

复合纳米 SiO_2 改性聚对苯二甲酸乙二醇酯亲水膜的制备与表征

陈雨琴 谭文渊* 付大友 李佳祁 蔡林宏

(四川轻化工大学化学工程学院, 自贡 643000)

摘要 采用共混-改性接枝法进行了亲水膜制备研究,以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为铸膜液原料,与三氯化铁共混成膜后,将硬脂酸改性后的纳米 SiO_2 接枝到共混膜上,制备出强亲水性的改性接枝膜,使用光学显微镜、接触角测量仪对亲水膜的均匀性及亲水性进行表征。结果表明:当 PET 塑料块含量为 3.5%,搅拌时间 6h 时,制备的原膜分布均匀,接触角为 76.45° 。当在铸膜液中添加三氯化铁的浓度为 0.6%时,制备的共混膜接触角降至 13.26° ,以 $m(\text{硬脂酸}):m(\text{纳米 } \text{SiO}_2)=0.125$ 的配比改性纳米 SiO_2 ,接枝 24h,改性接枝膜接触角由 13.26° 下降到 0° ,表现出强亲水性。三氯化铁与 PET 铸膜液共混,接枝硬脂酸改性的纳米 SiO_2 后,明显提高了 PET 原膜表面的亲水性。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,纳米 SiO_2 ,三氯化铁,亲水性,改性

Preparation and characterization of composite nano- SiO_2 modified PET hydrophilic membrane

Chen Yuqin Tan Wenyuan Fu Dayou Li Jiaqi Cai Linhong

(College of Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000)

Abstract The preparation of hydrophilic membranes was studied by blending-modified grafting. Using PET as a raw material for the casting solution, after blending with ferric chloride to form a film, the nano-silica modified with stearic acid was grafted onto the blended film to prepare a highly hydrophilic modified graft film. The films were characterized by optical microscope and contact angle measuring instrument. The results shown that when the PET mass was 2.4g and the stirring time was 6h, the prepared original film was evenly distributed, and the contact angle was 76.45° . When 0.3g of ferric chloride was added to the casting solution, the contact angle of the film was decreased from 56.39° to 13.26° . The nano-silica was modified by the ratio of $m(\text{stearic acid}):m(\text{nano-silica})=3:20$, and grafted for 24h, the contact angle of the modified graft film decreased from 13.26° to 0° . The strong hydrophilicity was shown. The ferric chloride was blended with the PET casting solution, and the hydrophilicity of the surface of the PET original film was obviously improved after the grafting of the stearic acid-modified nano-silica.

Key words PET film, nano SiO_2 , ferric chloride, hydrophilicity, modification

亲水膜材料在油水分离、污水处理、水质净化等方面有着广泛的用途,我国政府提出的五大发展理念,其中绿色发展就是要解决好人与自然和谐共生的问题^[1-2]。因此,对于亲水膜材料需要进一步研究运用。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是目前最重要的合成材料之一,具有良好的机械性能和化学稳定性,在农业生产、纺织加工及污水处理等各个领域得到了广泛应用^[3-5]。但由于其分子结构对称,结晶度比

较高,分子中没有强极性基团,所以亲水性较差,很大程度上限制了 PET 材料在油水分离、污水处理、水质净化等方面的使用性能^[6-8]。为了使疏水性膜变为亲水性膜就必须对材料进行表面改性,改性成功的关键就在于选择优良的膜基材、接枝适合的界面改性剂以及适当添加不同的无机纳米粉体(如纳米 SiO_2 、 Al_2O_3)以提高材料的亲水性能^[9-12]。随着纳米合成技术和仿生科学的不断发展,利用低表面能物质来改性修饰制备亲/疏水性材料已取得重大

基金项目:四川理工学院研究生创新基金资助项目(y2018058);国家公安部重点项目(2017JSYJA14)

作者简介:陈雨琴(1993-),女,硕士研究生,主要从事环境监测方向的研究。

联系人:谭文渊,高级实验师。

突破。如经常使用的方法有辐射表面接枝技术、溶胶-凝胶技术、共聚共混技术及化学气相沉积技术等^[13-14]。

毛雪峰^[15]采用共聚和原位聚合的方法,以苯基乙胺(PEA)为共聚单体,并添加无机纳米 SiO₂ 来改性 PET 纤维,改性的 PET 纤维结构未发生改变,且总体分散均匀、亲水性增加。为了提高 PET 材料表面的亲水性,陈冰等^[16]应用低温氩等离子体对 PET 进行表面处理,PET 膜的亲水性得到了显著提高。Babaahmadi 等^[17]通过石墨烯氧化物的原位还原和交联对 PET 织物进行表面改性,通过氧化石墨烯(GO)与 SnCl₂ 的还原和交联制备了耐用的导电 PET 织物。已经观察到良好的耐洗牢度和机械稳定性,证实了化学交联和热消退对导电涂层在 PET 织物表面上的持久性及有效性。

