

聚醚砜微孔膜电子辐照接枝改性及 过滤性能研究

王永霞^{1, 2}, 孟凡霞^{1, 2}, 韩兆磊^{1, 2}, 王 荣^{1, 2, 3, *}

(1. 北京师范大学 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875;

2. 北京师范大学 核科学与技术学院, 北京 100875; 3. 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘要: 利用电子束辐照技术对聚醚砜 (PES) 微孔膜进行接枝丙烯酸 (AA) 改性。用称重法测量接枝率, 分析辐照剂量及气氛对膜接枝率的影响规律, 用红外光谱分析膜接枝后官能团的变化, 用扫描电镜观察样品的表面形貌; 并分析了接枝率对水通量及牛血清白蛋白 (BSA) 溶液通量的影响。研究表明, 对浓度为 1 mol/L 的单体丙烯酸, 在氮气或空气的氛围下辐照, 接枝率随辐照剂量的增加先增大而后降低, 并在整个辐照剂量范围内, 氮气氛围下辐照的接枝率均高于空气氛围的接枝率。当接枝率较小时, 水通量及 BSA 溶液通量均随接枝率的增大而增大, 并当接枝率为 11% 时, 二者同时达到最大值, 随着接枝率的进一步增大, 其值反而降低。

关键词: 聚醚砜; 丙烯酸; 电子束辐照; 接枝率; 过滤

中图分类号: TL99 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0645-04

Modification of Polyethersulfone Membranes With Electronbeam Irradiation-induced Graft Polymerization

WANG Yong-xia^{1,2}, MENG Fan-xia^{1,2}, HAN Zhao-lei^{1,2}, WANG Rong^{1,2,3,*}

(1. Key Laboratory of Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education,

Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. College of Nuclear Sciences and Technology,

Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

Abstract: Graft polymerization of acrylic acid (AA) onto polyethersulfone (PES) membranes was studied by simultaneous irradiation method, using electron beam. The change of grafting yield with irradiation dose and atmosphere was investigated. The grafting of AA on the PES membranes was confirmed by FT-IR, and the surface of PES membranes were observed by SEM. The effects of grafting yield on the fluxes of water and BSA permeation were also studied. It is found that grafting yield first increases and then decreases with the increase of irradiation dose in the atmosphere of nitrogen gas and air. Significant difference of the surface morphologies for original PES, grafted PES (grafting yield is about 11%) and fouled membrane is observed. The results show the change of water flux and BSA permeation flux initially increase and then decrease simultaneously with grafting yield increasing.

收稿日期: 2010-08-04; 修回日期: 2010-08-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10675023); 射线束技术与材料改性教育部重点实验室课题资助

作者简介: 王永霞 (1982—), 女, 河南周口人, 硕士研究生, 辐射技术应用专业

*通信作者: 王 荣, E-mail: wangr@bnu.edu.cn

Key words: polyethersulfone; acrylic acid; electron beam irradiation; grafting yield; filtration properties

膜分离技术已广泛应用在海水淡化、食品工程、医药卫生、环境保护等方面。常用的膜材料是多种多样,最近几十年先后出现了聚砜(PSF)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚酮(PEK)、聚醚砜(PES)等多种特种功能高分子材料。聚醚砜材料由于具有热稳定性(热变形温度在 200~220 °C,连续使用温度为 180~200 °C)、耐酸碱(PH 的适应范围为 1~13)、耐腐蚀、耐冲击强度等优点,常被用作微滤和超滤膜材料。但这种膜材料具有较强的疏水性,在使用过程中易被污染,从而降低其使用寿命。因此,聚醚砜膜的改性研究得到了国内外的广泛关注^[1]。研究表明,亲水化改性是解决膜污染的有效方法^[2-6]。

本工作以能量范围 3~5 MeV 的电子束为辐射源,采用共辐照方法,在聚醚砜微孔膜上接枝丙烯酸(AA),研究了辐照剂量及不同气氛对接枝率的影响规律和接枝后膜官能团的变化,并对接枝后膜过滤性能进行测试分析。

1 实验过程

1.1 实验材料和试剂

聚醚砜微孔膜,平均孔径 0.45 μm,来源德国 Membrane 公司;丙烯酸(化学纯),CuSO₄·5H₂O(阻聚剂,化学纯),NaOH(分析纯),均购于北京化学试剂公司;牛血清白蛋白(BSA)购于欣经科生物技术有限公司。

