

光敏剂对 PSF 和 PP 中空纤维膜接枝反应的影响

孙丕超^{1,2} 魏俊富^{1,2*} 王海涛^{1,2} 王 蕾² 郭艳芬²

(1.天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387;

2.省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室(天津工业大学),天津 300387)

摘 要 采用间歇式紫外辐照法,以聚砜(PSF)和聚丙烯(PP)中空纤维膜为探针,以丙烯酸(AA)和丙烯酸羟乙酯(HEA)为单体,研究光敏剂对膜表面紫外接枝反应的影响。结果表明,光敏剂存在与否对膜表面结构有较大影响。无光敏剂时,PSF 中空纤维膜表面虽有亲水性单体成功接枝,但 PSF 膜基体结构受到损伤,表面孔结构增大,改性膜的截留率降低;存在光敏剂时,PSF 和 PP 中空纤维膜表面均有单体成功接枝,膜表面结构得到调控,改善了膜的亲水性和抗污染性,为亲水性膜的表面结构设计提供了一定的理论基础,对新型亲水膜的制备具有指导意义。

关键词 光敏剂,紫外接枝,亲水性,抗污染性,表面调控

Influence of photosensitizer on polysulfone and polypropylene hollow fiber membrane in grafting reaction

Sun Pichao^{1,2} Wei Junfu^{1,2} Wang Haitao^{1,2} Wang Lei² Guo Yanfen²

(1.School of Environmental & Chemical Engineering,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;2.State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes (Tianjin Polytechnic University),Tianjin 300387)

Abstract Acrylic acid (AA) and hydroxy ethyl acrylate (HEA) were grafted on the surfaces of polysulfone (PSF) and polypropylene(PP) hollow fiber membranes by intermittent UV irradiation,the effect of photosensitizer (BP) on the membrane structure and performance were studied.Results showed that the surface structure of membrane was greatly influenced by BP.Monomers can be grafted on the PSF membrane surface after UV irradiation when there was no BP,but the membrane structure was damaged and the pores of membrane were enlarged and the rejection rates were reduced,and the monomers can't be grafted on the PP membrane without BP.While in presence of BP,the monomers can be grafted on PSF and PP membrane surface successfully after UV irradiation,the surfaces were regulated and the hydrophilicity and anti-fouling performance of membranes were improved.It provided theoretical basis for the structure design of hydrophilic membrane surface and had guiding significance for the preparation of new type of hydrophilic membranes.

Key words photosensitizer,UV grafting,hydrophilicity,anti-fouling,surface regulation

聚砜(PSF)和聚丙烯(PP)是膜分离过程中广泛使用的膜材料。PSF 具有很好的刚度和玻璃化转变温度,耐氧化性、耐热性好,化学性质稳定,且耐腐蚀^[1-3],可以应用在微滤、超滤、反渗透、气体分离、质子交换、细胞培养、血液渗析、血浆分离、人造生物器官等方面。PP 是一种通用的高分子材料,价格便宜、化学和热稳定性好、易于加工成型、无毒,广泛用于工业、农业和包装行业,并且在污水处理、海水淡化、废气处理、生化药品浓缩与分离等方面也有应用^[4],但二者类似,都具有较低的表面能和表面张

力,疏水性强,亲水性差,使用过程中容易被污染^[5-8]。因此开发新型亲水性膜或对现有膜材料进行亲水改性具有重要理论意义和实用价值。紫外辐照法具有反应条件温和、工艺简单、波长连续可调节且反应只能在材料表面发生等优点,光敏剂在紫外辐照中起到重要作用,不同的膜材料紫外接枝实验光敏剂所起作用不同。

为了研究光敏剂对不同膜表面紫外接枝改性的影响,本研究分别以 PSF 和 PP 中空纤维膜作为探针,采用间歇式紫外辐照法将丙烯酸(AA)及丙烯

基金项目:国家自然科学基金项目(51678409、41301542);天津市科技支撑计划(15ZCZDSF00880)