一般来说,增加膜的亲水性是解决膜污染的途径之一,通常膜的亲水性能提高,其抗污染能力必然增强。前期的研究工作取得较大成果,但很多方法要么步骤繁多,要么就会改变膜孔结构而导致膜的其他性能变差。本研究旨在利用三氯化铁与 PET 材料共混,制得共混膜后配位硬脂酸改性后的纳米 SiO₂,最后制备出表面浸润性好且分布均匀的亲水膜材料。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)原材,农夫山泉矿泉水瓶;纳米 SiO₂ (30±5nm),上海迈坤化工有限公司;三氯化铁(化学纯),天津市福晨化学试剂厂;1,1,2,2-四氯乙烷、苯酚、硬脂酸,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;丙酮、甲苯,均为分析纯,重庆川东化工(集团)有限公司。

接触角测量仪(JC2000D 型),上海中晨数字技术设备有限公司;透反射偏光显微镜(XKP-607 型),上海中恒仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市英峪仪器厂;恒温鼓风干燥箱(DHG-9140B 型),上海琅玕实验设备有限公司。

1.2 样品的制备

将废弃 PET 矿泉水瓶彻底清洗,保证无杂质及污染物;用剪刀将瓶身裁剪成小面积的塑料块,经去离子水清洗数次,烘干贮存备用。

1.2.1 PET 原膜的制备

取一定量 PET 塑料块,加入溶解后的苯酚和

1,1,2,2-四氯乙烷,搅拌使之溶解完全。吸取 PET 铸膜液于载玻片上,然后用玻璃棒来回滚动使之铺展成一定厚度的均匀薄层,70℃ 恒温干燥 5h,保证膜液中有有机溶剂完全挥发,从而形成一层厚度均匀的固体膜。

1.2.2 PET 共混膜及改性接枝膜的制备

取一定量的三氯化铁和丙酮溶液,震荡摇匀,再加入 PET 铸膜液,3~4r/s 转速下充分搅拌 2~6h。取 PET 共混铸膜液以用与原膜相同的方式制备成膜。取一定量的纳米 SiO₂ 和硬脂酸于圆口烧瓶,加入甲苯,55℃ 下搅拌 6h。加入适量经硬脂酸改性后的纳米 SiO₂ 溶液于 PET 的共混膜中,浸泡 24h。用去离子水清除残留溶剂,静止自然风干。实验工艺简图见图 1。

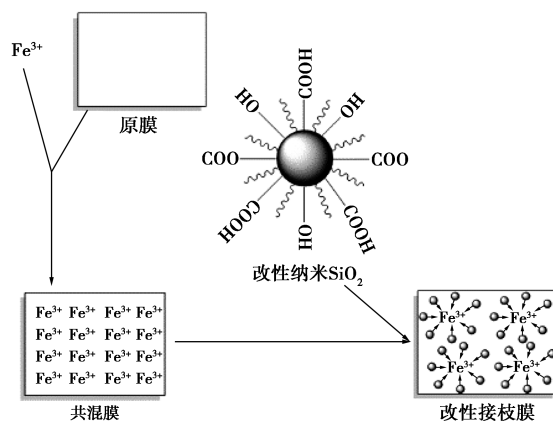


图1 实验工艺简图

1.3 样品的表征

采用接触角测量仪测定 PET 原膜、PET 共混膜及 PET 改性接枝膜的接触角;采用透反射偏光显微镜测试膜表面的均匀性。

2 结果与讨论

2.1 溶解时间对 PET 膜表面光滑度的影响

溶解时间(2h 和 6h)对 PET 膜表面光滑度的影响见图 2。由图可知,溶解 2h 后 PET 膜表面有少许未溶解的黑色细小块状物,整个膜表面不如溶解

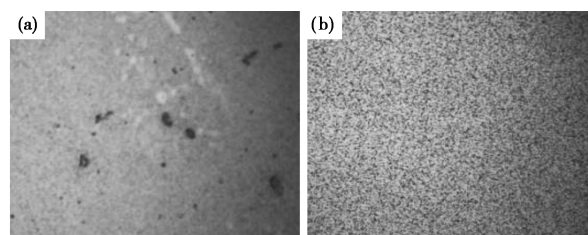


图2 溶解时间对 PET 膜表面光滑度的影响

[(a)溶解 2h;(b)溶解 6h]

