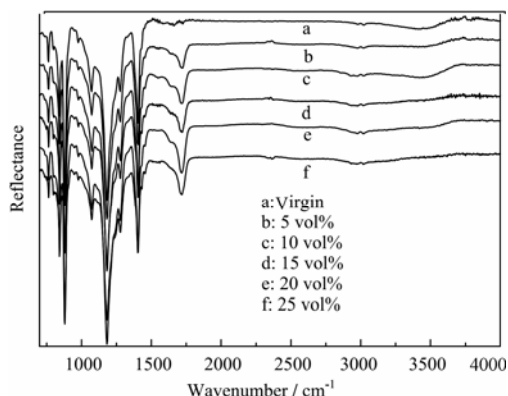


Fig.1 FTIR-ATR spectra of PVDF membrane irradiated at various AAc concentrations

图 1 中, 辐照膜在 1716cm^{-1} 处的吸收峰是羧酸中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰^[13], 随着接枝单体浓度的增大, 该吸收峰逐渐增强, 而 1402cm^{-1} 的吸收峰则有所降低。同时, 辐照膜在 1716cm^{-1} 附近的吸收峰的峰值略有向低频方向位移的趋势, 可见随着丙烯酸接枝量增多, 羧基中的 $-\text{OH}$ 会导致分子间的氢键作用增强, 使峰值向低频方向位移^[14]。这些都表明 PVDF 超滤膜表面接枝了丙烯酸。

2.2 X 射线光电子能谱分析

在吸收剂量为 25kGy 、 CuSO_4 浓度为 0.01mol/L 、AAc 体积分数为 0.05 等条件下, PVDF 超滤膜辐射接枝前后的 XPS 谱及 $\text{C}1\text{s}$ 谱如图 2 (T, a, b) 所示。

比较图 2 (T) 中 PVDF 超滤膜接枝前后的表面 XPS 谱, 可发现接枝膜表面 XPS 谱中的 $\text{C}1\text{s}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 峰强度增强, 而 $\text{F}1\text{s}$ 峰强度减弱, 表明接枝膜表面的氧含量及碳含量增大, 氟含量减小, 此系接枝膜表面的 PAAc 链段引起。这也可以从图 2 (a, b) $\text{C}1\text{s}$ 谱的分峰拟合信息中得到证实。

如图 2 (a, b) 所示, 未接枝 PVDF 膜的 $\text{C}1\text{s}$ 谱可用两个峰拟合, 其键能分别为 285.8eV 和

290.5eV , 它们分别归属于 PVDF 主链中的 CH_2 组分和 CF_2 组分^[15,16]; 接枝 PVDF 膜的 $\text{C}1\text{s}$ 谱则由五个峰拟合而成, 除上述两个外, 还出现了三个新组分, 它们的键能分别为 284.6eV 、 286.7eV 、 288.5eV , 其中, 键能为 284.6eV 的组分归属于接枝 AAc 聚合物链中的碳氢骨架, 而键能为 286.7eV 的组分归属于主链中残存的过氧化物形成的 $\text{C}-\text{O}$, 由辐照过程中过氧化造成, 键能为 288.5eV 的组分则归属于接枝 AAc 聚合物链中的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ^[15,16]。从图 2 (a, b) 还可看出, 接枝 PVDF 膜的 $\text{C}1\text{s}$ 谱中归属于 CF_2 的组分与归属于 CH_2 的组分的强度比明显小于改性前, 这也从侧面证明了 PVDF 膜表面接枝了丙烯酸。

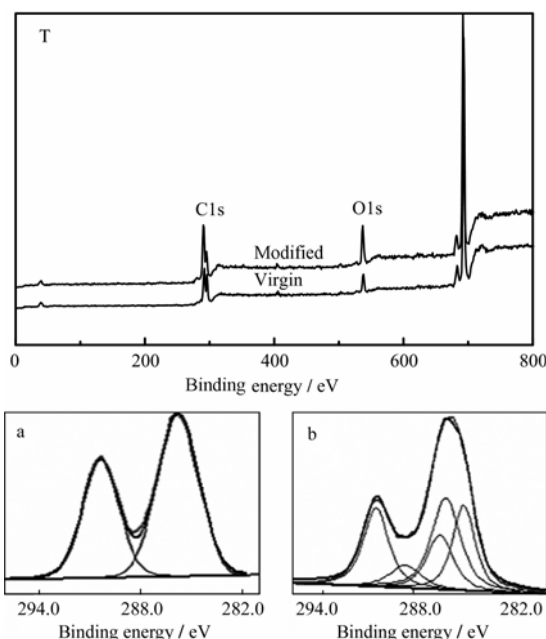


Fig.2 XPS (T) and $\text{C}1\text{s}$ spectrum (a, b) of virgin and grafted PVDF UF membrane

