

聚乙烯醇改性聚丙烯微孔膜的性能

汪艳,胡惠敏

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:为了得到亲水性和抗污染性能好的聚丙烯微孔膜,采用表面涂覆法将聚乙烯醇固定在聚丙烯膜的表面.通过红外光谱对聚丙烯微孔膜改性前后的基团进行了表征;研究了反应时间、聚乙烯醇浓度等反应条件对聚乙烯醇固定率的影响.结果表明,聚乙烯醇的固定率随着反应时间和聚乙烯醇浓度的增加而增加.最佳反应条件为50℃下反应2 h,聚乙烯醇质量分数为1%,戊二醛质量分数为2%,得到的改性膜的水接触角从110°下降至62°,两个月内水通量的变化不明显,膜的亲水性和抗污染性较好.

关键词:聚丙烯微孔膜;聚乙烯醇;表面改性

中图分类号:O632

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.05.009

0 引言

聚丙烯微孔滤膜柔韧耐用不易破损、无毒性且强度高,可耐酸、耐碱、耐溶剂,而且制备微孔膜的成本低廉,其应用领域广泛,在水处理领域中可进行超滤、微滤过程.但聚丙烯微孔滤膜的表面能低,属于疏水性膜,在应用中会导致水中的细菌、微生物等在膜的表面发生粘附,使膜孔堵塞而影响使用.因此,提高聚丙烯微孔膜的表面亲水性能和抗污染性能是改善其使用性能的重要途径^[1-3].

聚乙烯醇是一种重要的化工原料,它的分子链上含有大量的羟基,是一种优良的亲水性化合物,抗污染性能良好^[4].由于聚乙烯醇分子中含有疏水性的分子链和亲水性的羟基,它能自发地从水相溶液中吸附到疏水性表面.其分子链上的羟基能够与草酸、硼酸、苹果酸、甲醛、戊二醛、马来酸酐、硼砂等多种物质交联.利用聚乙烯醇的优良亲水性能对聚丙烯膜等疏水性膜进行表面亲水化改性具有重要的研究意义.

微孔膜的表面改性分为物理改性和化学改性两种方法.表面活性剂吸附法、浸泡法是比较常见的物理方法,操作简单但效果不能持久.等离子体接枝改性、辐射接枝改性和臭氧接枝改性等化学方法可以获得长久的改性效果,但设备成本较高,不能大规模应用.表面涂覆法是一种比较新颖的物理改性方法,它是利用涂层物质的一些化学性

质,在微孔膜表面形成具有一定强度的超薄亲水涂层,在不改变膜材料本体性质的条件下进行表面改性^[5-6].本文以戊二醛为交联剂与聚乙烯醇反应在聚丙烯微孔膜表面生成一层亲水性薄膜.聚乙烯醇交联反应发生在聚丙烯微孔膜的表层,对膜的本体性能不产生影响,同时达到了微孔膜表面亲水性和抗污染性改性的目的.

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

主要原材料:聚丙烯微孔膜,平均孔径0.8 μm,北京升河诚信膜科技发展中心生产;聚乙烯醇(1 750±50),化学纯,上海国药集团生产;戊二醛50%,分析纯,天津鼎盛鑫化工厂生产;无水乙醇,分析纯,天津博迪科技有限公司生产;浓硫酸98%,分析纯,广东光华科技有限公司生产;冰乙酸,分析纯,国药集团生产;丙酮,分析纯,国药集团生产.

主要仪器:TJ270 红外光谱仪;DSA100 型接触角测量仪;KQ-50 型超声波清洗器;自制水通量测定仪.

1.2 聚乙烯醇改性聚丙烯膜的制备

将聚丙烯微孔滤膜浸泡在丙酮中,超声洗涤30 min,去除表面的污染物质,用去离子水冲洗干净,在30℃下烘干待用.

收稿日期:2013-12-05

作者简介:汪艳(1966-),女,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:高分子材料配方设计、成型加工、复合改性及快速成型材料.

