

# 以 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺为单体 紫外光接枝制备抗污染 PVDF 超滤膜

史宝利, 李政

东北林业大学理学院, 哈尔滨 150040

**摘要** 采用紫外光照接枝 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺单体的改性方法, 对聚偏氟乙烯 (PVDF) 平板超滤膜进行抗污染改性, 研究不同紫外接枝改性条件对膜性能的影响。通过扫描电镜、全反射红外光谱对改性前后膜的表面微观形貌和结构进行表征。结果表明, 膜的表面变得更加光滑, 引入的亲水性基团, 提高了亲水性。在单体浓度为 0.7 mol/L, 光照时间为 3 min 的条件下, 改性效果最好; 膜的抗污染性能最佳, 同时改性对膜的通量影响较小。该改性方法的主要优点是通过水相接枝液就可对 PVDF 表面进行改性, 大大降低改性实验的要求和成本。

**关键词** 紫外光接枝; 表面改性; 聚偏氟乙烯膜; 抗污染

**中图分类号** TQ325.4

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.08.005

## Preparation of a novel anti-fouling PVDF UF membrane modified by UV grafting using N, N'-methylene bisacrylamide as monomer

SHI Baoli, LI Zheng

College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

**Abstract** In this paper, the N, N'-methylene bisacrylamide is used as the monomer to graft onto the PVDF membrane under the UV irradiation. The anti-fouling performance of the PVDF membrane is observed under different experiment conditions. The modified membrane is characterized by the attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR/FT-IR) and the scanning electron microscope (SEM). It is shown that the surface of the membrane becomes smooth, and the hydrophilic group is introduced onto the membrane. And the anti-fouling performance is the best when the monomer concentration is 0.7 mol/L, and the illumination time is 3 min. The main advantage of this method is that the membrane is easily modified by the water phase.

**Keywords** UV grafting; surface modification; polyvinylidene fluoride membrane; anti-fouling

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种特殊的高分子材料,除具有热稳定性、耐化学腐蚀性、耐氧化性外,还具有压电性、介电性、热电性等。使用PVDF制成的超滤平板膜也具有很强的稳定性,对环境耐受能力很强,但其表面能较低、疏水性强,导致易产生吸附污染<sup>[1-6]</sup>。除膜的水处理能力外,其使用寿命也是研究人员的关注点。抗污染性能是超滤膜的一个重要性能,它直接影响到膜的使用寿命,进而影响膜在运行过程中的成本<sup>[7-10]</sup>。紫外光辐照接枝改性是目前改进抗污染性能

的有效方法,主要通过紫外光照射引发膜表面产生接枝点,进而在膜表面引入亲水性基团提升抗污染性能。此种方法反应过程迅速,对反应条件要求很低,便于连续化操作,具有简单高效的优点<sup>[11-15]</sup>。但PVDF膜性质稳定,仅有紫外光照射在PVDF膜表面并不容易产生接枝点,需要较高的照射能量才能使稳定的PVDF膜表面产生变化。目前对PVDF紫外接枝多利用二苯甲酮作为光引发剂,在甲醇溶剂中对膜进行紫外光照射改性,这往往需要高能量的短波紫外光,还要求在

收稿日期:2014-10-27;修回日期:2015-03-11

作者简介:史宝利,教授,研究方向为高分子分离膜制备与表征,电子信箱:shi\_baoli@yahoo.com;李政,硕士研究生(共同第一作者),研究方向为高分子平板超滤膜的制备与表征,电子信箱:falamow@163.com

引用格式:史宝利,李政.以N, N'-亚甲基双丙烯酰胺为单体紫外光接枝制备抗污染PVDF超滤膜[J].科技导报,2015,33(8):36-40.

真空或者惰性气体下进行。本文中的新型改性方法采用高铈离子作为引发剂,不但降低了改性对紫外光强度的要求,更能使膜片在配制简单的以水作溶剂的接枝液浸泡下就可以进行接枝反应,大大降低PVDF表面改性反应难度及成本。

通过测试水通量恢复程度来表征膜的抗污染性能,通过扫描电镜来观察紫外光照接枝对膜表面微观外貌形态的影响,利用表面全反射红外光谱来观测改性对膜表面化学键,官能团等分子结构上的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(PVDF,比利时苏威公司);聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP,德国巴斯夫公司);N,N'-二甲基乙酰胺(DMAC,天津科密欧化学试剂公司);N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS,玛雅试剂);硫酸高铈,天津博迪化工股份有限公司;氯化铈,天津科密欧化学试剂公司。

