

共混改性聚丙烯分离膜的制备与性能研究

奚振宇 王玉杰 张新妙 任鹏飞 杨 丽

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院环保所,北京 100013)

摘 要 在热致相分离法膜制备过程中,采用亲水改性剂对聚丙烯(PP)分离膜进行共混亲水改性,研究了混合稀释剂组成、改性剂含量和制膜温度对膜结构和性能的影响。结果表明:混合稀释剂中豆油质量分数为 80% 时 PP 膜具有均匀贯通的膜孔,铸膜液中改性剂质量分数为 5% 时分离膜具有良好的亲水性和膜孔渗透性。优化芯液温度和纺丝温度,改性 PP 中空纤维膜的初始水通量可以达到 1276L/(m²·h)。

关键词 亲水改性,聚丙烯,分离膜

Study on preparation and property of polypropylene separation membrane by blending modification

Xi Zhenyu Wang Yujie Zhang Xinmiao Ren Pengfei Yang Li

(Institute of Environment Protection, Beijing Research Institute of Chemical Industry,
China Petroleum Chemical Corporation, Beijing 100013)

Abstract In processing of membrane preparation by thermal-induced phase separation method, polypropylene (PP) separation membranes were modified by blending hydrophilic modifier. The effects of composite of mixed diluents, modifier content and temperature of membrane preparation on membrane structure and properties were studied. The study indicated that PP membrane had uniform and connected micro-pores, as the soybean oil content in mixed diluents was 80%. The separation membrane had good hydrophilicity and permeation when the content of modifier in casting solution was 5%. After the optimization of temperature of bore fluid and spinning temperature, the initial water flux of PP hollow fiber membranes modified by hydrophilic agent reached 1276L/(m²·h).

Key words hydrophilic modification, polypropylene, separation membrane

聚丙烯(PP)是一种通用型聚烯烃材料,具有产量大、成本低、化学稳定性良好、耐有机溶剂和微生物侵蚀等优势。PP 膜作为一种常见的分离膜材料,机械强度大、孔隙率高,在水基体系的分离过程中长期使用性能稳定、不易降解,但是 PP 分离膜表面能低,具有较强的疏水性,在水处理和生物分离中易被污染,从而降低了膜的性能,缩短膜组件的使用寿命,同时增加了使用成本,制约了其在膜分离领域的应用。因此根据膜污染的形成原因,需要减少污染物在 PP 膜表面和膜孔中的吸附,从而带来对 PP 分离膜进行亲水性改性的必要性。

对聚合物分离膜的亲水改性方面长期以来有大量的研究,从改性方法类别上,可以分为化学法和物理法两大类。其中化学方法通常是采用技术手段在膜表面引入极性基团或者活性基团,再进一步引发化学反应,常见的有表面氧化法^[1]、紫外光引发接枝

改性法^[2],对于具有精细结构的分离膜来说,在工业上实施存在控制困难等问题。物理方法主要有涂覆法、共混法^[3]、高能辐射法^[4]等。一般来说涂覆法简单易控制、初期效果好,其缺点是涂覆层与膜之间的作用力弱,稳定性较差,增强改性涂层的作用力往往需要增加复杂的操作步骤或者方法^[5]。高能辐射法对实施限制较多,难以推广。共混改性是材料成型加工中直接有效的一种方法,适用于规模化生产。

Irgasurf HL560 是一种商品化的长效聚烯烃织物亲水整理剂,目前主要用于聚烯烃纤维、织物或非织造布以及薄膜制品亲水性能的熔融添加剂,即在材料成型加工过程中采用共混的方式添加,与表面后处理的方式相比,共混改性添加剂能够提供稳定的亲水效果,同时方法简便易于实现,但前种方法的亲水效果稳定性较差。本研究考察了共混 HL 560

