

# 高分子有机膜改性技术研究进展

芦艳<sup>1</sup> 于水利<sup>2</sup> 蔡报祥<sup>2</sup>

(1. 大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 2. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 综述了接枝共聚、共混、表面活性剂处理等高分子有机膜改性的主要方法及其研究进展。接枝共聚和共混法是常用的有机膜改性方法, 改性后的膜具有高通量和良好的抗污染性、稳定性以及对环境的适应性; 表面活性剂法具有简单易行的优点, 但改性后的膜稳定性差。指出今后的研究应针对源水及废水的不同特点, 加强现场应用研究, 并应加强成膜动力学和热力学等的机理研究。

**关键词:** 高分子有机膜; 膜改性; 亲水性; 膜污染

**中图分类号:**     **文献标识码:** A

## Research progress of modification of macromolecule organic membranes

Lu Yan<sup>1</sup> Yu Shui Li<sup>2</sup> Chai Bao Xiang<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China; 2. Department of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** The advances in researches and main methods of modification of macromolecule organic membrane (graft, blend and surfactant treatment) were reviewed. Graft and blend are common used methods in modifying organic membrane. Higher flux, good antipollution, stability and adaptability to environment are characteristics of modified membrane. The advantage of surfactant treatment is simple and facility, but modified membrane has poor stability. For the future, studies should be done according to various traits of source-water and waste-water. Locale application researches should be enhanced. Moreover, mechanisms researches of dynamics and thermodynamics in the process of membrane formation should be strengthened. 请根据中文摘要修改!

**Key words:** macromolecule organic membrane; membrane modification; hydrophilicity; membrane fouling

随着膜技术的发展, 高分子有机膜在水处理领域的应用越来越广泛。根据所处理的不同类型水的特点, 要求所用高分子膜材料要具有良好的热稳定性、化学稳定性、耐酸碱及微生物的侵蚀和抗氧化性。另外, 对不同种类的膜有着不同的要求。反渗透、超滤和微滤用膜最好为亲水性膜, 以得到高水通量和抗污染能力; 电渗析特别强调膜的耐酸碱性和热稳定性。有时单一高分子聚合物制成的膜材料往往难以满足分离的要求, 对聚合物进行改性处理, 可使所制备膜材料具有优良的性能。

### 1 接枝共聚改性技术

接枝共聚改性法是在一定外部激发条件下, 将具有亲水性的单体或聚合物作为支链引入疏水性高分子有机材料表面发生聚合的过程。根据接枝聚合的外部激发条件的不同, 可分为化学接枝共聚法、等离子接枝聚合法、射线辐照法等<sup>[1]</sup>。

化学接枝共聚是指在引发剂引发下 2 种或 2 种以上高聚物反应, 一种组分和另一种组分发生聚合或交联, 形成聚合物网络, 改善聚合物表面性能。袁晓燕等<sup>[2]</sup>采用羟基化预处理、铈盐引发和碱化预处理、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  引发这 2 种引发体系, 对聚砜膜和聚丙烯腈膜进行表面接枝丙烯酰胺的改性, 并对改性后膜的性能进行了测试, 表明预处理和接枝丙烯酰胺后的聚砜和聚丙烯腈膜的亲水性得到了改善, 抗污染能力得到了进一步的提高。

Lee 和 Frank<sup>[3]</sup>开发了用蒸发沉淀法将聚缩氨酸化学接枝到多孔膜上的新方法,并用此方法把侧链经过脱苯或酯化作用的聚缩氨酸,通过蒸发沉积到经过氨化改性的聚偏氟乙烯(PVDF)基膜上,与基膜上的氨基发生化学反应,形成表面化学接枝改性的 PVDF 多孔膜。实验表明,该膜对手性化合物色氨酸、苯丙氨酸和酪氨酸等具有很好的透过性和选择性。

