

聚偏氟乙烯膜亲水改性及其性能表征

陈雨琴 谭文渊* 付大友 李佳祁 谭波

(四川轻化工大学化学工程学院, 自贡 643000)

摘 要 采用共混-紫外接枝法制备亲水膜,以聚偏氟乙烯(PVDF)为铸膜液原料,N,N-二甲基乙酰胺为溶剂,纳米碳酸钙、纳米二氧化硅为共混剂,二苯甲酮(BP)为光引发剂接枝丙烯酸。用光学显微镜、接触角测量仪对制备的共混膜的均匀性和亲水性进行表征。结果表明,当 PVDF 的含量为 12%(质量分数),搅拌时间为 3h 时,制备的亲水膜均匀性较好,接触角为 72.41°;当纳米碳酸钙添加量为 5%(相对 PVDF 的量)、接枝时间为 50min、BP 用量为 0.3mol/L、丙烯酸用量为 5%时,制备的亲水膜均匀性较好,接触角为 26.26°;当纳米二氧化硅添加量为 5%(相对 PVDF 的量)、接枝时间为 40min、BP 用量为 0.4mol/L、丙烯酸用量为 6%时,制备的亲水膜均匀性较好,接触角为 27.49°。以上结果表明,通过共混-紫外接枝法能够提高膜的亲水性。

关键词 PVDF 膜,改性,亲水性,纳米碳酸钙,纳米二氧化硅

Hydrophilic modification and characterization of PVDF membrane

Chen Yuqin Tan Wenyan Fu Dayou Li Jiaqi Tan Bo

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

Abstract The hydrophilic membrane was prepared by blending and UV grafting. The film was prepared with polyvinylidene fluoride as raw material. The blend film was prepared with N, N dimethylacetamide as solvent, nano calcium carbonate and nano silica as blends. Then BP was used as photoinitiator and grafted acrylic acid to prepare hydrophilic membrane. The films were characterized by optical microscope and contact angle measuring instrument. The results shown that when the amount of PVDF was 12% and the stirring time was 3 hours, the film was evenly distributed and the contact angle was 72.41. When nano calcium carbonate was added 5% (relative to PVDF) grafting time 50min, BP was 0.3mol/L and acrylic acid was 5%, the contact angle was 26.26. When nano silica was added 5% (relative to PVDF) grafting time 40min, BP was 0.4mol/L, acrylic acid was 6%, the contact angle was 27.49. The results showed that the hydrophilicity of the films could be improved by blending UV grafting.

Key words PVDF membrane, modification, hydrophilicity, nano calcium carbonate, nano silica

亲水膜在水质的净化、污水的处理、油水的分离等方面有着广泛的用途^[1-3]。在以亲水材料为代表的超滤材料学科中,(超)亲水膜材料的研究被许多专家学者青睐。但是现在常用的超滤膜材料基本上为疏水性,而疏水膜很难被水渗透,而且有机物相对容易与膜直接作用而造成污染^[4-5]。为了将疏水膜转变为亲水膜,必须对材料进行表面改性。改性的关键是选择优良的膜基材、合适的界面改性剂和添加一定量的无机纳米材料(如纳米 SiO₂、Al₂O₃、CaCO₃)来改善材料的亲水性^[6-7]。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种重要的分离膜原

料,具有良好的耐化学腐蚀性、耐高温性和耐氧化性^[8-12]。但 PVDF 膜表面能较低,有较强的疏水性,容易被污染^[13-15]。为了使 PVDF 膜充分发挥其优势,本研究以纳米碳酸钙和纳米二氧化硅为共混添加剂,通过共混-紫外接枝法对 PVDF 进行亲水化改性,并探讨了其亲水性及表面分布均匀性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PVDF(HSV900),东莞市赢德塑胶原料有限公司;纳米二氧化硅(粒径 30±5nm),上海迈坤化工

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);四川省自贡市科技局项目(2018YYJC12);精细化工助剂及表面活性剂四川省高等学校重点实验室项目(2018JXY06)

作者简介:陈雨琴(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为环境监测。

联系人:谭文渊,高级实验师。

有限公司;纳米碳酸钙(3000目),灵寿县恒昌矿产品加工厂;无水甲醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;丙烯酸(分析纯),成都市科隆化学有限公司;二苯甲酮(化学纯),天津博迪化工股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(分析纯),成都市科隆化学有限公司; N,N -二甲基乙酰胺(分析纯),成都市科隆化学有限公司。