改性剂的方法对 PP 分离膜结构和性能的影响,为提高 PP 分离膜性能提供了一定的研究基础。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP,牌号 F280M),茂名石化有限公司;精炼蓖麻油(以下记为 CO),通辽市通华蓖麻化工有限责任公司;豆油(以下记为 SO),市售中粮一级大豆油;无水乙醇、正己烷,均为工业级,西陇化工有限公司;HL560(以下记为 HL),CIBA 公司产品;以上试剂未经处理直接使用。

1.2 膜的制备

平板膜采用文献[6]方法制备。

中空纤维膜样品采用自制中空纤维膜纺丝机(图1),制备过程如下:将一定质量比的 SO 和 CO 作为稀释剂混合均匀,得到均匀溶液,作为混合稀释剂。再将一定质量比的混合稀释剂和 PP 先后加入到纺丝釜中,加热至 170~200℃,同时搅拌 1~2h,之后静置脱泡 1.5h,得到均匀的铸膜液。将芯液加热至 60~120℃。铸膜液经过过滤器后使用齿轮计量泵输送至喷丝头,同时将芯液引入到喷丝头,喷丝头为双套管式,铸膜液通过喷丝头后经过一定距离的气隙,进入凝固浴,形成中空纤维,用导丝轮导出,使用卷绕机收卷,最后经过萃取去除稀释剂,干燥后得到中空纤维膜。

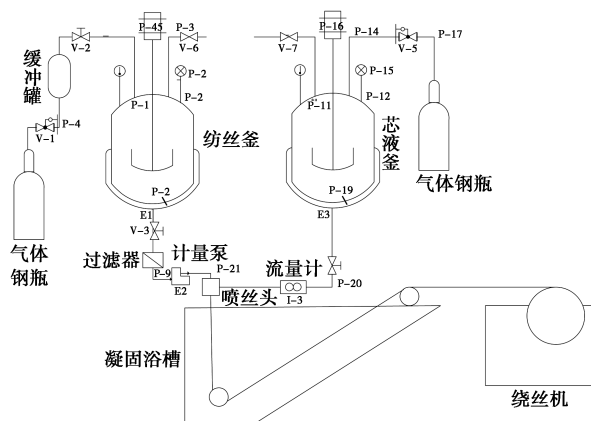


图1 中空纤维膜纺丝机示意图

1.3 测试与表征

膜的表面化学结构采用全反射红外分析仪(FT-IR, Nicolet 380 型, Thermal Fisher 公司);膜的形貌和能谱使用环境扫描电子显微镜(SEM, XL-30 型, Philips 公司)观察和测试;接触角采用接触角测量仪(Kruss Easydrop 型)测定;水通量采用自制测试装置,在 0.1MPa 下测试。

2 结果与讨论

图2为HL的FT-IR谱图。由图可见,除了较为明显的 2848cm⁻¹和 2916cm⁻¹两个强峰是CH₂的C—H伸缩振动吸收峰,1377cm⁻¹为—CH₃对称变形振动,1464cm⁻¹为—CH₂—弯曲振动,C—H面外弯曲振动峰位于719cm⁻¹,根据这些碳链上最常见的吸收峰,推测 3650~3150cm⁻¹之间的宽峰为—NH 或者—OH 伸缩振动峰,1124cm⁻¹为—C—O—C—伸缩振动峰,说明 HL 含有极性基团。