作者简介:孙丕超(1991-),男,硕士研究生,主要从事环境功能材料的研究。

联系人:魏俊富(1963-),教授。

酸羟乙酯(HEA)引入到膜基体上,对膜的表面结构和性能进行调控,研究了光敏剂存在与否、单体的分子量大小、亲水性官能团数目和分布对中空纤维膜的表面结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料

PSF 中空纤维膜(内径 $709\mu\text{m}$, 外径 $1187\mu\text{m}$, 工业品),天津膜天膜工程技术有限公司;PP 中空纤维膜(内径 $345\mu\text{m}$, 外径 $418\mu\text{m}$, 工业品),天津蓝十字膜技术有限公司;AA(分析纯),天津市光复精细化工研究所;HEA(分析纯),天津市天骄化工有限公司;牛血清白蛋白(BSA, 分析纯),联兴生物科技有限公司;光敏剂二苯甲酮(BP, 分析纯),天津市博迪化工有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市风帆化学试剂科技有限公司;硫酸亚铁铵(分析纯),天津市赢达稀贵化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱仪(VECTOR22),德国 Bruker 公司;场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800),日本日立公司;水接触角测试仪(Y82),承德试验机有限公司;电子分析天平(FA2004N),上海菁海仪器有限公司;电热真空干燥箱(DG-201S),天津市华北实验仪器有限公司;间歇式紫外辐照装置和膜性能评价仪装置,自制。

1.3 接枝改性膜的制备

取 PSF 和 PP 膜丝用去离子水和无水乙醇清洗干净,再将膜丝用乙醇浸泡 24h,以除去膜表面及膜孔内的杂质并使膜得到充分溶胀。配制不同浓度的 AA 和 HEA 单体溶液。将处理好的膜和接枝单体溶液封装。向塑封袋内鼓氮气 15min 去除其中的氧气。将反应体系置于 1000W 紫外灯下辐照一定时间后取出,反复清洗,并保存备用。作为对照,在不加 BP 的情况下分别进行以上操作。

1.4 测试与表征

1.4.1 接枝率测定

将接枝改性前后的膜丝反复清洗并置于真空烘箱中烘干至恒重,分别称量接枝改性前后膜丝的质量,依式(1)计算接枝密度。

$$GD = (W_1 - W_0) / (M \cdot A) \quad (1)$$

式中, W_0 和 W_1 分别为接枝前后膜的质量, g; M 为接枝单体的相对分子质量, g/mol, A 为有效膜面积, m^2 ; GD 为接枝密度, mmol/m^2 。

1.4.2 纯水通量的测定

在 0.1MPa 及恒温 25°C 下记录收集 0.01L 透过液所需的时间,并通过式(2)计算其纯水通量(J_w)。

$$J_w = V_w / (A \cdot \Delta t) \quad (2)$$

式中, J_w 为纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V_w 为透过液的体积, L; A 为有效膜面积, m^2 ; Δt 为操作时间, h。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 1 为 PSF 原膜及接枝 AA 改性 PSF(标记为 PSF-g-AA)膜的红外光谱图,图 2 为 PSF 原膜及接枝 HEA 改性 PSF(标记为 PSF-g-HEA)膜的红外光谱图。由图 1 及图 2 可知,与 PSF 基膜相比,所有改性膜均在 1700cm^{-1} 处出现了属于 AA/HEA 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的吸收峰,在 $3600\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 处出现了属于 AA/HEA 的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰,说明不论是否有光敏剂存在,紫外辐照都能很好地引发 PSF 膜表面的接枝聚合反应。从红外光谱图中还可看到,在同样接枝条件下,无光敏剂存在时的接枝改性膜的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰和 $-\text{OH}$ 吸收峰的强度要小于有光敏剂存在时接枝改性膜的吸收峰强度,这是由于无光敏剂存在和有光敏剂存在时 PSF 膜表面的接枝机理不同引起的^[9-10]。

