

Studies on Surface Modification of PVDF Membranes by UV Grafted Acrylic Acid

Peng Shen¹, Wenshi Ou¹, Yehui Wu¹, Xi Wang¹, Jianqiang Tang², Zhong Yin³

¹Water Science Research Center, Guangzhou Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou

²Jiangyin Jinshui Membrane Technology & Engineering Co., Ltd., Wuxi

³Wuhu Midea Kitchen Appliances Manufacturing Co. Ltd., Wuhu

Email: hishenpeng@giat.ac.cn

Received: Jun. 13th, 2013; revised: Jun. 22nd, 2013; accepted: Jun. 30th, 2013

Copyright © 2013 Peng Shen et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: To improve the hydrophilic property for the traditional PVDF, acrylic acid was grafted onto the surface of PVDF membrane by UV irradiation grafting polymerization with benzophenone as photo-initiator. The static contact angle and water absorption ratio were used to study the changes of hydrophilic property of modified PVDF membranes, and the principal factors influenced the grafting degree were discussed, such as the concentration of photo-initiator, irradiation time. The results showed that the hydrophilic property of PVDF membranes was improved significantly, and with the increase of the concentration of photo-initiator, the degree of grafting increased first, then stayed stable in a certain range. We also used attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy to characterize the chemical structure and morphological changes of the original and modified PVDF membrane.

Keywords: UV Grafting; Acrylic Acid; Poly (Vinylidene Fluoride); Ultrafiltration Membrane

接枝丙烯酸对聚偏氟乙烯膜表面亲水改性的研究

沈 鹏¹, 区文仕¹, 吴业辉¹, 王 希¹, 汤建强², 尹 忠³

¹广州中国科学院先进技术研究所水科学研究中心, 广州

²江阴金水膜工程技术有限公司, 无锡

³芜湖美的厨卫电器制造有限公司, 芜湖

Email: hishenpeng@giat.ac.cn

收稿日期: 2013年6月13日; 修回日期: 2013年6月22日; 录用日期: 2013年6月30日

摘 要: 为了改善传统聚偏氟乙烯(PVDF)亲水性不强的缺点, 本研究以二苯甲酮(BP)为光引发剂, 通过紫外光照, 将亲水性单体丙烯酸接枝于 PVDF 膜的表面。通过测试纯水接触角和吸水率的表征值, 考察 PVDF 膜改性前后的亲水性的变化, 并且确定了引发剂浓度、辐照时间等因素对接枝率的影响。结果发现接枝后的 PVDF 膜的亲水性得到明显改善, 而且随着光引发剂浓度的增大, 丙烯酸的接枝率先增大而后在一定区间内保持稳定。本实验还通过衰减全反射光谱和扫描电子显微镜图片对接枝后 PVDF 膜表面化学组成和微观形貌进行了表征。

关键词: 紫外接枝; 丙烯酸; 聚偏氟乙烯; 超滤膜

1. 引言

聚偏氟乙烯(PVDF)作为含氟高的分子材料, 具有耐臭氧、耐辐照、耐紫外光, 耐腐蚀性能优良, 室温

下不被酸、碱、强氧化剂、卤素所以腐蚀等特点, 在材料科学和膜科学中得到了广泛的应用^[1-3]。但 PVDF 和其它高分子材料一样, 具有高疏水性, 膜易污染,

从而限制了其应用^[4]。所以纺制 PVDF 中空纤维膜丝时,一般都会对 PVDF 膜丝进行改性,目前常用的表面改性方法有光引发接枝、电晕引发接枝、等离子体处理、高能辐射引发接枝聚合等方法^[5]。改性后生产的 PVDF 膜表面开孔率更高,分布均匀,膜表面孔小而内部孔大,这种结构也是膜孔不易污堵基本条件之一。

相对于其他的表面改性方法,紫外接枝改性具有易控制、反应速度快等优点,而且接枝反应发生在材料的表面或亚表面,不影响基体的本体性能^[6],因而在材料表面改性中得到广泛的应用。本研究将以二苯甲酮为光引发剂,通过一定的紫外辐照引发亲水性单体丙烯酸在 PVDF 膜表面接枝聚合,以提高 PVDF 膜丝的亲水性。