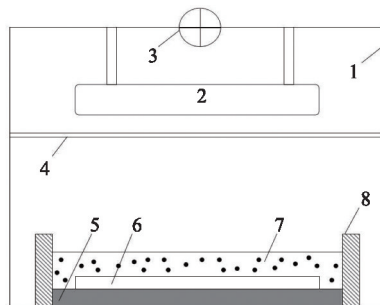
### 1.2 超滤膜的制备

接枝用的底膜为实验室自制,把PVDF溶于DMAC制成一定浓度的PVDF铸膜液,加入质量分数为5%的PVP(K30)作为添加剂(致孔剂)。用实验室自制的刮膜机制成平板膜,放在蒸馏水中保存。

### 1.3 紫外光引发接枝

接枝液的配制:配制一定浓度的硫酸高铈,氯化铈溶液作为接枝引发剂,引发剂中加入一定量的硫酸,使其成酸性的氧化还原引发体系。N,N'-亚甲基双丙烯酰胺/聚乙二醇-400作为单体,将其配制成一定浓度的水溶液。

紫外接枝:紫外接枝装置如图1所示,将PVDF底膜裁成5 cm×10 cm的长方形,置于玻璃板上,将引发剂溶液和单体溶液混合均匀,配制成接枝液,倒入喷壶中,用喷壶将接枝液均匀喷洒在PVDF底膜上,打开散热风扇、紫外灯镇流器,将膜片通过传送带传送至紫外灯罩下指定区域(此区域为此前通过紫外强度测试装置测定的最佳光照区域)。打开紫外灯,对底膜进行一定时间的照射。每次照射时间不宜过长,



1—接枝反应箱;2—紫外灯光源;3—散热风扇;4—隔热玻璃板;5—传送带;6—接枝膜片;7—膜表面接枝液;8—接枝液防倾洒装置

图1 接枝反应装置示意

Fig. 1 Grafting device

防止紫外灯光照区域温度过高,损坏膜片,长时间照射时,每照射3 min,暂停一下,待温度降低,再继续照射。研究1、3、5、7、9 min照射时长下的膜改性情况。照射完毕后,将膜取出,放置于乙醇中浸泡,以除去接枝后残留的单体及单体共聚物等杂质。浸泡时间24 h。图2给出了接枝反应的机理。

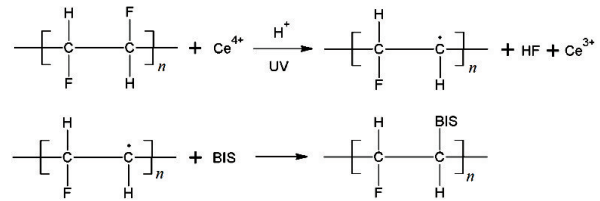


图2 接枝反应式

Fig. 2 Schematic representation of grafting reaction

### 1.4 扫描电镜和全反射红外光谱对膜表面的表征

对膜进行喷金处理,采用FEI Sirion扫描电子显微镜,30 kV高压下分辨率为3.5 nm,在放大1万倍的条件下,对膜进行拍照。

将膜烘干,采用Nicolet傅里叶变换红外光谱仪(ATR/FT-IR)对膜进行分析,测量范围4000~500 cm<sup>-1</sup>,分辨率4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.5 接触角测试

将膜片裁剪成1 cm宽的小长条,水平粘贴于接触角测试仪的监控平板上。用注射器吸取5 μL的蒸馏水,滴在待测试的膜片上,一种膜片重复测试5次接触角,取平均值。

### 1.6 膜水通量恢复测试

水通量是指在一定压力环境下,单位时间内通过一定面积膜片的水的体积。因为水中的污染物会堵塞膜孔,导致水通量随着膜的使用时间增长而下降。首先测试膜的初始水通量,当膜经过一定时间的运行后,膜表面会附着很多污染物,对膜进行清洗,测试清洗后膜的水通量恢复程度,以此来判定膜是否容易被污染。如果膜的水通量恢复率很低,则膜的抗污染性能不好,意味着膜的使用成本偏高,不利于投入运行;相反,膜的水通量恢复率很高,意味着膜不容易受到污染,抗污染能力强,运行成本相应降低。

将接枝好的底膜裁剪成直径为47 mm的圆片,放置于水通量测定装置中,向装置中通入自来水。在0.3 MPa压力环境下,开启水通量测试装置,记录每片膜3 min滤出水的体积。随后将膜片取出,用蒸馏水清洗,放入超声波清洗器中超声清洗3 min,再将其放入水通量测试装置,开启水通量测试装置,记录其清洗后3 min可以滤出水的体积。将清洗后滤出水的体积与清洗前滤出水的体积经式(1)计算后比较,可以判断此膜清洗难易程度(清洗后通量恢复率),即抗污染性能。

$$R = \frac{F_2}{F_1} \quad (1)$$

式中,  $R$  为膜通量恢复率,  $F_1$  为膜初始通量,  $F_2$  为膜清洗后通量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电镜测试