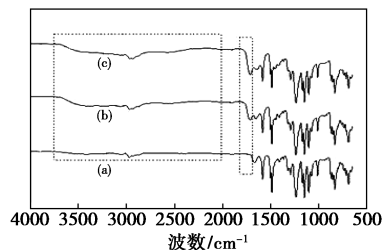


图 1 PSF 原膜及 PSF-g-AA 改性膜的红外光谱图
[(a) PSF 原膜; (b) PSF-g-AA 改性膜, 未添加 BP, AA 浓度 3g/L, 辐照时间 120s; (c) PSF-g-AA 改性膜, 光敏剂质量浓度为 0.104%, AA 浓度 3g/L, 辐照时间 120s]

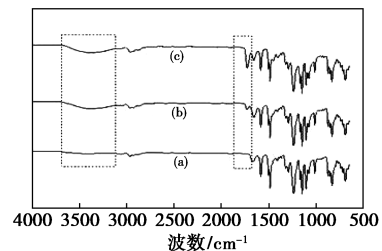


图 2 PSF 原膜及 PSF-g-HEA 改性膜的红外光谱图
[(a) PSF 原膜; (b) PSF-g-HEA 改性膜, 未添加 BP, HEA 浓度 3g/L, 辐照时间 120s; (c) PSF-g-HEA 改性膜, 光敏剂质量浓度为 0.104%, HEA 浓度 3g/L, 辐照时间 120s]

图 3 为 PP 原膜及无光敏剂 PSF-g-AA 改性膜的红外光谱图,图 4 为 PP 原膜及添加光敏剂 PSF-g-AA 改性膜的红外光谱图。由图 3 可知,无光敏剂时,随单体浓度增加,改性膜的红外光谱图中没有出现新的吸收峰;由图 4 可知,在有光敏剂时,改性膜在 1700cm^{-1} 和 3460cm^{-1} 处出现了新的属于 AA 的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 吸收峰,且吸收峰强度随接枝时单体浓度的增加而增加。这是由于 PP 不具有光敏性基团,因此使用紫外光辐照法引发单体在其表面的接枝时,必须由光敏剂引发反应。

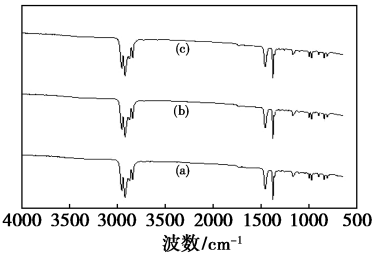


图 3 PP 原膜及无光敏剂 PSF-g-AA 改性膜的
红外光谱图

[(a)PP 原膜;(b)PP-g-AA 改性膜,未添加 BP,AA 浓度
1g/L;(c)PP-g-AA 改性膜,未添加 BP,AA 浓度 4g/L]

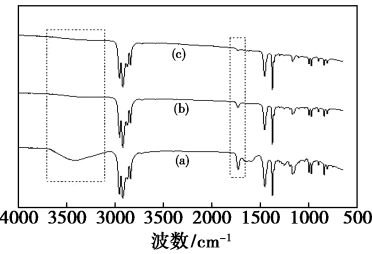


图 4 PP 原膜及添加光敏剂 PSF-g-AA 改性膜的
红外光谱图

[(a)PP 原膜;(b)PP-g-AA 改性膜,BP 质量浓度 0.104%,
AA 浓度 1g/L;(c)PP-g-AA 改性膜,BP 质量浓度
0.104%,AA 浓度 4g/L]