等离子体引发聚合是指利用等离子体产生的活性物种引发特定单体在其他被处理材料表面进行接枝聚合,引入较长的高分子链,能够有效地改善有机膜表面的亲水性能。Jokela 等<sup>[4]</sup>将苯乙烯分子引入 PVDF 膜,在经聚合后的大分子链上进行磺化反应,所形成的磺化大分子增强了膜表面的亲水性; Kravdts 等<sup>[5]</sup>研究了等离子体处理对聚二乙烯苯刻痕膜结构及性能的影响,指出非聚合物气体等离子体(O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、空气)可以改变膜孔形状、放电参数以及膜孔锥形孔道的长度。处理后的膜孔呈不对称的锥形结构,大大提高了膜的通量和抗污染性。

Wavhal 等<sup>[6]</sup>以氩等离子体处理聚醚砜膜后,再气相接枝聚丙烯酸,使得改性后的膜具有完全永久的亲水性,并降低了对蛋白质的吸附能力。克服了只用等离子体处理膜的亲水性不能够持久的缺点。Ademovic 等<sup>[7]</sup>在用氩等离子体处理 PVDF 膜接枝丙烯酸后,在 PVDF 的羧基上接枝聚乙烯亚胺,再在引入的氨基接枝聚乙烯醇,得到了聚偏氟乙烯-聚丙烯酸-聚乙烯亚胺-聚乙二醇复合聚合物接枝膜。并通过改变所接枝的聚乙二醇链的长度,以获得对蛋白质具有最低吸附性能的 PVDF 改性膜。

辐照接枝改性是利用高能射线的作用在膜表面的分子链上形成自由基活性中心,然后在该活性中心引入功能性基团和侧链,其特点是在常温下反应,后处理简单,无环境污染且制得的接枝物纯净等。常用的射线有  $\gamma$  射线、X 射线、 $\beta$  射线、紫外线及中子射线。组建华等<sup>[8]</sup>采用  $\gamma$  射线引发共辐照接枝方法,研究了丙烯酸及苯乙烯磺酸钠二元混合体系对聚乙烯薄膜的接枝规律性,用一步法直接制备了聚乙烯强酸性阳离子交换膜。采用紫外光引发接枝改性膜的研究很多<sup>[9-11]</sup>,比如 Ma 等<sup>[9]</sup>用光引发活性聚合物接枝方法,以紫外线为光源,采用两步法(首先在改性膜上引入羟基化合物如苯甲酮,然后再在羟基上接枝单体),在聚丙烯膜上接枝了聚乙烯醇、单甲基丙烯酸酯、二甲氨基丙烯酸酯和丙烯酸等单体,使得聚丙烯膜的通量得到改善,且降低了膜污染。

## 2 共混改性技术

共混改性是用机械方法将疏水性高分子聚合物与其他亲水性材料在软化或熔融状态下混合,形成表面能高的高分子混合物,以提高疏水聚合物的亲水性。将具有很好相容性的醋酸纤维与羧基化的聚磺砜混合(质量比为 3:1)制得超滤膜,其亲水性、通量都得到了明显的改善<sup>[12]</sup>。

Marchese 等<sup>[13]</sup>用不同分子质量的聚乙烯吡咯烷酮与聚磺砜共混制备超滤膜,用于处理牛血清蛋白和 DL-组氨酸,大大降低了膜的污染。研究表明<sup>[14]</sup>,聚乙烯吡咯烷酮的加入不仅改变了膜孔的结构,而且增加了膜的亲水性,从而降低了膜孔的堵塞程度,防止膜表面污染层的过度压实,减少了膜的不可逆污染发生。

Yoo 等<sup>[15]</sup>研究了聚 1-乙烯吡咯烷酮-苯乙烯复合聚合物与聚磺砜的共混膜,该复合聚合物中乙烯吡咯烷酮质量分数为 68%~88%时,聚磺砜与该复合聚合物能够相溶共混。用此共混聚合物与氮甲基吡咯烷酮制备超滤膜,在聚磺砜、聚 1-乙烯吡咯烷酮-苯乙烯及氮甲基吡咯烷酮的质量比为 13:9:78 时,膜的水通量达 18 L/(m<sup>2</sup>·h),对相对分子质量为 20 000 的聚乙烯醇的截留率达 92%。