2. 实验部分

2.1. 原料与试剂

聚偏氟乙烯(PVDF), Solef 6010, Solvay Solexis 公司; N,N-二甲基乙酰胺(DMAc), AR, 广东光华化学厂有限公司; 二苯甲酮(BP), CP, 国药集团化学试剂有限公司; 丙烯酸(AA), AR, 天津市大茂化学试剂厂; 甲醇, AR, 天津市光复科技发展有限公司; 无水乙醇, AR, 天津市大茂化学试剂厂。

2.2. 仪器与设备

平板刮膜机, FM-2, 自制; 台式薄膜测厚仪, CH-1-ST, 上海六菱仪器厂; 多头磁力加热搅拌器, HJ-6, 江苏省金坛市恒丰仪器制造有限公司; 恒温磁力搅拌浴, HWCL-3, 郑州长城科工贸有限公司; 电子天平, BSA224S-CW, 精度为 0.1 mg, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; 长弧汞灯光源, PLS-LAM500, 北京泊菲莱科技有限公司; 紫外辐照计, UV-A, 北京师范大学光电仪器厂; 超声波清洗器, SG8200HE, 上海冠特超声仪器有限公司; 电热鼓风干燥箱, DHG-9145A, 上海一恒科学仪器有限公司; 接触角测量仪, JC2000A, 上海中晨数字技术设备有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), VERTEX70, BRUKER 光谱仪器公司; 扫描电子显微镜(SEM), S-3400N(II), Hitachi 公司。

2.3. 性能测试与表征

辐射接枝最常用的表征方法是接枝率。它定义为

在基材上接枝链质量与基材原始质量的百分比^[7]。

接枝率^[8]:

$$DG = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_1 和 W_2 分别为接枝前后 PVDF 膜的质量。

FTIR 分析: 采用傅里叶变换红外光谱仪, 使用衰减全反射(ATR-FTIR)光谱, 对 PVDF 接枝前后的膜进行扫描测定, 扫描范围为 500~4000 cm^{-1} 。

SEM 表征: 采用扫描电子显微镜对 PVDF 膜表面进行观察, 比较改性前后其形貌的变化。

纯水 CA 测试: 采用接触角测量仪, 对接枝前后的 PVDF 膜进行接触角测试。每个样品至少测定 5 个点, 取其平均值。

吸水率测试: 将样品称重后置于纯水中浸泡 24 h, 取出, 用滤纸吸干膜表面的自由水, 称重, 计算其吸水率^[9]:

$$W = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_0 和 m 分别为样品吸水前后的重量。

3. 实验过程与结果

3.1. 实验过程

3.1.1. PVDF 膜的制备

将配好的 PVDF 铸膜液置于 100℃ 的恒温磁力搅拌器中搅拌直至聚合物完全溶解后, 然后 80℃ 下静置脱泡。将玻璃隔板放入刮膜机的刮槽内, 将刮膜片与玻璃隔板直接的距离膜调整为 119.5 μm , 然后调整刮膜片的移动速度, 将脱泡好的铸膜液倒于玻璃隔板上, 启动刮膜机, 挂膜结束后, 将刮好的膜连同玻璃隔板一起置于水中, 30 s 后轻轻抖动玻璃隔板可使膜和玻璃隔板完全分离。

3.1.2. 紫外辐照接枝

将做好的 PVDF 膜放入乙醇溶液中超声清洗一定时间, 以去除表面吸附的杂质, 再用纯水清洗后置于 70℃ 干燥箱中干燥至恒重; 将干燥后的 PVDF 膜浸入 BP 的甲醇溶液中, 静置 1 h, 当 BP 在膜表面充分反应后将膜取出, 室温下再干燥 1 h, 以确保 BP 单体沉淀于 PVDF 膜表面; 接着将 PVDF 膜置于紫外辐照装置 7.4 mW/cm^2 下预辐照 5 min, 以引发 BP 的夺氢反