2.2 FESEM 分析

图 5 为 PSF 原膜及 PSF-g-AA 改性膜的 FESEM 图。由图可知,不论是否添加光敏剂,所得到的改性膜表面均有明显的接枝物出现,但与 PSF 原膜[图 5(a)]相比,在辐照时间 120s,无光敏剂接枝的 PSF-g-AA 改性膜[图 5(b)]和辐照时间 300s,无光敏剂接枝的 PSF-g-AA 改性膜[图 5(c)]的表面结构出现明显损伤,表面孔结构增大,且随着辐照时间的延长,膜表面受损程度增大,而在辐照时间 120s,光敏剂质量浓度 0.104%接枝的 PSF-g-AA 改性膜[图 5(d)]和在辐照时间 300s,光敏剂质量浓度 0.104%接枝的 PSF-g-AA 改性膜[图 5(e)]的表面结构在紫外辐照下几乎没有受到损伤。这与红外

光谱分析的结果相吻合。

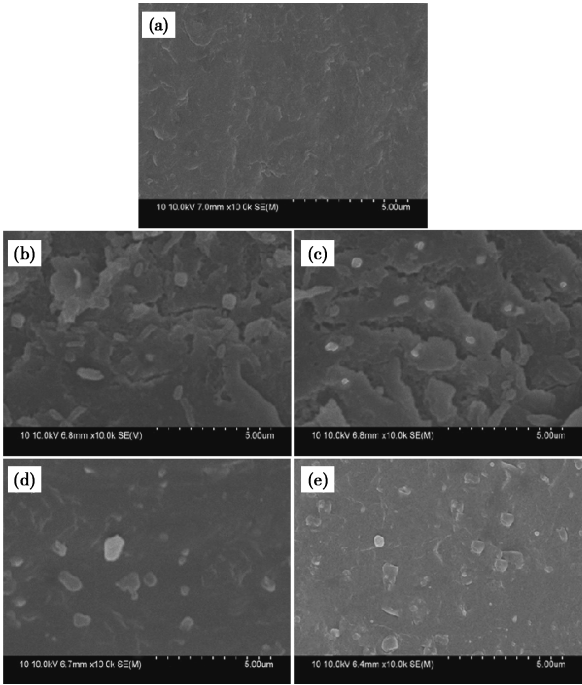


图 5 PSF 原膜及 PSF-g-AA 改性膜的 FESEM 图
[(a)PSF 原膜,未辐照;(b)PSF-g-AA 改性膜,辐照 120s,未添
加 BP;(c)PSF-g-AA 改性膜,辐照 300s,未添加 BP;(d)PSF-g-
AA 改性膜,辐照 120s,BP 质量浓度 0.104%;(e)PSF-g-AA 改
性膜,辐照 300s,BP 质量浓度 0.104%]

图 6 为 PP 原膜及 PSF-g-AA 改性膜的 FESEM 图。

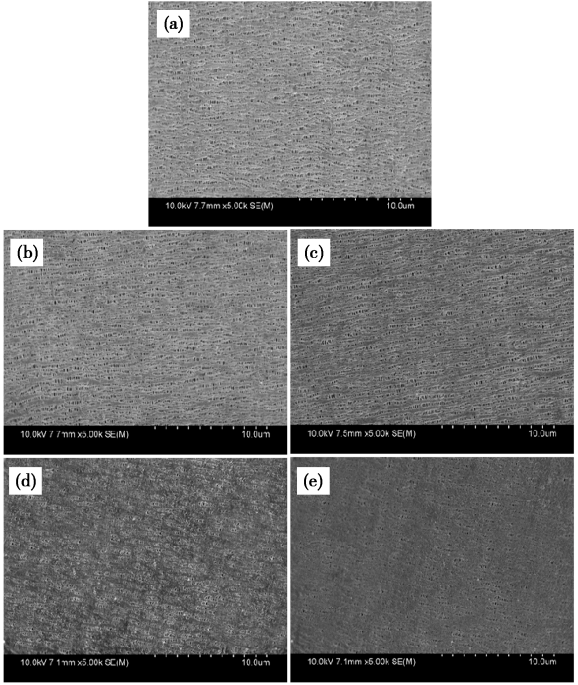


图 6 PP 原膜及 PP-g-AA 改性膜的 FESEM 图
[(a)PP 原膜,未辐照;(b)PP-g-AA 改性膜,辐照 120s,未添
加 BP;(c)PP-g-AA 改性膜,辐照 300s,未添加 BP;(d)PP-g-AA 改
性膜,辐照 120s,BP 质量浓度 0.104%;(e)PP-g-AA 改性膜,辐
照 300s,BP 质量浓度 0.104%]