由于紫外辐照接枝主要对膜表面进行处理,不会影响到膜基体,所以通过扫描电镜来观测膜表面改性前后发生的变化。图3是膜的表面通过扫描电镜放大1万倍后的拍摄效果,比较图中膜表面照片可以看出,改性后的膜表面明显比改性前膜表面光滑很多,也是改性后膜不容易受污染的原因。

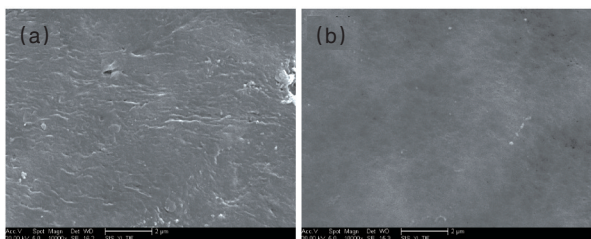


图3 膜片接枝前(a)后(b)扫描电镜对比

Fig. 3 SEM comparison between basic membrane (a) and modified membrane (b)

### 2.2 表面全反射红外

通过表面全反射红外测试可以了解到经过紫外辐照接枝改性后,膜表面官能团的变化,从侧面证明经过改性后,膜表面引入了一些官能团,而这些引入的官能团来自于紫外引发接枝的单体,也就是之前提到的抗污染成分。

从红外图(图4)中可以发现,改性膜的红外测试相比于未改性的PVDF膜在  $1660\text{ cm}^{-1}$  和  $1530\text{ cm}^{-1}$  处有明显的吸收峰,前者是酰胺官能团的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动,后者是酰胺基团的  $\text{N}-\text{H}$  弯曲振动。膜改性后表面全反射红外图的变化说明,通过辐照接枝  $\text{N}, \text{N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺单体,膜表面引入了酰胺基团。酰胺类单体加入使得膜表面的亲水性和抗污染性能得到很大的提高。

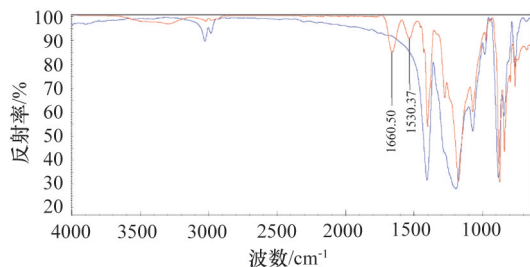


图4 膜片接枝前后红外光谱对比

Fig. 4 ATR-FTIR comparison between basic membrane and modified membrane

### 2.3 抗污染性能的测定

研究采用不同条件制备出膜的水通量恢复测试情况。

所有膜都在相同条件下进行相同步骤的测试,膜的通量恢复率高则表示水通量抗污染性能好。未改性膜的初始通量是  $1234.6\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ,使用后经过清洗,通量只恢复到原来的47.2%,水通量只有  $582.2\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

表1显示的是不同光照时间下膜的水通量衰减情况,从中可以看出,1 min 光照改性条件下的膜通量衰减很大,而3 min 光照时间的膜衰减已经减小很多。图5表明,随着紫外光照时间的增加,膜表面引入更多抗污染成分,使膜的抗污染性能增强,但光照时间上升到一定程度,膜的抗污染性能变化不大。

表1 不同光照条件的膜通量衰减数据

Table 1 Water flux decay data for different illumination times

光照时间/ min	膜通量/( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	
	初始	清洗后
1	1219.6	601.7
3	1105.5	946.4
5	1059.4	967.2
7	987.9	899.2
9	926.8	877.3

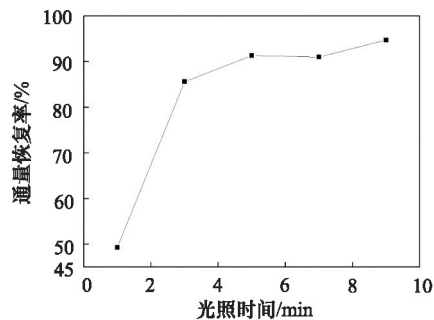


图5 不同光照时间的膜通量恢复率

Fig. 5 Water flux recovery for different illumination time

表2和图6显示的是不同单体浓度改性条件下,膜片的通量衰减和恢复情况。随着单体浓度的增加,膜的抗污染成分增多,使其抗污染能力增强,但单体浓度达到一定界限时,由于单体浓度过大,导致其自身共聚反应增多,使膜表面引入抗污染成分较少,反而削弱了抗污染能力。