应；然后滴加 AA 水溶液，并继续使膜处于紫外辐照下；反应完毕后，将 PVDF 膜用甲醇/水溶液(1:20, v/v)40℃下冲洗 2 h，置入纯水中过夜，最后置于 70℃干燥箱中干燥至恒重。

3.2. 实验结果

3.2.1. IR 图谱分析

在 AA 浓度为 1.5 wt%，辐照时间为 30 min，不同的 BP 浓度下，PVDF 膜被紫外接枝 AA 前后的红外图谱如图 1 所示。相比原始的 PVDF 膜，改性后的不同 BP 浓度的所有的 PVDF 膜，在 1710 cm^{-1} 附近出现了明显的羰基特征吸收峰^[10]，且吸收峰的强度，随着 BP 浓度的不同而不同。由此说明，AA 单体已经被成功的接枝于 PVDF 膜的表面。

3.2.2. VDF 膜的 SEM 分析

接枝 AA 前后 PVDF 膜的扫描电镜照片如图 2 所示。从图中可以看出，接枝前，PVDF 膜表面孔径较小，分布也比较均匀；而接枝后的膜表面变得比较粗

糙。当 AA 的接枝率为 1.41% 时，颗粒状物质较小，且分布不均匀，而当接枝率逐渐增大时，膜表面的颗粒状物质密度也逐渐增大。当接枝率达到 9.97%，接枝物已完全覆盖了 PVDF 膜表面，并呈大颗粒状形貌。结合 IR 图谱分析，该颗粒状物质为 AA 的聚合物。