接触角测量仪(JC2000D),上海中晨数字技术设备有限公司;透反射偏光显微镜(XKP-607),上海中恒仪器有限公司;磁力搅拌器(TWCL-T),上海越众仪器设备有限公司;紫外光灯(LED-6-20-50),广州市番禺区大岗景昌瓷庄灯饰厂;恒温鼓风干燥箱(DHG-9140B),上海琅玕实验设备有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 PVDF 原膜的制备

取不同比例的PVDF、聚乙烯吡咯烷酮粉末和 N,N -二甲基乙酰胺于三口烧瓶中,于60℃下磁力搅拌到完全溶解为止;再用玻璃棒在PVDF铸膜液滴上来回滚动,使其在载玻片上铺展成一定厚度的均匀薄层;再放入去离子水中浸泡24h,每6h换一次水,使之充分固化成膜;然后取出在常温下自然风干,即得到PVDF原膜,保存于干燥器中待用。

1.2.2 PVDF 无机共混膜的制备

PVDF/纳米二氧化硅共混膜的制备:取一定量PVDF、聚乙烯吡咯烷酮粉末和 N,N -二甲基乙酰胺于三口烧瓶,再加入不同含量的纳米二氧化硅,于60℃下磁力搅拌3h左右;再用玻璃棒在PVDF共混液滴上来回滚动,使之在载玻片上铺展成一定厚度的均匀薄层,并放入去离子水中浸出;然后在常温下自然风干,即得到PVDF/纳米二氧化硅共混膜,保存于干燥器中待用。

PVDF/纳米碳酸钙共混膜的制备:按上述步骤以纳米碳酸钙替换纳米二氧化硅,制备PVDF/纳米碳酸钙共混膜,保存于干燥器中待用。

1.2.3 PVDF 无机共混膜的紫外改性

分别将上述制备的最优的PVDF/纳米二氧化硅共混膜和PVDF/纳米碳酸钙共混膜在0.4mol/L二苯甲酮溶液中浸泡1h,使二苯甲酮沉淀在膜的表面,然后取出在室温下静置一段时间;将干燥后的膜置于反应器中,密封后,用紫外光灯预辐照20min,使二苯甲酮在膜表面发生夺氢反应;再分别加入6%和5%丙烯酸溶液,照射的时间为40min;反应完毕后,用甲醇/水溶液清洗膜,将膜表面未反应的

二苯甲酮和丙烯酸除掉;在室温下进行干燥,即得到PVDF/纳米二氧化硅紫外接枝膜和PVDF/纳米碳酸钙紫外接枝膜。

1.3 样品的表征

PVDF原膜及PVDF无机共混膜接触角的测定采用上海中晨数字技术设备有限公司的JC2000D接触角测量仪;用XKP-607透反射偏光显微镜测试PVDF无机共混膜和PVDF紫外接枝膜的表面均匀性。

2 结果与讨论

2.1 溶解时间对 PVDF 原膜表面光滑度的影响研究

图1是分别搅拌1h和3h的PVDF原膜表面放大100倍的光学显微镜图像,由图可见,搅拌时间为1h的PVDF原膜[图1(a)]表面还有少量颗粒,而搅拌时间为3h的PVDF原膜[图1(b)]表面较为光滑,PVDF分布均匀。这是因为在搅拌1h时,虽然在肉眼观察下PVDF已完全溶解,但是其高分子链还没有完全舒展开,从而导致制得的膜光滑度不高。因此在实验过程中,溶解时间选择为3h左右。

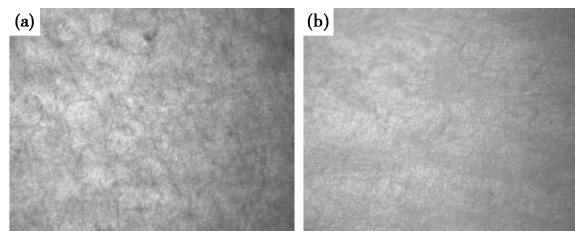


图1 PVDF原膜表面的光学显微镜形貌图
[(a)搅拌时间1h;(b)搅拌时间3h]

2.2 PVDF 含量对 PVDF 原膜亲水性的影响研究

图2显示了液滴在不同PVDF含量膜上铺展的情况,由图可知,液滴在不同PVDF含量制得的膜上铺展情况相差不大,接触角都大于70°。可见,以PVDF为原料制备的膜亲水性能比较差。PVDF含量从12%(wt,质量分数,下同)增加到18%时,所