表2 不同单体浓度的膜通量衰减数据

Table 2 Water flux decay data for different monomer concentrations

单体浓度/ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	膜通量/( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	
	初始	清洗后
0.04	1168.9	715.9
0.07	1103.2	948.7
0.10	1114.7	851.9
0.13	1144.7	805.8
0.15	1181.6	789.7

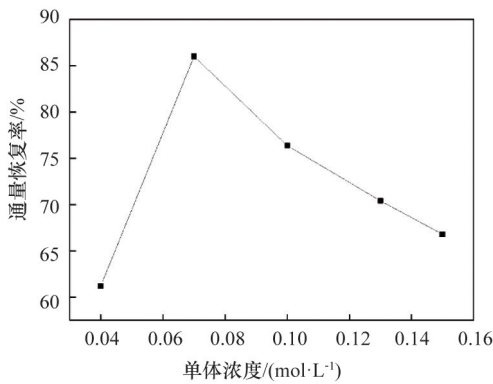


图6 不同单体浓度的膜通量恢复率  
Fig. 6 Water flux recovery for different monomer concentration

表3和图7则展示了不同高铈离子浓度下的改性对膜的影响。随着高铈离子的增多,表面接枝的效果越好,但高铈离子浓度不需太大,当高铈离子浓度达到一定程度时,表面接枝反应就能很好地进行,高铈离子浓度继续增大也不会对接枝效果产生明显的影响。

表3 不同高铈离子浓度的膜通量衰减数据  
Table 3 Water flux decay data for different Ce<sup>4+</sup> concentration

高铈离子浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	膜通量/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	初始	清洗后
0.01	1172.4	752.8
0.02	1142.4	816.2
0.03	1134.3	873.8
0.04	1117.0	956.8
0.05	1024.8	889.9

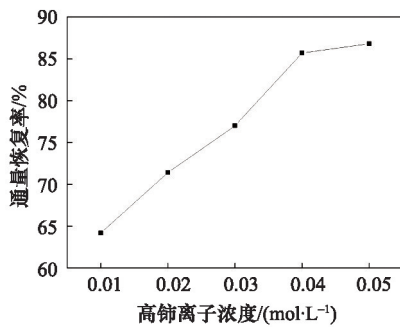


图7 不同高铈离子浓度的膜通量恢复率  
Fig. 7 Water flux recovery for different Ce<sup>4+</sup> concentrations

从表4和图8膜通量衰减和恢复的数据可以看出,铈离子对接枝反应的影响比高铈离子小得多,可以认为铈离子的浓度大小对反应产生的影响不大,即使没有铈离子,反应也能顺利进行。

表4 不同铈离子浓度的膜通量衰减数据  
Table 4 Water flux decline data for different Ce<sup>3+</sup> concentrations

铈离子浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	膜通量/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	初始	清洗后
0.010	1137.8	856.5
0.020	1091.7	873.8
0.025	1077.8	894.6
0.030	1088.2	953.3
0.040	1024.8	884.2

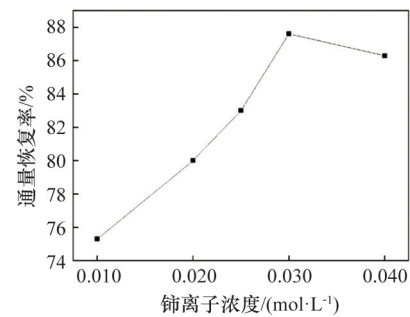


图8 不同铈离子浓度的膜通量恢复率  
Fig. 8 Water flux recovery for different Ce<sup>3+</sup> concentrations

#### 2.4 接触角测试

PVDF膜的表面具有疏水性,而表面的亲水化改性,可以使膜表面的抗污染能力增强,接触角测试可用来表征膜表面的亲水性,接触角越小,亲水性越好。

未改性原始膜的接触角为72.4°,光照改性时间为1、3、5、7、9 min的膜接触角分别为68.7°、66.6°、61.1°、52.8°、50.0°。从中可以发现随着光照时间的增加,接枝效果越来越好。因为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺属于亲水性单体,膜表面的水接触角随着接枝效果的增强而下降,证明表面辐照接枝能够提高膜表面的亲水性。从图9中可以看出,经过辐照表面接枝处理的膜比没有经过处理的膜水接触角要小,亲水性要好。