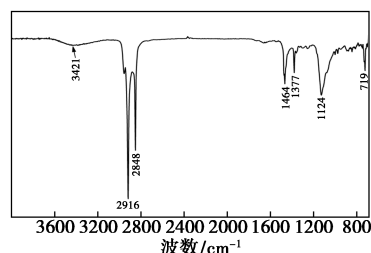


图2 HL 改性剂的 FT-IR 谱图

2.1 稀释剂组成对膜结构的影响

根据稀释剂筛选原则[7],需选用与聚合物有适宜相容性的稀释剂。由于 SO 是与 PP 相容性好的稀释剂,CO 是与 PP 相容性较差的稀释剂,可在混

表1 稀释剂组成条件实验

编号	SO 在混合稀释剂中含量/%	HL 改性剂添加量/%
1#	60	10
2#	70	10
3#	80	10

注:添加量为在铸膜液中的质量百分比,下同。

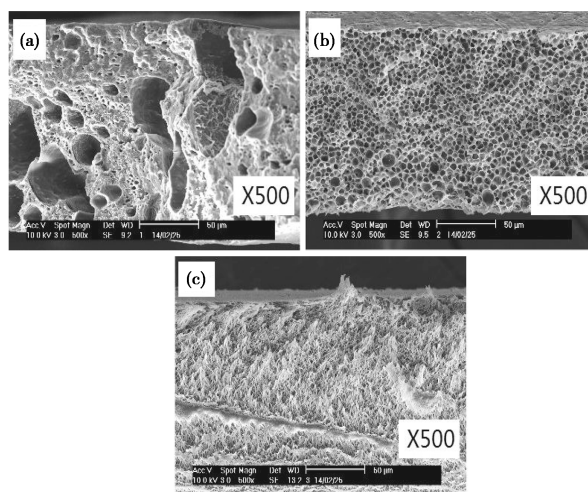


图3 不同稀释剂组成对 HL 改性 PP 膜结构的影响
(HL 在铸膜液中质量分数为 10%)

[(a)1#;(b)2#;(c)3#]

合稀释剂中通过组成调整来控制与聚合物的相容性。本实验考察了在 HL 存在情况下铸膜液中混合稀释剂组成对 PP 膜结构的影响,实验混合条件见表 1,3 个样品的 SEM 图见图 3。

由图 3 可见,HL 含量均为 10% 时,当 SO 在混合稀释剂中百分比低于 60% 则出现分布不均匀的明显大孔结构,SO 含量达到 70% 时得到不贯通的均匀封闭蜂窝孔,SO 含量进一步提高达到 80% 则得到均匀贯通的海绵孔,因而本实验中采用 SO 含量为 80% 的混合稀释剂,同时也证明在 HL 存在的情况下,SO/CO 混合稀释剂表现出与文献中类似的相容性调整规律。

2.2 HL 含量对膜结构和亲水性的影响

HL 作为一种与 PP 有良好相容性的改性剂,含

表 2 HL 改性条件实验

编号	SO 在稀释剂中含量/%	HL 改性剂添加量/%	O 含量/%
3 [#]	80	10	2.05
4 [#]	80	8	1.95
5 [#]	80	5	1.42
6 [#]	80	4	1.36
7 [#]	80	3	1.30
8 [#]	80	2	1.28

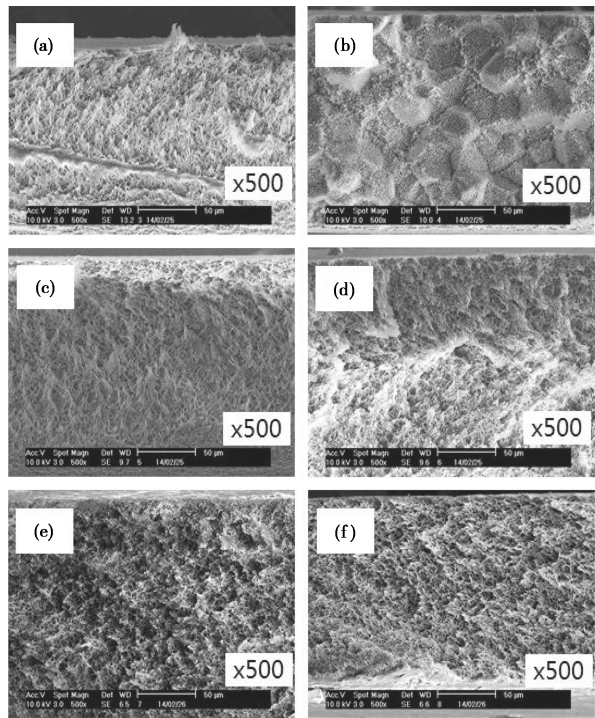


图 4 HL 含量对 PP 膜结构的影响
(SO 在稀释剂中含量为 80%)