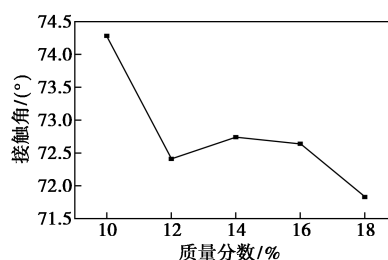


图2 PVDF含量对膜亲水的影响

制备的 PVDF 原膜的接触角从 72.21° 降到 71.99° , 变化很小, 这也就说明仅仅增大浓度不能明显改变 PVDF 原膜的亲水性。为此, 综合原料用量、膜接触角的大小等因素, 本实验采用 PVDF 质量分数为 12%, 铸膜液中添加 4.8g 的设计方案。

2.3 无机添加剂对共混膜亲水性的影响研究

测试不同无机材料及其含量对 PVDF 共混膜接触角的影响, 结果如图 3 所示。纳米碳酸钙和纳米二氧化硅属于无机亲水材料, 它们的表面均含有亲水性羟基, 加入到疏水性的 PVDF 中后, 改变了膜的表面能, 降低了膜的接触角, 增强了其亲水性。由图 3 可见, 纳米碳酸钙在含量 5% (wt, 质量分数, 下同) 时达到最优效果, 接触角为 62.44° ; 纳米二氧化硅在含量 5% (wt, 质量分数, 下同) 时达到最优效果, 接触角为 58.32° 。表明两种无机材料都能提高 PVDF 膜的亲水性, 但纳米二氧化硅的效果优于纳米碳酸钙。由于纳米碳酸钙和纳米二氧化硅具有强亲水性, 随着含量的增加, 更容易形成聚合体, 这也造成了它们在 PVDF 的铸膜液中分布不均匀。因为这种聚合, 使得共混膜上的纳米碳酸钙或纳米二氧化硅无法均匀分布, 使其有效面积减小, 所以无机添加剂的含量过多时接触角反而变大。

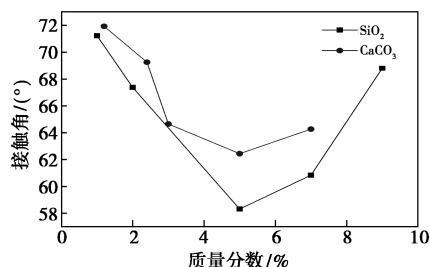


图 3 无机材料对 PVDF 共混膜亲水性的影响

2.4 接枝时间对共混膜接触角的影响

不同的接枝时间对共混膜接触角的影响如图 4 所示, 由图可知, 随着接枝时间的增加, 两种共混膜的接触角均呈下降趋势, 表明它们的亲水性都有所提高。主要原因是随着光照时间的延长, PVDF 共混膜上的接枝活性点增加, 单体的接枝率随之增长。因为是两种不同的共混膜, 所以两种膜的接触角降低的速率有所不同。PVDF/纳米二氧化硅共混膜在照射 40min 后接触角减小到 45.54° , 之后变化不明显; PVDF/纳米碳酸钙共混膜在照射 50min 后接触角减小到 47.31° , 之后变化不明显。两种共混膜的接触角随着接枝时间的增加, 最后都呈现变化不明显的趋势。这是因为在某个时间点, 作为亲水改

性的丙烯酸单体在共混膜表面的覆盖已经达到了临界量, 接枝率不再随着接枝时间的增加而增大, 所以之后的接触角变化不大。为此, 本实验中 PVDF/纳米碳酸钙共混膜的接枝时间选择 50min, PVDF/纳米二氧化硅共混膜的接枝时间选择 40min。