PVDF 是一种具有优良的化学稳定性和热稳定性、耐辐射性、抗污染性及成膜性的有机高分子材料,但由于其表面能低,有极强的憎水性而限制了其应用。通过与另一种亲水性聚合物的共混可以改善 PVDF 的亲水性。用醋酸纤维与 PVDF 共混,采用相转化法制备的 PVDF/醋酸纤维超滤膜。采用黏度法和差示扫描量热仪(DSC)等手段对 PVDF/醋酸纤维体系相溶性进行研究,表

明 PVDF/醋酸纤维属于部分相溶体系,在 PVDF 与醋酸纤维的质量比为 9:1,聚合物质量分数为 15%条件下制得的超滤膜,水通量为  $49.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,对卵清蛋白的截留率大于 96%,比相同制膜条件下的纯 PVDF 膜的水通量提高 6.25 倍<sup>[16]</sup>。

Nunes 等<sup>[17]</sup>对 PVDF 和聚甲基丙烯酸甲酯共混体系进行了研究,实验表明 PVDF 和聚甲基丙烯酸甲酯是完全相溶体系,在凝胶过程中亲水的聚甲基丙烯酸甲酯富集于膜的表面,有效改善了膜的亲水性,增加了膜通量,提高了抗污染能力。用于与 PVDF 共混改性的亲水性高分子聚合物还有聚乙二醇、聚砜、聚醚砜、聚氯乙烯、聚丙烯腈等。

除了高分子材料外,小尺寸的无机粒子也可以作为有机高分子材料的亲水性改性共混材料。天津大学姜云鹏和王榕树<sup>[18]</sup>制备了纳米  $\text{SiO}_2$ -聚乙烯醇复合超滤膜:把聚乙烯醇溶于  $90^\circ\text{C}$  的热水中制成铸膜液,并向铸膜液中掺杂一定量的纳米  $\text{SiO}_2$ ,以聚乙二醇为致孔剂,然后通过相转化法制膜,所得的膜既保留了聚乙烯醇的亲水性,从而具有较强的抗污染能力,又保留了  $\text{SiO}_2$  纳米陶瓷材料的强度和韧性,弥补了聚乙烯醇湿膜强度低、不耐压的缺陷。当加入纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 2%时,制得的膜具有良好的性能。在一定压力下,用于处理油田废水,其水通量及截留率随时间基本保持不变,说明该复合膜具有较强的抗污染能力及稳定性。

张裕卿等<sup>[19]</sup>用相转化法制备了聚砜/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合膜,当聚砜与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量比为 10:5,阴离子表面活性剂的质量分数为 1%时,膜通量最高可达  $124.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,孔隙率最高可达 81.3%;对复合膜采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析表明,复合膜具有典型的不对称结构, $\text{Al}_2\text{O}_3$  均匀地分布于整个膜中,使得复合膜具有很强的亲水性,弥补了性能优良的聚砜膜憎水的缺陷。美国 Zenon Environmental 公司<sup>[20]</sup>用 PVDF 与  $\alpha$ -氧化铝粒子均匀混合溶于氮甲基吡咯烷酮溶剂中,然后加入水解率为 40%~90%的聚乙烯醇,用相转化法制备成管状不对称微孔膜,这种膜不仅亲水性增强、水通量增大 1 倍以上,而且膜的表面更光洁,强度更高。

### 3 表面活性剂改性技术

表面活性剂改性方法是应用“双亲”性表面活性剂,将亲油基与疏水性有机材料相联,将亲水基暴露在表面,使材料的表面显示出亲水性。这种改性技术的关键在于表面活性剂的选择,通常可根据各种疏水性有机高分子材料的性质及污染介质来确定所用的表面活性剂。

吴惠珍等<sup>[21]</sup>用阴离子表面活性剂 AOT 对聚砜超滤膜进行了处理,把聚砜膜浸入 0.175% (质量分数) 的 AOT 溶液中,静态吸附一段时间,确保膜表面能充分被 AOT 所覆盖。用改性后的聚砜膜白处理牛血清蛋白,结果表明,改性后的膜的通量衰减比未改性膜小,膜污染也有所下降。董声雄等<sup>[22]</sup>用非离子表面活性剂 Tween 80 水溶液浸泡 PVDF 膜,处理后水通量恢复到 75%。常用的表面活性剂还有十二烷基磺酸钠、聚乙烯醇、聚乙二醇辛基醚和十八醇等。