由图可知,辐照时间 120s,无光敏剂接枝的 PP-g-AA 改性膜[图 6(b)]和辐照时间 300s,无光敏剂接枝的 PP-g-AA 的改性膜[图 6(c)]与 PP 原膜[图 6(a)]相比,其表面形貌几乎无变化,而在辐照时间 120s,光敏剂质量浓度 0.104%接枝的 PP-g-AA 改性膜[图 6(d)]和在辐照时间 300s,光敏剂质量浓度 0.104%接枝的 PP-g-AA 改性膜[图 6(e)]表面孔尺寸明显变小,并且随辐照时间的延长进一步减小,说明添加光敏剂时单体在 PP 膜上成功接枝,而未加光敏剂时,膜表面没有发生光引发接枝聚合反应^[11-12]。

2.3 表面接触角测试分析

PSF、PP 原膜及改性膜的接触角变化曲线分别见图 7 和图 8。PSF 和 PP 原膜的初始静态接触角分别为 80° 和 97° 左右。经接枝改性后,除接枝时未加光敏剂的 PP 膜外,其余改性膜的初始静态接触角均随接枝时单体浓度的增加而降低,这是由于接枝单体具有亲水性的羧基或羟基,提高了膜表面的亲水性^[13]。接枝时不加光敏剂的 PP 膜与原 PP 膜相比,其接触角没有明显变化,说明不加光敏剂时单体在 PP 膜上不能进行接枝反应。

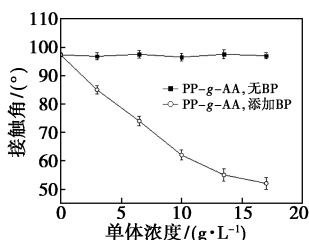
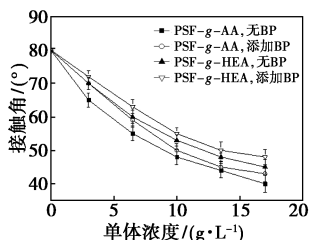


图 7 PSF 原膜及改性膜的水接触角变化曲线图

图 8 PP 原膜及改性膜的水接触角变化曲线图

2.4 纯水通量测试

不同单体改性 PSF 膜纯水通量随单体浓度的变化曲线见图 9。单体浓度为 0 时所对应的点为 PSF 原膜的纯水通量值。对于改性 PSF 膜,无论接枝时是否添加光敏剂 BP,对于 AA 改性膜或 HEA 改性膜,其纯水通量均随单体浓度的增加先迅速增加,达到一个最大值后又略有下降。这是因为纯水通量由膜表面的亲水性和膜孔大小共同控制^[14]。在单体浓度较低时(小于 13.5g/L),膜表面的亲水性是影响膜纯水通量的主要因素。接枝亲水性单体 AA 和 HEA 后,膜表面的亲水性增加,纯水通量增大。而当接枝密度达到一定值后,膜孔大小成为影响纯水通量的主要因素。膜孔大小随接枝密度增加有减小的趋势,而单体浓度对膜孔大小有直接影响,

因此单体浓度增加到一定值后,继续增加单体浓度,纯水通量略有降低。另外,对于同种单体改性膜来说,在相同接枝条件时,改性时未添加光敏剂改性膜的纯水通量略大于添加了光敏剂的改性膜的纯水通量,这是由于未加光敏剂时采用紫外辐照 PSF 膜会对膜有一定的扩孔作用。