[(a)3[#]; (b)4[#]; (c)5[#]; (d)6[#]; (e)7[#]; (f)8[#]]

有亲水性基团,考察 HL 在铸膜液中含量的变化对膜结构和亲水性的影响,实验条件见表 2,相应样品的 SEM 图见图 4。

由表 2 可见,当 HL 含量从 10% 降至 2% 时,膜表面的 O 元素含量从 2.05% 降至 1.28%。从图 4 可见,HL 含量从 10% 降至 5% 时,膜孔的贯通性增加,当继续降低 HL 含量至 2% 时,HL 含量对膜孔结构影响不明显。

对 3[#]、4[#]、5[#] 和 6[#] 样品进行接触角测试,结果见图 5。由图可见,膜的初始接触角在 90° 左右,并随时间有较明显降低,在 600s 内降低至 60° 以下,随着 HL 含量减少,接触角下降速度减缓,其中 5[#] 的降速最快,可以在 300s 降低至 13°,推测与膜表面孔结构有关。

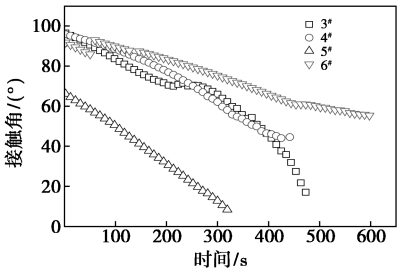


图 5 3[#]、4[#]、5[#] 和 6[#] 样品的接触角变化趋势图

进一步对 3[#]、4[#]、5[#] 和 6[#] 样品进行 SEM 分析,结果见图 6。由图可见,随着 HL 含量从 10% 减少到 5%,膜表面微孔增多,HL 含量进一步减少到 4% 后,膜表面微孔减少,结合断面结构分析结果可以认为 HL 的加入促进了液-液相分离的发生,HL 含量减少则提高了稀释剂与 PP 的相容性,进一步提高膜孔的贯通性,当 HL 含量减少到一定程度则对膜孔结构影响减弱。因此,HL 含量同时影响膜