6h 后均匀光滑,分布紧密。这是由于溶解时间较短时,其微小的 PET 高分子链还未完全舒展开,因此制备的 PET 膜会表现出表面光滑度不够优良等缺陷。因此选择搅拌溶解时间为 6h。

2.2 PET 塑料块含量对 PET 膜亲水性的影响

PET 塑料块含量对 PET 膜亲水性的影响见图 3。由图可知,原膜表面的接触角在一定范围内随 PET 塑料块含量增加而增大。随着 PET 塑料块含量增加,分子之间由于氢键作用而抵消部分张力,因此制备的原膜表面积不断增大,增大界面面积会使界面吉布斯函数增加,导致其越不易于被润湿,故随着 PET 塑料块含量增加,亲水性减小。对应于 PET 质量分数为 0.75% 的载玻片上形成的透明薄膜,不仅薄膜形状不规则,而且成膜面积不大,综合考虑成膜面积,膜韧性强度,膜亲水性大小等因素,选择 PET 塑料块含量为 3.5%,制备的原膜分布均匀,接触角为 76.45°。

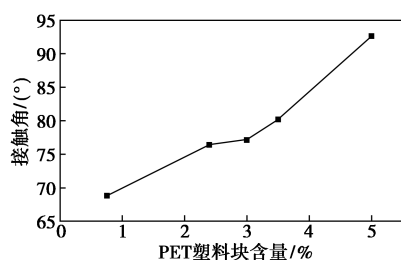


图 3 PET 塑料块含量对 PET 膜亲水性的影响

2.3 各因素对 PET 共混膜亲水性的影响

2.3.1 三氯化铁含量

在 PET 塑料块含量为 3.5%, 搅拌时间 6h 的条件下, 考察三氯化铁含量对 PET 共混膜亲水性的影响, 结果见图 4。

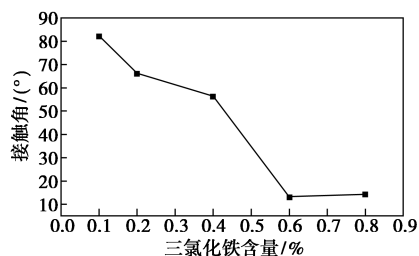


图 4 三氯化铁含量对 PET 共混膜亲水性的影响

由图可知,三氯化铁含量在 0.1%~0.6% 之间时共混膜表面接触角由 82.23° 下降到 13.26°, 亲水性能明显增加。此后继续增加三氯化铁含量对 PET 材料亲水性影响不大。PET 共混膜接触角下降是因为添加三氯化铁增加了材料表面的粗糙度, 对改善 PET 材料表面的亲水性具有主导作用。

三氯化铁含量对 PET 共混膜表面形貌的影响见图 5。

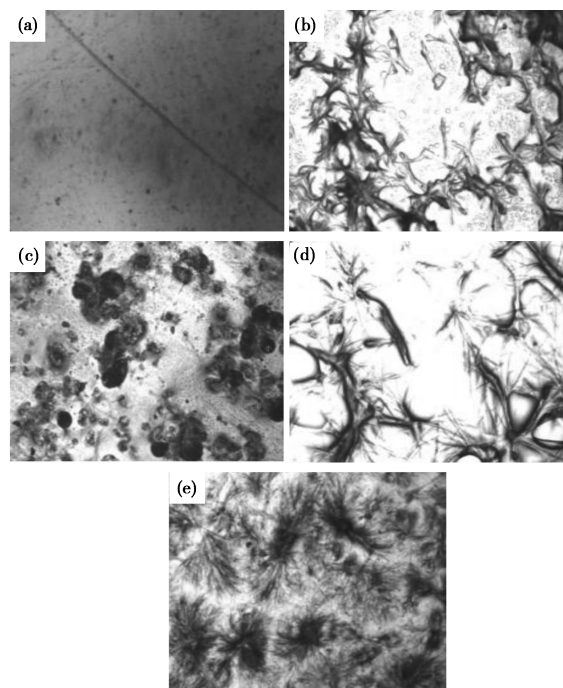


图 5 三氯化铁含量对 PET 共混膜表面形貌的影响
[(a)0.1%;(b)0.2%;(c)0.4%;(d)0.6%;(e)0.8%]