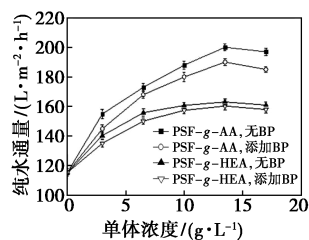


图 9 不同单体改性 PSF 膜纯水通量随单体浓度的变化曲线图

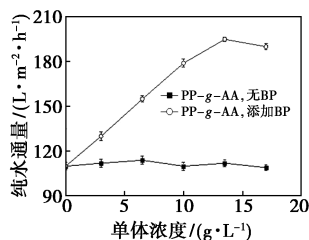


图 10 不同单体改性 PP 膜纯水通量随单体浓度的变化曲线图

不同单体改性 PP 膜纯水通量随单体浓度的变化曲线见图 10。单体浓度为 0 时所对应的点为 PP 原膜的纯水通量值。由图 10 可以看出,对于改性 PP 膜,接枝时添加了光敏剂时,其纯水通量均随单体浓度的增加先迅速增加,达到一个最大值后又略有下降。这是因为纯水通量先由膜表面的亲水性控制,后由膜孔大小控制^[14]。具体表现为,在单体浓度较低时,膜表面的亲水性是影响膜纯水通量的主要因素。而当接枝密度达到一定值后,膜孔大小成为影响纯水通量的主要因素,由膜孔大小成为控制。而未添加光敏剂时,单体 AA 不能在 PP 膜表面引发接枝聚合,因此膜的纯水通量与原膜相比几乎没有变化。

2.5 抗污染性测试

图 11 和图 12 分别为 PSF 和 PP 原膜及其改性膜对 BSA 溶液的截留率随接枝时单体浓度的变化(单体浓度为 0 的点分别对应 PSF 和 PP 原膜对 BSA 溶液的截留率)曲线。由图可以看到,随单体浓度的增大,所有改性 PSF 膜及有光敏剂存在的改性 PP 膜对 BSA 的截留率均增大,这是因为接枝链

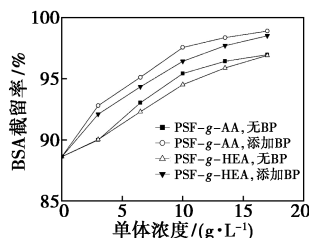


图 11 单体浓度对 PSF 膜的 BSA 截留率的影响曲线图

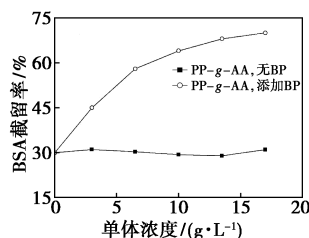


图 12 单体浓度对 PP 膜的 BSA 截留率的影响曲线图

的亲水性和位阻效应妨碍了 BSA 的透过。不加光敏剂改性的 PSF 膜对 BSA 溶液的截留率要小于添加了光敏剂的改性 PSF 膜,进一步验证了不加光敏剂时紫外辐照对 PSF 具有扩孔作用的结论。

图 13 和图 14 为 PSF 和 PP 原膜及改性膜过滤 BSA 溶液并经清洗后的通量恢复率随单体浓度的变化曲线(单体浓度为 0 的点分别对应 PSF 和 PP 原膜的清洗后的通量恢复率值)。图中除不加光敏剂的改性 PP 膜外,其余所有改性膜的通量恢复率均随接枝时单体浓度的增加而增加,这是因为膜的亲水性越强,过滤时通过范德华作用力吸附在膜表面及膜孔内的 BSA 分子量越少,吸附作用力也越弱,因此较高单体浓度改性的接枝膜在过滤时的污染程度较小^[15],污染后也更容易清洗。