### 4 结语

对有机高分子膜改性的研究很多,但大多都停留在实验室阶段,今后的研究应针对源水及废水的不同特点,加强现场应用研究;接枝共聚和共混是有机高分子膜改性的主要应用方法,改性后的膜不仅具有高水通量和良好的抗污染性,而且其稳定性和对环境的适应性也得到了提高;表面活性剂改性方法虽然简单易行,但改性后的膜性能缺乏稳定性。对有机高分子膜改性的研究除研究制膜条件对膜性能的影响外,还要加强对成膜的动力学和热力学等机理性研究。

#### 参考文献

- [1] 张静,李薇,肖筱瑜. [J]. 矿产与地质,2003,17(1):87 - 89.
- [2] 袁晓燕,盛京,吕晓龙,等. [J]. 化学工业与工程,2003,20(2):95 - 99.

- [3] Lee N H, Frank C W. [J]. *Polymer*,2002, 43(23):6255 - 6262.
- [4] Jokela K, Galambosi Sz., Karjalainen M, *et al.* [J]. *Mater Sci Forum*,2000,321 - 324:481-486.
- [5] Kravdts L I, Dmitriev S N, Sleptsov V V, *et al.* [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003,174-175:821-825.
- [6] Wavhal D S, Fisher E R. . *J Membr Sci*, 2002,209(1):255 - 269.
- [7] Ademovic Z, Klee D, Kingshott P, *et al.* [J]. *Biomolecular Engineering*,2002,19(2-6):177 - 182.
- [8] 俎建华,王衡东,叶寅,等. [J].*辐射研究与辐射工艺学报*,2000, 18(3):169 - 174.
- [9] Ma Huimin, Bowman C N, Davis R H. . *J Membr Sci*, 2000,173(2):191 - 200.
- [10] Pieracci J, Crivello J V, Belfort G. *J Membr Sci*, 2002, 202(1-2):1 - 16.
- [11] Kaeselev B, Kingshott P, Jonsson G [J]. *Desalination*, 2002, 146(1-3):265 - 271.
- [12] Sajitha C J, Mahendran R, Mohan D. [J]. *European Polymer*, 2002,38(12):2507 - 2511.
- [13] Marchese J, Ponce M, Ochoa N A, *et al.*. *J Membr Sci*, 2003,211(1):1 - 11.
- [14] N.A. Ochoa, P. Prádanos, L. Palacio, *et al.* Pore size distributions based on AFM imaging and retention of multidisperse polymer solutes: Characterisation of polyethersulfone UF membranes with dopes containing different PVP. *J Membr Sci*, 2001,187(1-2):227-237
- [15] Yoo J E, Kim J H, Kim Y, *et al.* [J]. *J Membr Sci*, 2003,216(1-2):95 - 106.
- [16] 王湛,吕亚文,王淑梅,等. [J]. *膜科学与技术*,2002,22(6):4 - 8.
- [17] Nunes S P, Peinemann K V. [J]. *J Membr Sci*, 1992,73(1):25 - 35.
- [18] 姜云鹏, 王榕树. [J]. *化学工程*,2003, 31(2):38 - 41.
- [19] 张裕卿,丁健,王榕树. [J]. *天津理工大学学报*, 1999, 15(4):89 - 92.
- [20] Zenon Evironmental Inc. Method of making a dope comprising hydrophilized PVDF and alpha-alumina, and a membrane made therefrom[P].US 6024872, 2000 - 02 - 15.
- [21] 吴惠珍, Chen Vicki, 孙培松 等. [J]. *水处理技术*,1994, 20(2):85 - 88.
- [22] 董声雄, 洪俊明. [J]. *福州大学学报*,1998,26(6):119 - 122.