2.3 单体浓度对接枝率及表面亲水性的影响

在吸收剂量为 20kGy 、 CuSO_4 浓度为 0.004mol/L 的条件下, 分别测定不同单体体积分数下辐射接枝 PVDF 超滤膜的接枝率及膜表面接触角 (见图 3)。

由图 3 可见, 在此单体浓度范围内, 接枝 PVDF 超滤膜表面接触角显著低于未接枝膜的接触角 (83.3°), 但随单体浓度增大而减小。膜的接枝率则随单体浓度增大, 且基本呈线性关系。可见在室温与低浓度单体的条件下, 膜表面接枝共聚反应主要受单体扩散速率的影响, 而单体扩散速率主要受单体浓度的影响, 提高单体浓度, 扩散速率增大, 在一定时间内扩散至膜表面的单体量增大, 捕获的自由基数量增多, 参加接枝共聚反应的单体量增加, 接枝率也随单体浓度线性增长。

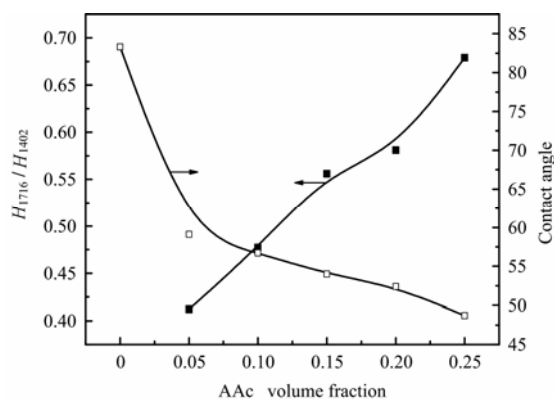


Fig.3 Contact angle and degree of grafting versus AAc volume fraction

2.4 辐照剂量对接枝率及表面亲水性的影响

在 AAc 体积分数为 0.20、 CuSO_4 浓度为 0.004 mol/L、剂量率为 $0.459 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 等条件下, 分别测定不同吸收剂量接枝膜的接枝率及表面接触角(见图 4)。

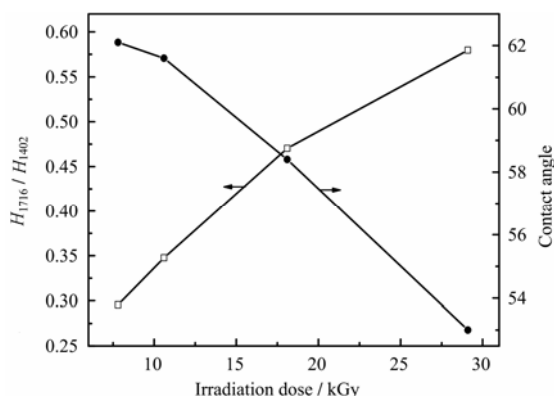


Fig.4 Contact angle and degree of grafting versus irradiation dose

从图 4 中可见, 在一定吸收剂量下, 接枝膜的表面接触角随剂量增大而减小, 接枝率则随剂量增大。在一定剂量范围内, 随吸收剂量增大、接枝率上升, 膜表面亲水性 PAAc 链不断增多, 接枝膜表面接触角逐渐降低。

2.5 CuSO_4 浓度对接枝率及表面亲水性的影响

在 AAc 体积分数为 0.20、吸收剂量为 25kGy 的条件下, 测定了 CuSO_4 浓度对 PVDF 膜接枝率及膜表面接触角的影响(见图 5)。

图 5 表明, 在本实验范围内, 接枝膜表面接触角随接枝体系中 CuSO_4 浓度增大, 膜接枝率则随 CuSO_4 浓度的增大而减小。辐射接枝共聚反应中, CuSO_4 为良好的阻聚剂, 它可抑制均聚反应、防止凝胶化, 但也会抑制接枝共聚反应, 降低膜表面接枝率^[17]。当接枝体系中 CuSO_4 浓度超过两种作用的