由图可见,三氯化铁在 PET 膜表面的分布呈现出趋于均匀的态势,与 PET 融合的过程也表现出由小到大的趋势,三氯化铁含量较少(0.1%)时,膜表面基本没有任何物质,共混膜表面和原膜表面没有太大差异,其后增加三氯化铁含量,当其含量为 0.2% 时,三氯化铁基本直接平铺于 PET 膜上,两者的融合仅仅表现在空间维度的重叠。而其含量为 0.4% 时,三氯化铁在外界搅拌下以球状形式表现,部分与 PET 融合,原膜表面由内到外生长出三氯化铁小颗粒。进一步增加三氯化铁含量到 0.6%,三氯化铁以针状的形式镶嵌到原膜中,并且在原膜上分布出不同半径的小圆孔,这些小圆孔为进一步接枝改性纳米 SiO_2 提供了很好的载体,对于是否成功制备改性接枝膜具有重要影响。当三氯化铁含量为 0.8% 时,其以珊瑚状形态一簇一簇紧密分布于原膜上,理论上这种分布更有利于纳米 SiO_2 的负载,极大地增强了亲水性,但实际操作中效果并不明显。因此,综合膜的亲水性考虑,三氯化铁含量为 0.6% 时最佳。

2.3.2 $m(\text{硬脂酸}):m(\text{纳米 SiO}_2)$ 配比

在 PET 塑料块含量为 3.5%, 搅拌时间 6h 的条件下,考察三氯化铁含量不同时, $[m(\text{硬脂酸}):m(\text{纳米 SiO}_2)]$ 配比对 PET 膜亲水性的影响见图 6。

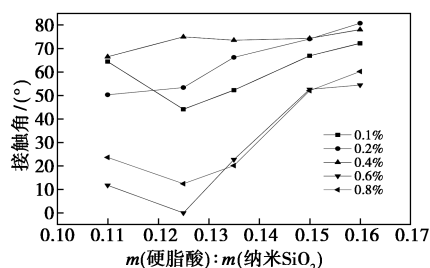


图 6 三氯化铁含量不同时 $[m(\text{硬脂酸}):m(\text{纳米 SiO}_2)]$ 对比对 PET 共混膜亲水性的影响

由图可见,当三氯化铁质量分数在 0.1%~0.4% 区间时,PET 共混膜不论浸泡到何种配比的改性纳米 SiO_2 溶液中,其接触角都在 40° 以上,亲水性并不理想。当三氯化铁质量分数在 0.6%~0.8% 时,PET 共混膜浸泡到不同 $m(\text{硬脂酸}):m(\text{纳米 SiO}_2)$ 中,只有 $m(\text{硬脂酸}):m(\text{纳米 SiO}_2)$ 大于 0.135 时,其接触角明显上升,其余均在 30° 以下。尤其是三氯化铁质量分数为 0.6% 的 PET 共混膜浸泡在 $m(\text{硬脂酸}):m(\text{纳米 SiO}_2)$ 为 0.125 的改性纳米 SiO_2 溶液中,接触角达到 0° ,表现出优异的超亲水性能。故在改性纳米 SiO_2 的过程中,宜采用 $m(\text{硬脂酸}):m(\text{纳米 SiO}_2)$ 为 0.125 的配比。

2.4 接枝时间对 PET 改性接枝膜亲水性的影响

在 PET 塑料块含量为 3.5%,搅拌时间 6h,三氯化铁质量分数为 0.6%, $m(\text{硬脂酸}):m(\text{纳米 SiO}_2)$ 为 0.125 的条件下,考察接枝时间对 PET 改性接枝膜亲水性的影响,结果见图 7。

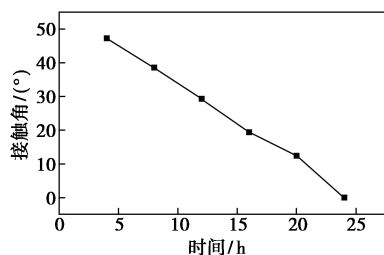


图 7 接枝时间对 PET 改性接枝膜亲水性的影响

由图可知,接枝时间为 4h 时,接触角为 47.16° ,随着接枝时间的增加,改性接枝膜的接触角明显下降,亲水性逐渐增加。接枝时间达到 24h 后,接触角达到 0° 。这是由于长时间的浸泡接枝,使得共混膜表面的配位接枝位点达到饱和,使其具有强亲水性。所以,实验中配位接枝硬脂酸改性的纳米 SiO_2 的浸泡时间为 24h。