称量一定质量的聚乙烯醇(PVA)于250 mL的烧杯中,加入25 mL去离子水,在90℃下加热使聚乙烯醇完全溶解于水中.在聚乙烯醇水溶液中加入戊二醛0.5 g,体积分数为10%的浓硫酸1 mL、冰乙酸2 mL、乙醇4 mL,迅速搅拌.

将预处理的微孔膜加入配置好的溶液中进行50℃下反应一定的时间后,放入干燥箱在50℃下保持1 h,用去离子水浸泡24 h冲洗干净,在30℃烘干.

1.3 聚丙烯微孔膜的表面和性能测试

采用TJ270型红外光谱仪,分别对改性前后的聚丙烯微孔膜测定全反射红外光谱.采用DSA100型接触角测量仪,测试去离子水在膜表面的静态接触角.

聚乙烯醇的固定率(ID)和膜的吸水率 η 分别按公式(1)(2)计算.

$$ID = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (2)$$

其中, m_0 为基材膜质量(g), m_1 为改性后的膜质量(g), m_2 为改性膜吸水后的质量(g).

聚丙烯微孔膜的水通量测试,通过自制过滤测试系统,测试膜改性前后水的透过量.将微孔膜在0.2 MPa压力下预压30 min后,将压力降低至0.15 MPa,计算膜的水通量.将微孔滤膜测好水通量后,浸泡在自来水中1 d后,重新测量它的水通量,再浸泡在自来水中,如此反复测量两个月.

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯微孔膜的红外图谱分析

图1是聚丙烯微孔膜的全反射红外图谱,其中a是聚丙烯空白膜的红外光谱,b是聚丙烯改性膜的红外光谱.如图1所示,在 1376 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 可以观察到聚丙烯的特征吸收峰.在 1376 cm^{-1} 和 1457 cm^{-1} 的吸收峰,分别为C—H的对称及非对称弯曲振动峰.在 2840 cm^{-1} 附近的吸收峰,是C—H的对称伸缩振动, 2920 cm^{-1} 附近的吸收峰是C—H的非对称伸缩振动.图1中b与a比较,多了两个明显的吸收峰.在 3344 cm^{-1} 处的吸收峰,是大量醇羟基缔合引起的,说明改性表面有羟基存在.在 1093 cm^{-1} 处的吸收峰,则是聚乙烯醇与戊二醛交联生成的醚键的吸收峰.这个结果表明,聚丙烯膜表面固定了一层聚乙烯醇亲水层.

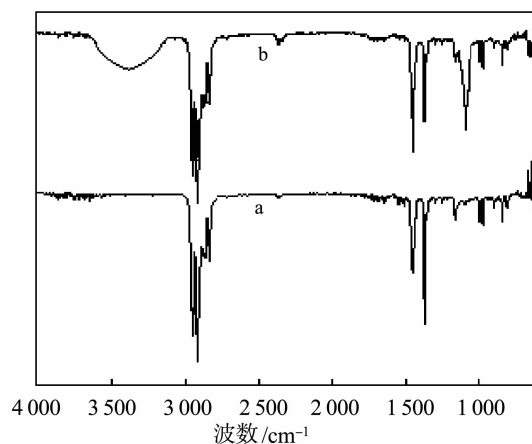


图1 聚丙烯微孔膜的红外图谱

Fig.1 FTIR-ATR spectra of PP microfiltration membrane

2.2 反应时间对聚乙烯醇固定率的影响

图2是在聚乙烯醇水溶液的质量分数为0.6%和1.0%时,反应时间对固定率的影响.如图2所示,聚乙烯醇质量分数为0.6%和1.0%时,它的固定率都随着反应时间的增加而增加.在反应2 h后,固定率的增加速度较为缓慢,这表示聚乙烯醇的交联反应速度较快,在2 h内已基本完成,继续反应,聚乙烯醇的固定率变化不大.而且,随着反应时间的增加,聚丙烯膜表面形成了致密的聚乙烯醇膜层,使在膜表面的反应难以进行,增加反应时间,固定率基本不变.