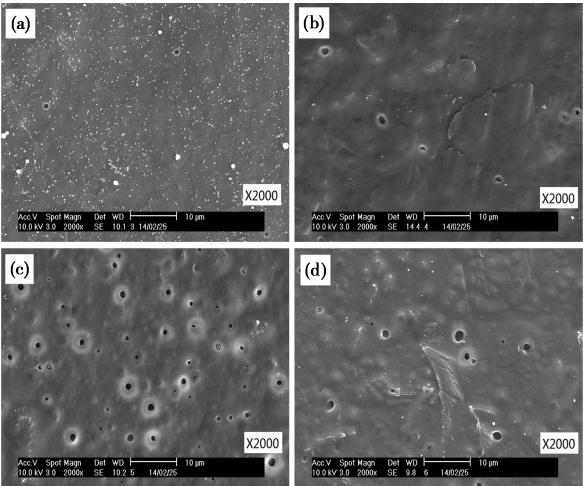


图 5 3[#] (a)、4[#] (b)、5[#] (c) 和 6[#] (d) 样品的 SEM 图

表面形貌和亲水性,综合印证了接触角测试结果,同时表明 5% 的 HL 含量得到的膜孔结构和膜渗透性较好。

2.3 纺丝条件的影响

优化稀释剂和 HL 含量后,采用 HL 共混改性 PP 中空纤维膜,纺丝条件见表 3。制得的样品按照实验部分所述方法进行水通量测试,结果见图 7。

表 3 HL 改性纺丝实验条件

编号	芯液温度/℃	纺丝温度/℃
a	110	164
b	120	164
c	130	164
d	140	164
e	140	168
f	140	172

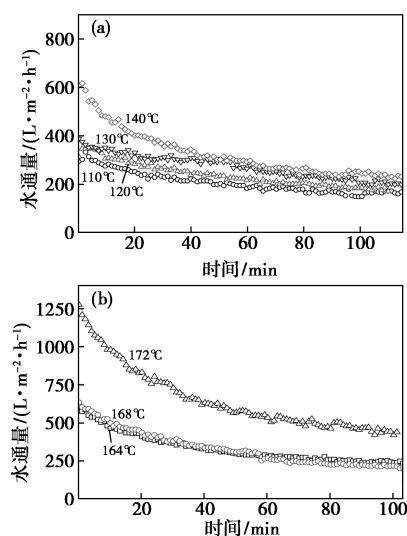


图 7 芯液温度(a)和纺丝温度(b)对 PP 膜通量的影响

由图 7 可见,纺丝芯液温度从 110℃ 升高到 140℃,水通量有所上升,测试 60min 后的通量从 191L/(m²·h)上升到 290L/(m²·h),推测原因是芯液温度升高,在膜丝凝固的分相过程中降温速率越快,越容易形成连续贯通的微孔结构,同时由于芯液温度超过 150℃ 后纺丝成膜稳定性下降,因而芯液温度应在稳定条件下选择较高温度。另外一方面,在纺丝过程中纺丝温度从 164℃ 提高到 168℃,膜的初始水通量略有上升,纺丝温度增加到 172℃,水通量有明显增大,从 168℃ 的 635L/(m²·h)提高到 172℃ 的 1276L/(m²·h),测试 60min 后的通量从

265L/(m²·h)提高到 522L/(m²·h),分析原因同样是由于提高纺丝温度增加了分相过程中的降温速率,促进了贯通微孔的形成,而纺丝温度过高同样存在稳定性下降的现象。

因而需要在可纺丝的条件下选择较高温度,在本实验中优选芯液温度和纺丝温度分别为 140℃ 和 168℃,水通量测试 60min 后,HL 共混改性 PP 中空纤维膜通量可达到 522L/(m²·h)。

3 结论

通过对 HL 共混改性 PP 分离膜过程中多种因素的考察,优选了制膜条件,制备的 PP 中空纤维膜具有良好的性能。

(1)在混合稀释剂中 SO 含量为 80%,HL 在铸膜液中含量为 5% 时制得的 PP 膜具有良好的膜孔渗透性和亲水性,接触角最快可以在 300s 内降低至 13°。

(2)采用 HL 共混改性的 PP 中空纤维膜在制膜过程中优选的芯液温度和纺丝温度分别为 140℃ 和 168℃,水通量测试 60min 后,HL 共混改性 PP 中空纤维膜通量可达到 522L/(m²·h)。

参考文献

- [1] 刘贯一.聚丙烯中空纤维膜表面亲水改性试验[J].河北理工学院学报,2000,22(4):80-85.
- [2] Yang Qian, Hu Mengxin, Dai Zhengwei, et al. Fabrication of glycosylated surface on polymer membrane by UV-induced graft polymerization for lectin recognition [J]. Langmuir, 2006, 22(22): 9345-9349.
- [3] Hiroya H, Kiyonobu O, Toshinobu K, et al. Porous polyefin fiber: JP Patent No. 63-287459[P]. 1990-05-22.
- [4] Shim J K, Na H S, Lee Y M, et al. Surface modification of polypropylene membranes by γ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 190(2): 215-226.
- [5] Wang Chanchan, Yang Fenglin, Liu Lifen, et al. Hydrophilic and antibacterial properties of polyvinyl alcohol/4-vinylpyridine graft polymer modified polypropylene non-woven fabric membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 345(1-2): 223-232.
- [6] 奚振宇,王玉杰,杨永强,等.稀释剂和成核剂对聚丙烯平板膜结构和性能的影响[J].化工新型材料,2018,46(5):130-133.
- [7] 杨振生.热致相分离法 iPP 中空纤维微孔膜及其形态结构研究[D].天津:天津大学,2005.

收稿日期:2019-02-28