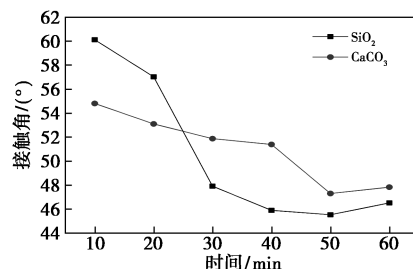


图 4 接枝时间对共混膜接触角的影响

2.5 引发剂二苯甲酮的含量对共混膜亲水性的影响研究

当丙烯酸单体的浓度为 3% 时, 在最佳的照射时间下, 不同的 PVDF 无机共混膜的接触角变化趋势如图 5 所示。由图可知, 两种共混膜的接触角先随着二苯甲酮浓度的增大而减小。这是因为随着引发剂的浓度变大, 在紫外光的辐照下, 会夺取更多的氢原子, 同时膜的表面会产生更多的接枝点, 这意味着在紫外光照射下会使得更多的丙烯酸在膜表面发生聚合。当 PVDF/纳米碳酸钙共混膜在二苯甲酮浓度大于 0.3mol/L 、PVDF/纳米二氧化硅共混膜在二苯甲酮浓度大于 0.4mol/L 时, 接触角均不再进一步减小, 反而有增大的趋势。这是因为光引发剂二苯甲酮浓度过大时, 在紫外光的辐照下, 夺取了更多的氢原子, 从而在共混膜的表面产生了过多的自由基, 导致了丙烯酸单体的自聚加剧, 也可能由于过多的自由基导致单体的自聚过早终止^[16], 这最终导致丙烯酸单体的接枝率下降, 共混膜的接触角反而增大。根据图 5 中共混膜接触角的变化趋势, 选择 PVDF/纳米碳酸钙共混膜的光引发剂浓度为 0.3mol/L , PVDF/纳米二氧化硅共混膜的光引发剂浓度为 0.4mol/L 。

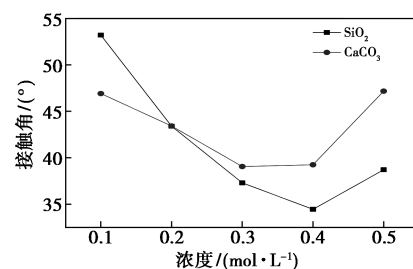


图 5 二苯甲酮对共混膜接触角的影响

2.6 接枝单体丙烯酸浓度对共混膜的影响研究

两种 PVDF 无机共混膜在各自的最佳光照时间和光引发剂用量的条件下,测试了丙烯酸接枝单体浓度对其接触角的影响,结果如图 6 所示。由图可知,随着丙烯酸单体浓度的增大,两种共混膜的接触角都在变小。其中 PVDF/纳米碳酸钙共混膜在丙烯酸单体浓度由 1% 增大到 5% 时,接触角明显减小;当丙烯酸单体浓度为 5% 时,制备的清水膜接触角最小,为 26.26° 。PVDF/纳米二氧化硅共混膜在单体浓度 1% 增大到 6% 时,接触角明显减小。这是因为紫外光接枝反应是受扩散控制的,在一定的浓度范围内,当丙烯酸单体浓度增大时,增加了丙烯酸扩散进入共混膜中的概率,所以接触角减小了。当丙烯酸单体浓度为 6% 时,制备的清水膜接触角最小,为 27.49° 。当 PVDF/纳米碳酸钙紫外接枝膜的丙烯酸单体浓度大于 5%、PVDF/纳米二氧化硅紫外接枝膜的丙烯酸单体浓度大于 6% 时,膜的接触角反而有所增大。这是因为当浓度大于一定值后,丙烯酸的浓度过大,制约了其单体和单体自聚体的扩散,使得增长链之间终止的概率增加,这时膜的接触角反而变大。

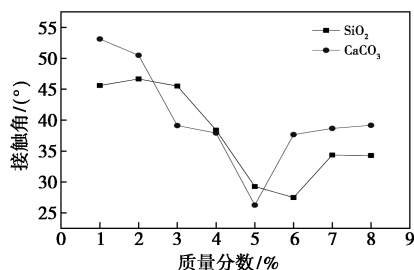


图 6 丙烯酸单体浓度对共混膜接触角的影响

2.7 不同 PVDF 膜的表面分析

PVDF 原膜、PVDF 无机共混膜和 PVDF 紫外接枝膜的表面形貌如图 7 所示。由图 7(a)可以看出, PVDF 原膜表面光滑分布均匀。图 7(b)、图 7(c)分别为 PVDF/纳米碳酸钙共混膜和 PVDF/纳米二氧化硅共混膜,可以看到膜的表面均有许多微小的粒子,这是因为添加了无机材料所造成的。图 7(d)、图 7(e)分别为 PVDF/纳米碳酸钙紫外接枝膜和 PVDF/纳米二氧化硅紫外接枝膜,可见相对于共混膜,两种接枝膜的颗粒物分布增加间隙,且膜孔变大,这说明丙烯酸单体在膜表面成功接枝了。