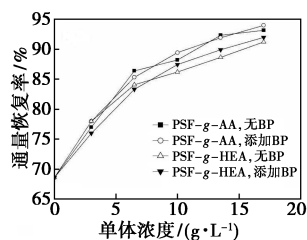


图 13 PSF 膜通量恢复率随单体浓度的变化曲线图

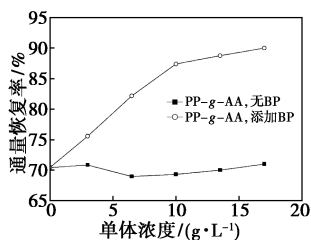


图 14 PP 膜通量恢复率随单体浓度的变化曲线图

3 结论

(1)采用间歇式紫外辐照法,无论 BP 存在与否,AA 和 HEA 两种单体都能够在 PSF 膜上接枝,但无 BP 存在时紫外辐照可能会使 PSF 膜的表面结构受到损伤,孔结构发生变化;对于 PP 膜,只有存在 BP 时,单体才能够在膜上接枝。这说明单体在 PSF 膜上的接枝不依赖于光敏剂,在 PP 膜上的接枝对光敏剂有较强的依赖性。

(2)比较相同条件下的 AA 接枝改性 PSF 及 HEA 接枝改性 PSF 膜,可以看到,AA 在膜上的接枝密度略高于 HEA,AA 改性膜的亲水性和抗污染性也略好于 HEA 改性膜。

本研究为亲水性膜的表面结构设计提供了一定的理论基础,对新型亲水膜的制备具有指导意义。

参考文献

[1] Park J Y, Acar M H, Akthakul A, et al. Polysulfone-graft-poly (ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes [J]. *Biomaterials*, 2006, 27 (6): 856-865.

[2] Nidal Hilal, Oluwaseun O Ogunbiyi, Nick J Miles, et al. Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: a comprehensive review [J]. *Separation Science & Technology*, 2005, 40(10): 1957-2005.

[3] 徐又一, 徐志康. 高分子膜材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 14-17.

[4] 袁晓燕, 盛京, 吕晓龙, 等. 高分子多孔膜的表面改性及抗污染研究 [J]. *化学工业与工程*, 2003, 20(2): 95-99.

[5] Chang I S, Clech P L, Jefferson B, et al. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, 128(11): 1018-1029.

[6] Yang W, Rånby B. Bulk surface photografting process and its applications. II. Principal factors affecting surface photografting [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62(3): 545-555.

[7] Gil E S, Hudson S M. Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates [J]. *Progress in Polymer Science*, 2004, 29(12): 1173-1222.

[8] Schmaljohann D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, 58 (15): 1655.

[9] Taniguchi M, Belfort G. Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 231(1/2): 147-157.

[10] Kang J S, Kie Shim J, Hoon Huh A, et al. Colloidal adsorption of bovine serum albumin on porous polypropylene-g-poly (2-hydroxyethyl methacrylate) membrane [J]. *Langmuir*, 2001, 17(14): 4352-4359.

[11] Goma-Bilongo T, Akbari A, Clifton M J, et al. Numerical simulation of a UV photografting process for hollow-fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 278(1): 308-317.

[12] Yang Y F, Li Y, Li Q L, et al. Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by grafting zwitterionic polymer for anti-biofouling [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 362(1/2): 255-264.

[13] Popescu D, Hoogenboom R, Keul H, et al. Free radical and nitroxide mediated polymerization of hydroxyl-functional acrylates prepared via lipase-catalyzed transacylation reactions [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2010, 48(12): 2610-2621.

[14] Twaites B R, De l H A C, Cunliffe D, et al. Thermo and pH responsive polymers as gene delivery vectors: effect of polymer architecture on DNA complexation in vitro [J]. *Journal of Controlled Release*, 2004, 97(3): 551-566.

[15] Gao X, Wang H, Wang J, et al. Surface-modified PSF UF membrane by UV-assisted graft polymerization of capsaicin derivative moiety for fouling and bacterial resistance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 445(41): 146-155.