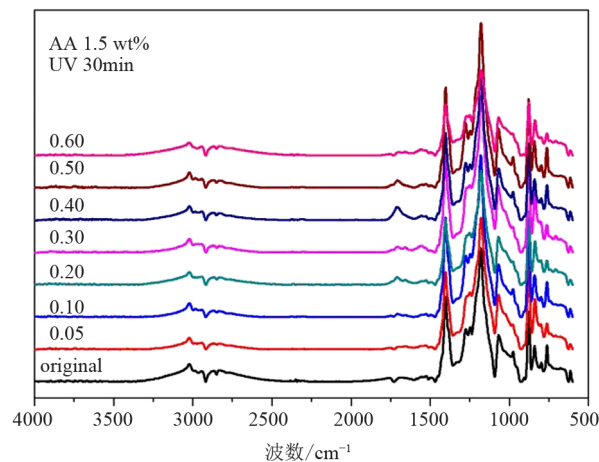


Figure 1. ATR-FTIR spectra of original and grafted PVDF membranes

图 1. AA 接枝前后 PVDF 膜的红外光谱

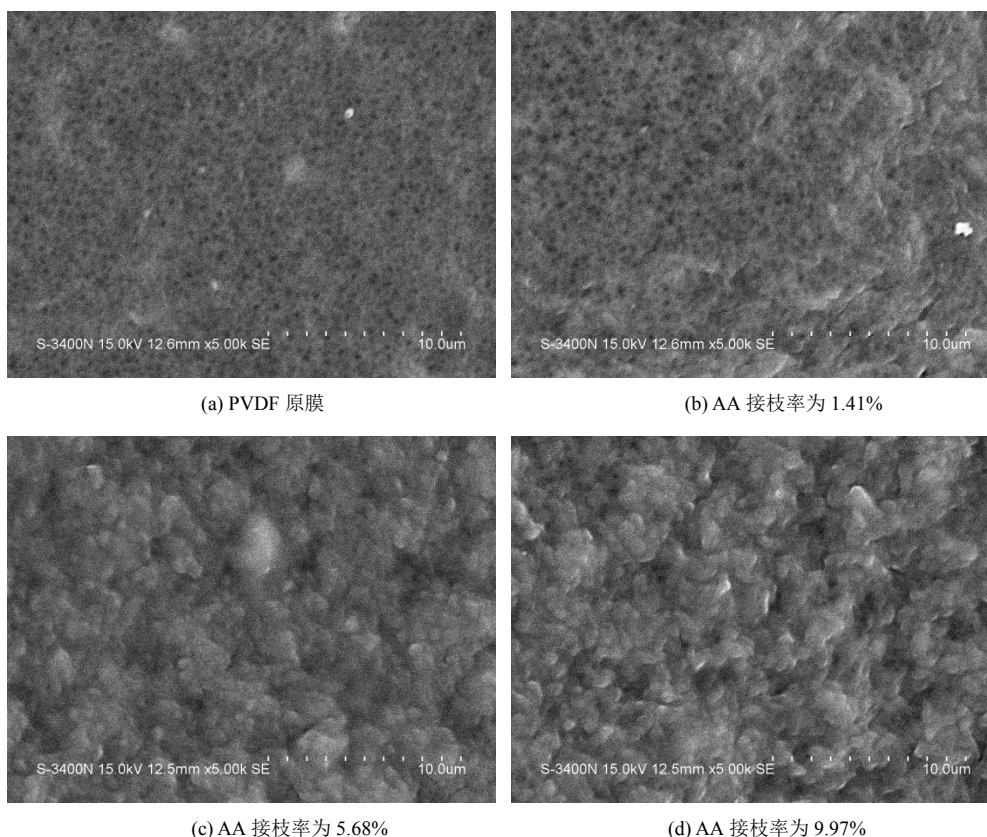


Figure 2. SEM images of PVDF membranes under different grafting degree
图 2. 不同接枝率下 PVDF 膜表面的 SEM 照片

3.2.3. P 浓度对 PVDF 膜接枝率的影响

当 AA 的浓度为 1.5 wt% 时, PVDF 膜接枝 AA 的接枝率随 BP 浓度的变化如图 3 所示。从图中可以看出, 随着 BP 浓度的增加, 接枝率先逐渐增加, 达到一定浓度之后变化不大, 这是由于反应初期, 随着 BP 浓度增大, 产生的接枝点增多, 接枝率随之上升。但随着 BP 浓度的进一步增大, 体系中的自由基过多, 导致单体自聚加剧^[11], 接枝率反而会下降。同时从图中可以看出, 光照时间越长, 接枝率越大, 因为随着光照时间的增长, 膜上接枝位置的数目增多, 膜上的活性点也相应增多^[12]。

3.2.4. A 接枝率对 PVDF 膜亲水性能的影响

接枝后, PVDF 膜的水接触角和吸水率随 AA 接枝率的变化曲线如图 4 所示。从图中可以看出, 随着接枝率的增大, 水接触角明显降低, 而吸水率逐渐增大。这是由于 PVDF 膜表面能较低, 润湿性能较差, 吸水率也较低; 而当其表面接枝了 AA 后, 大量的羰基和羧基在 PVDF 膜表面富集, 从而使 PVDF 膜表现为对水有较强的亲和力, 则其亲水性得到显著地提高。

4. 结论

1) 以 BP 为引发剂, AA 为接枝单体的情况下, 通过紫外辐照, 可以成功地将 AA 接枝于 PVDF 膜的表面, 此结论已经通过红外光谱和扫描电子显微镜测试得到了证实。

2) 在相同单体浓度和辐照时间的条件下, AA 的

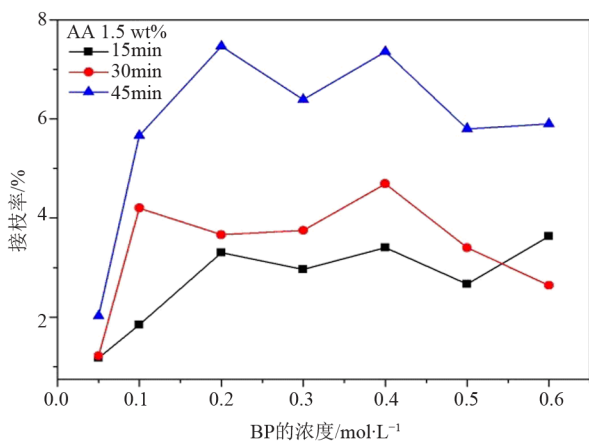


Figure 3. Effect of BP concentration on AA grafting degree
图 3. BP 的浓度对 AA 接枝率的影响