通过实验结果可知,在未紫外接枝丙烯酸时,最佳条件下, PVDF/纳米二氧化硅共混膜接触角为 58.32° , PVDF/碳酸钙共混膜接触角为 62.44° 。相

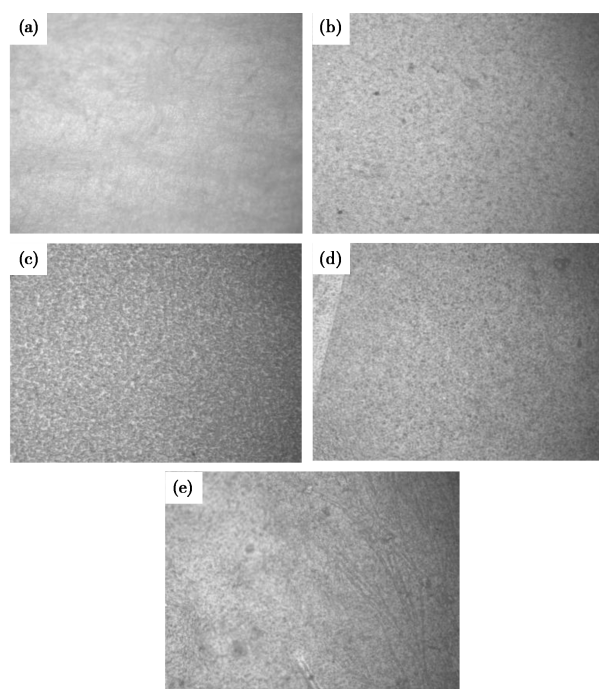


图 7 不同 PVDF 膜的表面光学显微镜图

[(a)PVDF 原膜;(b)PVDF/纳米碳酸钙共混膜;(c)PVDF/纳米二氧化硅共混膜;(d)PVDF/纳米碳酸钙紫外接枝膜;(e)PVDF/纳米二氧化硅紫外接枝膜]

比之下,添加纳米二氧化硅效果比添加纳米碳酸钙的亲水效果要略好一些。随后的紫外接枝发现,最佳条件下,添加纳米二氧化硅的 PVDF 紫外接枝膜的接触角为 27.49° ,添加碳酸钙的 PVDF 紫外接枝膜的接触角为 26.26° ,两种材料膜的最终成品膜的接触角差并不大。纳米二氧化硅膜的接枝用时为 40min,纳米碳酸钙膜的接枝时间为 50min,纳米二氧化硅膜的接枝时间要短一点,但是二苯甲酮和丙烯酸的用量要比纳米碳酸钙的多。可见,两种不同的添加剂各有优点。

3 结论

通过非溶剂相分离法制备了 PVDF 膜,研究了不同 PVDF 含量对膜的亲水性影响;然后通过添加两种不同的无机材料,研究了无机材料添加量的不同对膜亲水性的影响;最后以二苯甲酮为光引发剂,通过紫外光接枝亲水单体丙烯酸于共混膜的表面。在实验过程中发现,当 PVDF 的含量大于 12% 后, PVDF 原膜的接触角变化不明显。纳米碳酸钙和纳米二氧化硅两种无机添加剂均可提高 PVDF 膜的亲水性,两种添加剂各有各的优点。以二苯甲酮为光引发剂,接枝单体为丙烯酸时, PVDF 紫外光接枝膜表现出较好的亲水性能。以上实验结果表