2.5 去离子水浸泡时间对 PET 改性接枝膜亲水性的影响

去离子水浸泡时间对 PET 改性接枝膜亲水性

的影响见图 8。

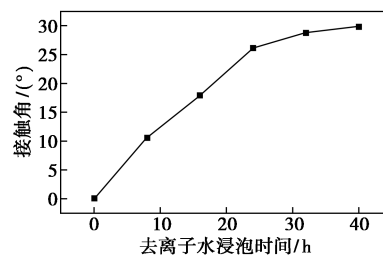


图 8 去离子水浸泡时间对 PET 改性接枝膜亲水性的影响

由图可知,随着去离子水浸泡时间的增加,PET 改性接枝膜的接触角逐渐变大,亲水性减弱。当去离子水浸泡时间在 0~24h 区间内,其接触角上升趋势最为明显,这是因为 PET 改性接枝膜表面外层上没有以配位键结合或键能很小的纳米 SiO_2 大量脱落。膜表面的 Fe^{3+} 与改性后的纳米 SiO_2 粒子以配位键紧密结合,键能较大,不易被破坏,所以当去离子水浸泡时间大于 24h 时,接枝膜接触角增大的趋势变缓。

2.6 透反射偏光显微分析

PET 原膜、PET 共混膜和 PET 改性接枝膜的透反射偏光显微图见图 9。

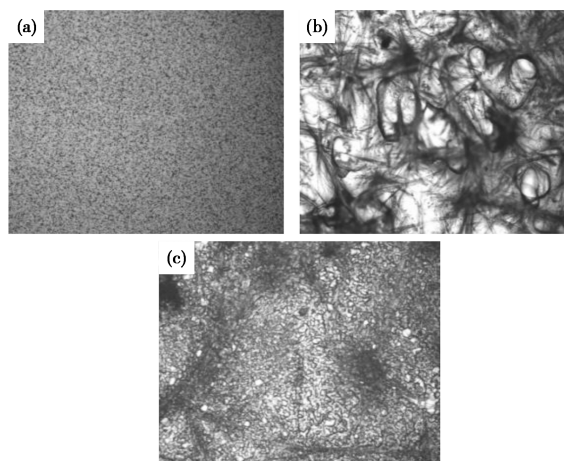


图 9 PET 原膜(a)、PET 共混膜(b)和 PET 改性接枝膜(c)的透反射偏光显微图

由图可见,PET 原膜表面紧致光滑,分布平整,没有凹陷,PET 共混膜表面的三氯化铁以针状物形式杂乱分布于 PET 原膜上,凹凸不平,并在原膜表面分布形成许多大小不一的小圆孔,这是由在 PET 铸膜液中共混三氯化铁造成的。PET 改性接枝膜表面起伏不平,与 PET 共混膜相比,表面有许多囊泡凸起,这是由于表面配位了经硬脂酸改性的纳米 SiO_2 。

3 结论

采用共混-改性接枝法制备 PET 亲水膜,通过溶解 PET 材质得到铸膜液,进一步探究在铸膜液中加入不同含量的三氯化铁制备 PET 共混膜,然后在 PET 共混膜上接枝经硬脂酸改性后的纳米 SiO_2 ,制备了具有较好亲水性的 PET 改性接枝膜。实验发现,当 PET 含量为 3.5% 且溶解时间大于 6h,该铸膜液制备的原膜性能较为良好,在铸膜液中加入的三氯化铁含量为 0.6% 时,共混膜接触角降至 13.26° ,表现出良好的亲水性能,进一步把共混膜浸泡在经硬脂酸改性后的纳米 SiO_2 溶液 24h 后,改性接枝膜接触角由 13.26° 下降到 0° ,表现出强亲水性。因此,三氯化铁与 PET 铸膜液共混,进一步接枝硬脂酸改性的纳米 SiO_2 ,可以明显地提高 PET 原膜表面的亲水性。由于配位接枝需要一定时间,实验表明配位接枝浸泡时间为 24h。但 PET 改性接枝膜并不稳固,随着 PET 改性接枝膜在去离子水中浸泡时间的延长,其表面纳米 SiO_2 脱落越多,测量发现其接触角有增大的趋势。

参考文献

- [1] 李瑞恒.超亲水超疏油膜材料的制备及其在油水分离中的应用[D].重庆:重庆理工大学,2018.
- [2] 钟义信.信息科学原理[M].重庆:北京邮电大学出版社,2002,10-11.
- [3] 赵德仁,张慰盛.高聚物合成工艺学[M].北京:化学工业出版社,2015,392-393.