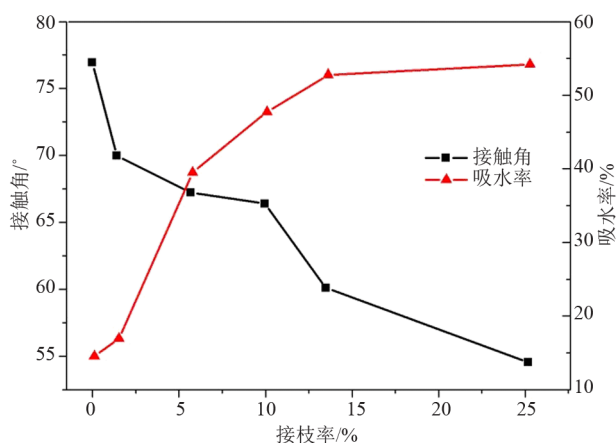


Figure 4. Effect of grafting degree on hydrophilicity of PVDF membranes

图 4. AA 接枝率对 PVDF 膜亲水性能的影响

接枝率随着 BP 的浓度增大, 先迅速增大后在某个变化区间内上下浮动。

3) 接枝后的 PVDF 膜的亲水性能得到明显改善, 水接触角随着接枝率的增大逐渐减小, 而吸水率则随着接枝率的增大而逐渐增大。

参考文献 (References)

- [1] Z. H. Wang, H. R. Yu, J. F. Xia, et al. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes. *Desalination*, 2012, 299(1): 50-54.
- [2] A. Rahimpour, M. Jahanshahi, A. Mollahosseini, et al. Structural and performance properties of UV-assisted TiO₂ deposited nanocomposite PVDF/SPES membranes. *Desalination*, 2012, 285: 31-38.
- [3] N. A. Hashim, F. Liu and K. Li. A simplified method for preparation of hydrophilic PVDF membranes from an amphiphilic graft copolymer. *Journal of Membrane Science*, 2009, 345(1-2): 134-141.
- [4] Z. Yi, L.-P. Zhu, Y.-Y. Xu, et al. Surface zwitterionization of poly(vinylidene fluoride) porous membranes by post-reaction of the amphiphilic precursor. *Journal of Membrane Science*, 2011, 385-386(12): 57-66.
- [5] F. Liu, N. A. Hashim, M. R. M. Abed, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1-2): 1-27.
- [6] D. M. He, H. Susanto and M. Ulbricht. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(1): 62-98.
- [7] 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学——原理与应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 54-56.
- [8] H. M. Ma, R. H. Davis and C. N. Bowman. Principal factors affecting sequential photoinduced graft polymerization. *Polymer*, 2001, 42(20): 8333-8338.
- [9] 王翱, 魏俊富, 赵孔银等. 紫外光接枝改性聚丙烯薄膜的研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(20): 1-4.
- [10] M. N. A. Seman, M. Khayet and N. Hilal. Comparison of two different UV-grafted nanofiltration membranes prepared for reduction of humic acid fouling using acrylic acid and *N*-vinylpyrrolidone. *Desalination*, 2012, 287: 19-29.
- [11] A. Wenzel, H. Yanagishita, D. Kitamoto, et al. Effects of preparation condition of photoinduced graft filling-polymerized mem-

- branes on pervaporation performance. *Journal of Membrane Science*, 2000, 179(1-2): 69-77.
- [12] H.-Y. Yu, Z.-K. Xu, Q. Yang, et al. Improvement of the antifouling characteristics for polypropylene microporous membranes by the sequential photoinduced graft polymerization of acrylic acid. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281(1-2): 658-665.