明,通过共混-紫外接枝法能够有效增强 PVDF 膜的亲水性。

参考文献

- [1] 刘坤朋,沈舒苏,聂士超,等.亲水疏油改性聚偏氟乙烯膜用于油水分离的实验研究[J].水处理技术,2015(6):36-42.
- [2] Soyekwo F,Zhang Q,Gao R,et al.Cellulose nanofiber intermediary to fabricate highly-permeable ultrathin nanofiltration membranes for fast water purification[J].Journal of Membrane Science,2017,524:174-185.
- [3] Zhou K,Zhang Q G,Li H M,et al.Ultrathin cellulose nanosheet membranes for superfast separation of oil-in-water nanoemulsions[J].Nanoscale,2014,6(17):10363-10369.
- [4] 高哲,王磊,苗瑞,等.亲疏水性溶解性有机物对聚偏氟乙烯超滤膜污染行为[J].环境工程学报,2015,9(6):2639-2644.
- [5] 詹巍,张军,左薇,等.高分子有机膜亲水改性及光催化改性的研究进展[J].环境科学与技术,2017(6):114-119.
- [6] 朱丽静,朱利平,徐又一,等.有机/无机杂化纳米粒子共混改性聚偏氟乙烯多孔膜及其表面两性离子化的研究[J].功能材料,2014,45(6):65-69.
- [7] 夏宇,郭永福,李焱,等.聚偏氟乙烯膜亲水化改性研究进展[J].工业水处理,2016,36(10):1-5.
- [8] Xiao T,Wang P,Yang X,et al.Fabrication and characterization of novel asymmetric polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by the nonsolvent thermally induced phase separation (NTIPS) method for membrane distillation applications[J].Journal of Membrane Science,2015,489:160-174.
- [9] Zhao X,Cheng J,Chen S,et al.Hydrophilic modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) by in situ polymerization of methyl methacrylate (MMA) monomer[J].Colloid & Polymer Science,2010,288(12-13):1327-1332.
- [10] Liang S,Kang Y,Tiraferrri A,et al.Highly hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes via post-fabrication grafting of surface-tailored silica nanoparticles[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2013,5(14):6694-6703.
- [11] Zhang M,Nguyen Q T,Ping Z.Hydrophilic modification of poly(vinylidene fluoride) microporous membrane[J].Journal of Membrane Science,2009,327(1):78-86.
- [12] Man J H,Baroña G N B,Jung B.Effect of surface charge on hydrophilically modified poly(vinylidene fluoride) membrane for microfiltration[J].Desalination,2011,270(1):76-83.
- [13] Liang S,Kang Y,Tiraferrri A,et al.Highly hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes via post-fabrication grafting of surface-tailored silica nanoparticles[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2013,5(14):6694-6703.
- [14] Bi Q,Li Q,Ye T,et al.Hydrophilic modification of poly(vinylidene fluoride) membrane with poly(vinyl pyrrolidone) via a cross-linking reaction[J].Journal of Applied Polymer Science,2012,127(1):394-401.
- [15] Li N,Zhang J,Tian Y,et al.Hydrophilic modification of polyvinylidene fluoride membranes by ZnO atomic layer deposition using nitrogen dioxide/diethylzinc functionalization[J].Journal of Membrane Science,2016,514:241-249.
- [16] Zhang Y,Peng S,Liang J.Study on UV grafting hydrophilic modification of PVDF membranes by response surface methodology[J].China Synthetic Resin & Plastics,2014,31(2):46-49.

收稿日期:2019-01-04

修稿日期:2019-03-21

(上接第 87 页)

- [10] Feng J Q,Chen Y H,Mu Z F,et al.Preparation and luminescence properties of white light-emitting phosphors $\text{La Al}_{2.03}\text{B}_4\text{O}_{10.54}:\text{Dy}^{3+}$ [J].Applied Physics A,2018,124(10):688.
- [11] Rao B V,Buddhu S.Emission analysis of $\text{Dy}^{3+}:\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ powder phosphor [J].Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy,2008,71(3):951-953.
- [12] Su Q,Liang H B,Li C Y,et al.Luminescent materials and spectroscopic properties of Dy^{3+} ion [J].Journal of Luminescence,2007,122:927-930.
- [13] 姜国庆,刘连利,潘婷婷,等.反应时间对 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶形貌及发光性能影响[J].化工新型材料,2017,45(4):154-158.
- [14] 张丽霞,梁利芳,唐上惠,等. $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{M}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Tb},\text{Sm},\text{Bi},\text{Dy}$) 的水热合成及发光性能研究[J].广西大学学报,2011,36(3):440-444.
- [15] Han J,Mcbean C,Wang L,et al.Probing structure-induced optical behavior in a new class of self-activated luminescent CaWO_4 metal oxid-CdSe nanocrystal composite heterostructures[J].Chemistry of Materials,2015,27(3):778-792.
- [16] 徐君.稀土钨酸盐发光材料晶体结构与发光性能关系研究[D].上海:上海师范大学,2011.
- [17] Thongtem,Phong S,Thongtem S.Influence of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of AWO_4 ($\text{A}=\text{Ca},\text{Sr}$) prepared by cyclic microwave irradiation[J].Applied Surface Science,2008,254(23):7765-7769.
- [18] Lei F,Yan B.Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{M}=\text{W},\text{Mo};\text{RE}=\text{Eu},\text{Tb}$) submicro phosphors[J].Journal of Solid State Chemistry,2008,181(4):855-864.
- [19] Rosa I L V,Marques A P A,Tanaka M T S,et al.Synthesis, characterization and photophysical properties of Eu^{3+} doped in BaMoO_4 [J].Journal of Fluorescence,2008,18(2):239-245.
- [20] Xiu Z,Liu S,Ren M,et al.Preparation and photoluminescence of Dy^{3+} doped $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ nanorods[J].Journal of Alloys and Compounds,2006,425(1-2):261-263.

收稿日期:2019-10-30

修稿日期:2019-12-23