(上接第 87 页)

参考文献

- [1] Raftopoulos K N, Pielichowski K. Segmental dynamics in hybrid polymer/POSS nanomaterials[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 52: 136-187.
- [2] Zhou H, Ye Q, Xu J. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1(2): 212-230.
- [3] Wu Jian, Patrick T M. POSS polymers: physical properties and biomaterials applications[J]. Polymer Reviews, 2009, 49(1): 25-63.
- [4] Kung M C, Rioski M V, Missaghi M N, et al. Organosilicon platforms: bridging homogeneous, heterogeneous, and bioinspired catalysis[J]. Chemical Communications, 2014, 50(25): 3262-3276.
- [5] Cheng Y, Tian S, Shi Y, et al. Benzocyclobutene organosiloxane resins prepared by alcoholysis of BCB functionalized chlorosilane for highly crosslinked low-k thermosets[J]. European

- [4] 陈俊,刘正英,黄锐,等.PET 改性研究进展[J].中国塑料,2003,17(6):20-25.
- [5] 卢攀峰,阎修维,刘敏,等.PET 改性研究进展及应用现状[J].中国塑料,2008,22(10):1-6.
- [6] 罗辉.基于 PET 仿棉共聚酯纤维的制备及其结构性能研究[D].上海:东华大学,2014.
- [7] 王妮,黄敏,王振杰,等.仿棉聚酯纤维的结构与性能[J].国际纺织导报,2015,43(9):4.
- [8] 郭双祯,王力,史真真.污水处理膜材料的亲水改性及其研究进展[J].膜科学与技术,2015,35(1):131-135.
- [9] 吕宏峰,闫卫平,刘志环,等.紫外/臭氧法 PDMS 表面亲水改性机理研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(4):1033-1037.
- [10] 刘志勇,王锦艳,阎庆玲,等.含杂环聚芳醚腈酮的亲水改性[J].高分子学报,2006(7):931-935.
- [11] 王明花,王利,方少明,等.两亲聚合物改性 PVDF 膜处理含油废水的研究[J].膜科学与技术,2015,35(3):76-80.
- [12] 周圣文,方亮,赵欢.氯化亚锡和纳米二氧化硅对 PET 材料表面亲水性影响[J].表面技术,2016,45(4):213-217.
- [13] 王峰,朱海霖,张华鹏,等.聚四氟乙烯包缠中空纤维膜的制备及其亲水改性[J].纺织学报,2016,37(2):35-38.
- [14] 梅德俊,朱海霖,郭玉海,等.聚四氟乙烯平板膜的亲水改性研究[J].水处理技术,2016,42(4):42-45.
- [15] 毛雪峰.PEA/纳米 SiO_2 改性 PET 的制备及性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2016.
- [16] 陈冰,陈银,王红卫.低温氩等离子体表面改性提高 PET 亲水性[J].纺织学报,2007,28(6):28-31.
- [17] Babaahmadi V, Montazer M, Wei G. Surface modification of PET fabric through in-situ reduction and cross-linking of graphene oxide: towards developing durable conductive fabric coatings[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2018, 545: 16-25.

收稿日期:2019-06-13

Polymer Journal, 2017, 95: 440-447.

- [6] Kawakami Y, Kakihana Y, Miyazato A, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes with controlled structure: formation and application in new Si-based polymer systems[M]//Silicon Polymers. Berlin: Berlin Heidelberg Springer, 2010: 185-228.
- [7] Sellinger A, Laine R M. Silsesquioxanes as synthetic platforms. 3. photocurable, liquid epoxides as inorganic/organic hybrid precursors[J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(8): 1592-1593.
- [8] Lee L H, Chen W C. Organic-inorganic hybrid materials from a new octa (2,3-epoxypropyl) silsesquioxane with diamines[J]. Polymer, 2005, 46(7): 2163-2174.
- [9] Zhang D, Liang E, Li T, et al. Environment-friendly synthesis and performance of a novel hyperbranched epoxy resin with a silicone skeleton[J]. RSC Advances, 2013, 3(9): 3095-3102.
- [10] Bai H, Huang C, Jun L, et al. Modification of liquid silicone rubber by octavinyl-polyhedral oligosilsesquioxanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(36): 43906.

收稿日期:2018-08-20

修稿日期:2019-09-16