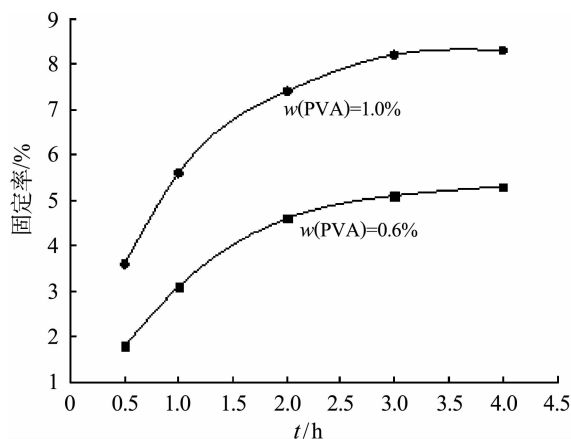


图2 反应时间对固定率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on the immobilization degree

2.3 聚乙烯醇浓度对固定率的影响

表面涂覆法是通过吸附作用将聚乙烯醇膜层固定在聚丙烯膜表面.交联温度、反应时间、聚乙烯醇的浓度和戊二醛的浓度都影响聚乙烯醇在聚丙烯膜表面的固定.在聚乙烯醇的交联中,戊二醛的醛基和聚乙烯醇的羟基发生反应.在固定的交联温度和时间下,选择不同的戊二醛和聚乙烯醇的摩尔比进行实验.在实验中选择固定的交联剂戊二醛的浓度,而改变聚乙烯醇的浓度进行研究.

图 3 表示的是在反应时间 2 h、交联剂戊二醛的质量分数为 2.0% 条件下, 聚乙烯醇浓度对固定率的影响. 如图 3 所示, 随着聚乙烯醇浓度的增加, 戊二醛和聚乙烯醇的摩尔比减小, 固定率也随着增加. 这是因为随着聚乙烯醇浓度的增加, 使溶液的黏度增加, 聚乙烯醇更容易吸附在聚丙烯膜表面.

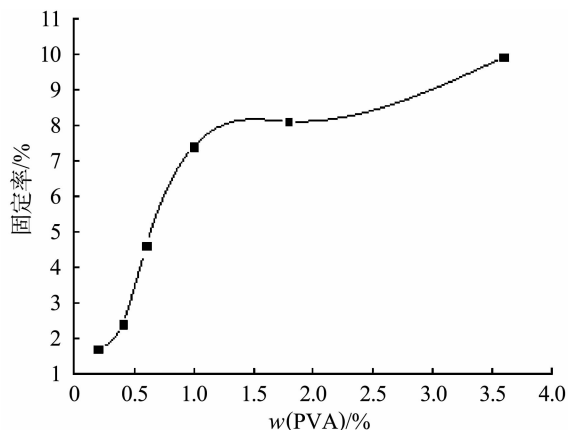


图 3 聚乙烯醇浓度对固定率的影响

Fig. 3 Effect of concentration of PVA on the immobilization degree

2.4 聚乙烯醇的固定率与接触角的关系

测试膜表面的水接触角, 是表征表面亲水性能的有效方法. 图 4 是微孔滤膜中聚乙烯醇的固定率和接触角的关系. 从图中可以看到, 没有经过改性的聚丙烯膜的水接触角为 110° , 表明膜是疏水性表面. 通过聚乙烯醇改性后, 膜表面的水接触角都有所降低. 而且随着固定率的增加, 水接触角越小, 在固定率为 9.9% 时, 水接触角降到了 62° , 表明通过聚乙烯醇改性使聚丙烯膜表面亲水性得到了改善. 而且由于聚丙烯膜上有许多微孔, 水滴会逐渐透过微孔消失. 这是因为聚乙烯醇中含有大量亲水性基团羟基, 聚乙烯醇涂覆在聚丙烯膜表面, 在膜表面引入亲水性基团, 使水滴更容易在膜表面铺展开.