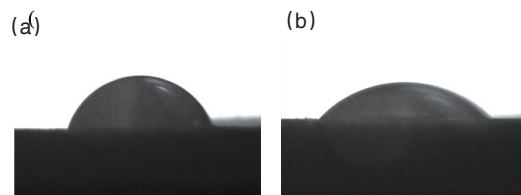


图9 膜片接枝前(a)后(b)接触角对比  
Fig. 9 Contact angle comparison between basic membrane (a) and modified membrane (b)

### 3 结论

1) 以高铈离子为引发剂,通过紫外光照射后,可以快捷简便对PVDF平板膜的表面进行改性;以N, N'-亚甲基双丙烯酸酰胺为单体进行接枝可以得到很好的改性效果,亲水性得到提高,抗污染性大幅增强。

2) 影响接枝效果的因素首先是光照时间,光照时间越长接枝效果越好。光照时间3 min就可以达到很好的改性效果,时间过长虽然接枝效果好,但会导致膜的水通量快速下降。

3) 接枝单体浓度对接枝反应影响也比较大,此方法下,单体N, N'-亚甲基双丙烯酸酰胺浓度为0.07 mol/L时,膜的抗污性能最好,单体浓度过低或过高都会影响接枝效果,削弱抗污染性能。

#### 参考文献(References)

- [1] 陈伟. 聚偏氟乙烯(PVDF)平板膜的制备工艺及化学改性的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.  
Chen Wei. Study on the preparation process and chemical modification of poly(vinylidene fluoride) flat membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003.
- [2] 樊华, 张琳, 侯得印, 等. 混合添加剂对PVDF平板疏水膜结构及性能的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 2985-2990.  
Fan Hua, Zhang Lin, Hou Deyin, et al. Effect of mixed additives on structure and performance of PVDF flat sheet hydrophobic membrane [J]. Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(9), 2985-2990.
- [3] 王旭东, 满丽, 王磊. 等. 添加剂对PVDF平板超滤膜性能和结构的影响[J]. 水处理技术, 2010, 36(3): 33-37.  
Wang Xudong, Man Li, Wang Lei, et al. Effect of additives on the properties and structures of polyvinylidene fluoride (PVDF) flat ultrafiltration membranes[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36 (3): 33-37.
- [4] Pezeshk N, Narbaitz R M. More fouling resistant modified PVDF ultrafiltration membranes for water treatment[J]. Desalination, 2012, 287 (8): 247-254.
- [5] Pezeshk N, Rana D, Narbaitz R M, et al. Novel modified PVDF ultrafiltration flat-sheet membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 389: 280-286.
- [6] Yan L, Li Y S, Xiang C B, et al. Effect of nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 267(1/2): 162-167.
- [7] 隋燕. 聚偏氟乙烯超滤膜抗污染改性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.  
Sui Yan. The study on anti-fouling modification of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membrane[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [8] Ma J, Wang Z, Pan M, et al. A study on the multifunction of ferrous chloride in the formation of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 341(1): 214-224.
- [9] Darestani M T, Coster H G L, Chilcott T C. Piezoelectric membranes for separation processes: Operating conditions and filtration performance [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 435: 226-232.
- [10] 姜忠义, 陈文娟, 苏延磊. 抗污染膜表面构建的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(3): 64-68.  
Jiang Zhongyi, Chen Wenjuan, Su Yanlei. Research progress in surface construction of antifouling membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2011, 31(3): 64-68.
- [11] 梁基照, 张玉坤, 沈鹏, 等. 紫外接枝丙烯酸对PVDF膜表面改性的研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(6): 30-33.  
Liang Jizhao, Zhang Yukun, Shen Peng, et al. Study on surface modification of PVDF membranes with UV grafted acrylic acid[J]. Plastic Science, 2013, 41(6): 30-33.
- [12] Rahimpour A, Madaeni S S, Zereshki, et al. Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(16): 7455-7461.
- [13] Gu Q, Jia Z, Zhen T. Preparation of quaternized poly(vinylidene fluoride) membrane by surface photografting and its antifouling performance for alkaline proteins[J]. Desalination, 2013, 317: 175-183.
- [14] Bi Q, Li Q, Tian Y, et al. Hydrophilic modification of poly(vinylidene fluoride) membrane with poly(vinyl pyrrolidone) via a cross-linking reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(1): 394-401.
- [15] 张玉坤, 沈鹏, 梁基照. PVDF膜的紫外接枝改性[J]. 现代塑料加工应用, 2013, 25(5): 8-10.  
Zhang Yukun, Shen Peng, Liang Jizhao. Modification of PVDF membranes by UV grafting[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(5): 8-10.

(编辑 田恬)



#### 《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映中国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域中国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。