平衡点时, 其对接枝共聚反应的抑制作用占优势, 接枝率随体系中 CuSO_4 浓度的增大而减小, 改性膜表面接触角随 CuSO_4 浓度的增大而减小。

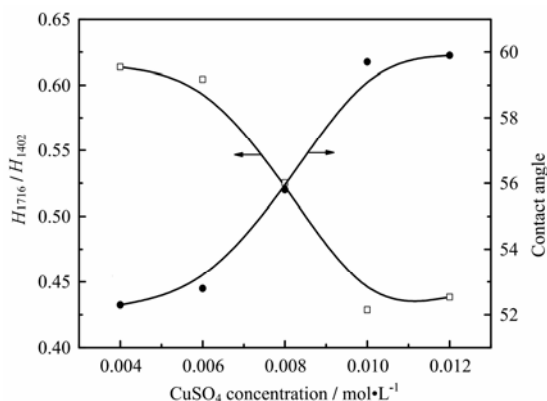


Fig.5 Contact angle and degree of grafting versus CuSO_4 concentration

2.6 体系中 HCl 浓度对接枝率及表面亲水性的影响

在吸收剂量为 20 kGy、AAc 体积分数为 0.20、 CuSO_4 浓度为 0.004 mol/L 的条件下, 向体系中添加不同量的 HCl, 分别测定对膜接枝率及膜表面接触角, 结果如图 6 所示。

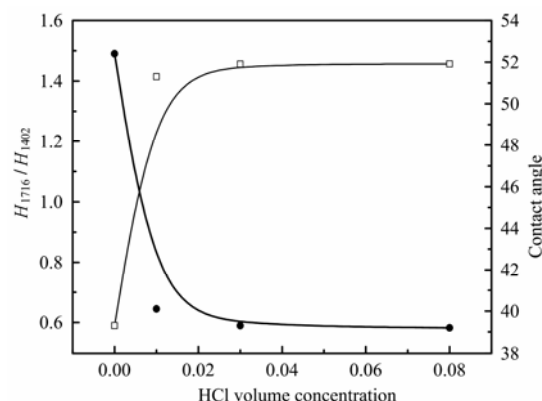


Fig.6 Contact angle and degree of grafting versus HCl volume fraction in system

图 6 表明, 添加 HCl 可显著提高膜接枝率, 减小改性膜表面接触角(由 52.4° 降低至 HCl 体积分数为 0.08 时的 39.2°), 随 HCl 浓度增大, 接枝率略有提高, 膜表面接触角略有下降。文献[17]—[19]表明, 辐照接枝体系中的无机酸有催化作用, 添加无机酸可显著提高接枝率。

2.7 链转移剂异丙醇 (Isopropanol, IPA) 浓度对接枝率及表面亲水性的影响

在吸收剂量为 20 kGy、AAc 体积分数为 0.20、 CuSO_4 浓度为 0.004 mol/L 等条件下, 分别测定了不同 IPA/AAc 浓度比时 PVDF 膜接枝率及膜表面接

触角, 结果如图 7 所示。

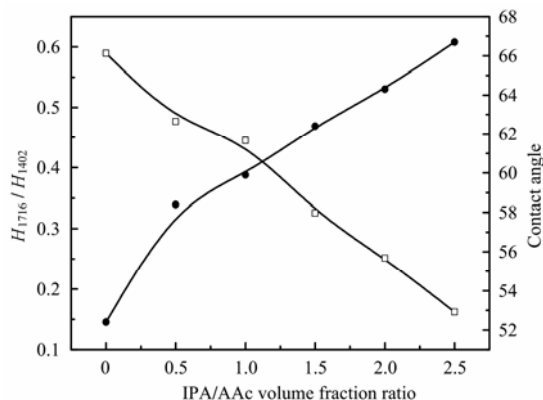


Fig.7 Contact angle and degree of grafting versus IPA/AAC volume fraction ratio

从图 7 中可见, 向接枝体系中添加链转移剂 IPA 会降低接枝率, 提高膜表面接触角, 且膜接枝率随 IPA/AAC 体积分数比的提高而降低, 改性膜表面接触角随之增大。文献[20]表明, 在自由基聚合中, 向溶液中添加一定量链转移剂可降低自由基聚合的聚合度, 聚合物的分子量与链转移剂的浓度成反比。随着接枝体系中 IPA 含量的增加, 接枝 PAAc 链段长度减小, 接枝率下降, 接枝 PVDF 超滤膜的表面接触角增大。