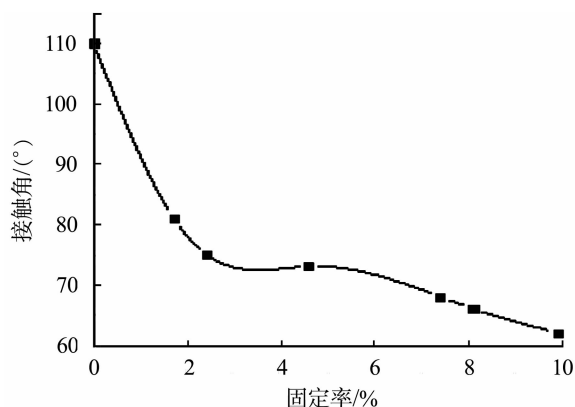


图 4 固定率和接触角的关系

Fig. 4 Effect of immobilization degree on contact angle

2.5 聚乙烯醇的固定率与吸水率的关系

图 5 是聚乙烯醇的固定率与膜的吸水率的关系. 从图 5 中可以看出, 当聚丙烯微孔膜未经过改性时, 它的吸水率为 0, 这是因为聚丙烯膜表面为强疏水性, 与水有排斥作用. 经过聚乙烯醇改性后, 膜的吸水率都有所增加, 且随着固定率的增加而增加. 当固定率为 9.9%, 聚丙烯改性膜的吸水率达到 88%. 这是因为改性后的聚丙烯膜表面固定的聚乙烯醇是亲水性物质, 它的固定率越高吸水能力越强.

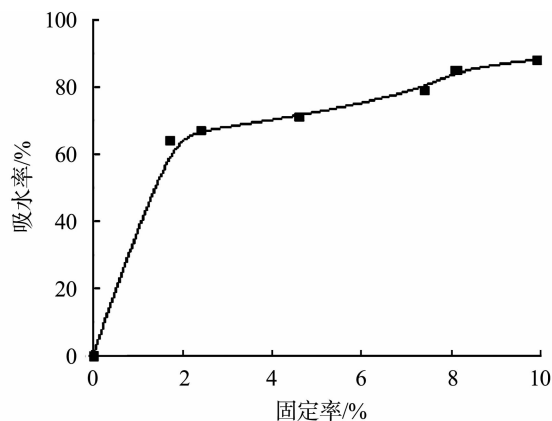


图 5 固定率和吸水率的关系

Fig. 5 Effect of immobilization degree on water absorption

2.6 聚乙烯醇的固定率与水通量的关系

图 6 是聚乙烯醇的固定率和膜的水通量的关系. 未改性的聚丙烯微孔膜的水通量为 0, 用聚乙烯醇改性后, 膜的水通量增加. 但随着固定率的增加, 膜的水通量有所减小. 当固定率由 1.7% 增加到 9.9% 时, 膜的水通量由 $145 \text{ L/m}^2\text{h}$ 降到了 $87 \text{ L/m}^2\text{h}$. 这是因为在渗透过程中, 膜的水通量是由膜的表面亲水性和膜孔的孔径两个因素决定. 当固定率较小时, 膜的亲水性能较差; 随着固定率的增加, 膜的亲水性能增加, 但是膜表面的涂覆层会造成膜孔的孔径减小, 使膜的水通量有所降低.

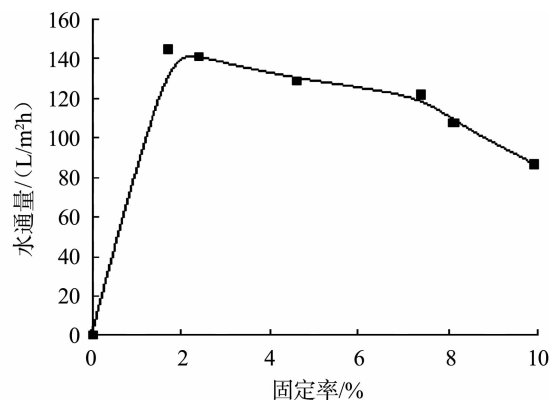


图 6 固定率和水通量的关系

Fig. 6 Effect of immobilization degree on water flux

2.7 聚丙烯微孔膜水通量的变化

聚丙烯微孔膜在改性后,膜表面形成聚乙烯醇亲水膜层,使水中的细菌、微生物等不易粘附在膜的表面,提高膜的抗污染性.图7表示的分别是固定率为4.6%和8.1%的聚丙烯膜在两个月内水通量的变化.由图中可以看出,在前3天中,膜的水通量均有所下降,但降低的不多.而在后面的两个月内,膜的水通量基本保持不变.这个结果表明,经过改性的聚丙烯膜亲水性和抗污染性能好.同时也表明,利用表面涂覆法在聚丙烯膜表面形成聚乙烯醇交联层,来改善他的强疏水性,这种改性效果较持久.

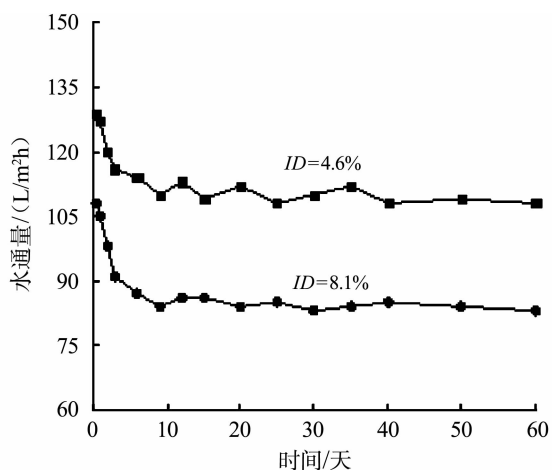


图7 水通量的变化

Fig. 7 Changes of the water flux

3 结 语

采用表面涂覆法在聚丙烯微孔膜表面形成交联聚乙烯醇涂层,红外光谱图分析结果证实了聚乙烯醇固定在了聚丙烯微孔膜的表面.在温度为50℃,戊二醛质量分数为2.0%时,反应2h后,固定率基本不变.随着聚乙烯醇浓度增加,固定率也随着增加,膜表面的水接触角从未改性的110°降低到改性后的62°,亲水性越好,但水通量有所下降.水通量变化的测试和水接触角测试表明改性的聚丙烯微孔膜具有良好的亲水性和抗污染性.

致 谢

感谢武汉工程大学对本研究提供的试验平台.

参考文献:

- [1] 宇海银. 聚丙烯微孔膜表面的抗污染性[D]. 杭州:浙江大学,2006.
YU Hai-Yin. Improvement of the antifouling characteristics of polypropylene microporous membranes by surface modifications[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2006. (in Chinese)
- [2] YU H Y, XU Z K, YANG Q. Improvement of the antifouling characteristics for polypropylene microporous membranes by the sequential photoinduced graft polymerization of acrylic acid[J]. Journal of Membrane Science,2006,281(1/2):658-665.
- [3] 尹艳红,王辉,刘玉霞,等. 聚丙烯微孔膜的表面改性和抗污染性[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(6):144-147.
YIN Yan-hong, WANG Hui, LIU Yu-xia, et al. Surface modification and anti-fouling of polypropylene porous membrane[J]. Polymer Materials Science & Engineering. 2008,24(6):144-147. (in Chinese)
- [4] 周宏霞,王明明. 室温交联 PVA 水凝胶的制备与性能研究[J]. 粘接,2012(6):54-57.
ZHOU Hong-xia, WANG Ming-ming. Preparation and properties of room temperature crosslinked poly(vinyl alcohol)hydrogel[J]. Adhesion in China,2012(6):54-57. (in Chinese)
- [5] 仇春华,杨凤林,王文君,等. 聚乙烯醇改性无纺布的制备及耐污染性能的研究[J]. 高校化学工程学报,2008,22(11):172-176.
ZHANG Chun-hua, YANG Feng-lin, WANG Wen-jun, et al. Preparation of PVA modified non woven fabric and research of its antifouling performance[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities 2008,22(11):172-176. (in Chinese)
- [6] XU Zhi-kang, YANG Yun-feng, WAN Ling-shu. Surface engineering of microporous polypropylene membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2008,28(6):1-8.

(下转第73页)