3 结论

用 γ 射线共辐照法在 PVDF 超滤膜表面接枝亲水性单体丙烯酸, 其 FTIR-ART 及 XPS 测定表明膜表面接枝了丙烯酸。在本文所涉实验条件下, 膜接枝率随辐照剂量及体系中丙烯酸浓度的增大而增大, 随体系中 CuSO_4 及 IPA 含量的增大而减小, 接枝膜表面接触角随接枝率提高而减小。接枝体系中添加 HCl 可显著提高接枝率, 显著提高接枝膜表面的亲水性。

参考文献

- JAN L, Nilsson. Journal of Membrane Science, 1990, **52**(2): 121-142
- Matthiasson E. J Membrane Science, 1983, **16**: 23-26
- 邓玲, 王晔. 过滤与分离, 1997, **4**: 13-17
LIU Ling, WANF Ye. China Filtration Separation, 1997, **4**: 13-17
- Belfort G, Pimbley J M, Greiner A, et al. J Membrane

Science, 1993, **77**(1): 1-22

- Shin-Ichi N, Tsuyoshi N, Shoji K. AIChE J, 1979, **25**(4): 615-622
- Gölander C G, Kiss E. J Coll Inter Sci, 1988, **121**(1) : 240-253
- LIU Zhenmei, XU Zhikang, WANG Jianqin, et al. Eur Polym J, 2004, **40**(9): 2077-2087
- Mathias Ulbricht, Heike Matuschewski, Annett Oechel, et al. J Membrane Science, 1996, **115**(1): 31-47
- 陆晓峰, 陈仕意, 刘光全, 等. 膜科学与技术, 1997, **17**(1): 37-41
LU Xiaofeng, CHEN Shiyi, LIU Guangquan, et al. Membrane Science and Technology, 1997, **17**(1): 37-41
- Ochoa N A, Masuelli M, Marchese J. J Membrane Science, 2003, **226**(1-2): 203-211
- 陆晓峰, 汪庚华, 梁国明, 等. 膜科学与技术, 1998, **18**(6): 54-57
LU Xiaofeng, WANG Genghua, LIANG Guoming, et al. Membrane Science and Technology, 1998, **18**(6): 54-57
- Park Y W, Inagaki N. Polym, 2003, **44**(5): 1569-1575
- Belfer S, Purinson Y, Fainshtein R, et al. J Membranes Science, 1998, **139**(2): 175-181
- Belfer S, Fainchtain R, Purinson Y, et al. J Membrane Science, 2000, **172**(1-2): 113-124
- YING Lei, ZHAI Guangqun, Winata A Y, et al. J Coll Inter Sci, 2003, **265**(2): 396-403
- YING Lei, Kang E T, Neoh K G. J Membrane Science, 2003, **224**(1-2): 93-106
- 邓波, 候铮迟, 张凤英, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, **23**(6): 337-341
DENG Bo, HOU Zhengchi, ZHANG Fengying, et al. J Radiat Res Radiat Process, 2005, **23**(6): 337-341
- Nho Y C, Jin Joon-Ha. J Appl Polym Sci, 1997, **63**(9): 1101-1106
- Dilli S, Garnett J L, Phuoc D H. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1973, **11**(11): 711-715
- 何静, 吴玉英, 刘六军, 等. 北京林业大学学报, 2002, **24**(5): 216-219
HE Jing, WU Yuying, LIU Liujun, et al. J Beijing For Univ. 2002, **24**(5): 216-219

Surface hydrophilicity of PVDF ultrafiltration membrane by simultaneous γ -ray grafting copolymerization

LI Xiao LU Xiaofeng SHI Liuqing DUAN Wei LIU Guangquan

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Acrylic acid was grafted onto poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes by liquid-phase simultaneous γ -ray irradiation. Effects of monomer concentration, dose, isopropanol (chain-transfer agent) concentration, hydrochloric acid and CuSO_4 inhibitor on degree of grafting and water contact angle were studied. The results indicated that the degree of grafting increased with increasing monomer concentration and dose and decreased with increasing concentration of CuSO_4 . Contact angle of the grafted membranes surface decreased with the dose. Hydrochloric acid could catalyze the grafting reaction and improve grafting degree obviously. The hydrophilicity of the grafted membranes was improved markedly. Contact angle of the membranes surface decreased from virgin 83.3° to 39.2° with the grafted membranes.

KEYWORDS Poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration, γ -ray irradiation, Grafting, Modification, Hydrophilicity

CLC O631.3+4, O615.4+3, X703.1