1.2 仪器和设备

实验采用的电子束辐照源为北京师范大学 BF-5 型电子直线加速器,电子束能量为 3~5 MeV;用傅里叶全反射红外光谱仪(FT-IR)(美国 Nicolet Nexus 670 型)测试辐照接枝基团的变化;用扫描电子显微镜(SEM)(日本 Hitachi S4800 型)观察实验样品辐照接枝改性前后表面形貌,用自组装过滤系统测试膜过滤性能。

1.3 实验方法

采用共辐照的方法进行接枝实验。单体丙烯酸浓度 1 mol/L;辐照吸收剂量 7~64 kGy,吸收剂量率为 25 Gy/s。辐照前对实验样品进行清洗。清洗时先将样品在去离子水中浸泡 24 h,

再用去离子水漂洗干净,以清除表面杂质,然后烘干至恒重称其质量。

辐照前,将清洗样品浸入接枝液中浸泡 24 h 后,取出夹在两个玻璃皿之间,分两组样品进行辐照接枝。一组为氮气氛围,另一组为空气氛围。辐照后在室温下再进行接枝反应 5 h。接枝反应结束后,再次用上述清洗方法清洗样品表面的均聚物和未反应的单体,然后烘干至恒重称其质量。膜接枝率是用称重法测量,并按式(1)分析计算得到:

$$G_y = \frac{m_g - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: G_y 为接枝率; m_0 和 m_g 分别为接枝前后样品的净质量。

过滤实验采用死端操作系统进行,其主要部分为 MSC300 杯式超滤器。过滤前,用 100 kPa 的压力对样品进行预压,然后将压力降为 80 kPa 进行实验。每 3 min 读一次去离子水的体积直到达到稳定值为止。按照式(2)计算水通量 J 。然后,在同样的条件下过滤 0.8 mg/mL BSA 溶液,并按上述方法计算 BSA 溶液的通量 J_p 。过滤 BSA 溶液后,先用 0.5% NaOH 溶液对污染后的膜进行清洗,再用去离子水清洗两次。

$$J = Q/St \quad (2)$$

式中: Q 为过滤液的体积; S 和 t 分别为过滤膜的有效面积和过滤所用时间。

2 结果与讨论

2.1 辐照剂量及气氛对接枝率的影响

影响接枝率的因素较多,如高分子膜材料及单体的性质、辐照条件和接枝反应条件等。本工作研究了辐照剂量和气氛对其影响。实验结果如图 1 所示。图 1 中 a 为在氮气氛围下接枝率随辐照剂量的变化。当辐照剂量低于 44 kGy 时,接枝率随剂量的增加而增大,并在 44 kGy 达到最大值。随剂量的增加,产生的自由基随之增多,接枝共聚反应占主导地位,所以接枝率呈增长趋势。当辐照剂量高于 44 kGy 时,接枝率反而下降。随辐照剂量的进一步增加,过多的自由基不仅引发接枝共聚反应还导致单体与单体或基体与基体之间的均聚反应,且过高

的辐照剂量会导致接枝链断裂。这是共辐照接枝反应中常见的现象^[7-8]。从图 1 中 b (辐照氛围为空气) 可知, 接枝率随辐照剂量的变化与 a 类似。但在整个辐照范围内其接枝率均小于氮气氛围下的接枝率。在空气氛围下辐照, 由于氧气 (阻聚剂) 的存在, 辐照产生的有效自由基浓度降低导致接枝率偏低。

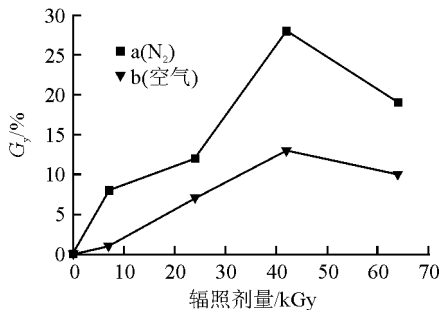


图 1 接枝率随辐照剂量变化

Fig. 1 Change of grafting yield with irradiation dose

2.2 红外光谱 (FT-IR) 分析

PES-g-AA 膜 (氮气氛围下辐照) 的红外光谱图如图 2 所示。所有的接枝膜均在波数为 1 731~1 717 cm^{-1} 的范围内有新的吸收峰出现。这是羧基 (-COOH) 中羰基 (C=O) 的特征吸收峰^[9-10]。说明 AA 已经成功地接枝到了 PES 微孔膜上。随接枝率增加, 羰基特征吸收峰向低频偏移。这可能是羧基中羟基缩合作用导致的^[11]。从图 2 还可看出, 新特征吸收峰 (羰基峰) 强关系为: $I_b < I_c < I_e < I_d$ 。这定性说明接枝率大小关系, 且与称重法得出结论一致。

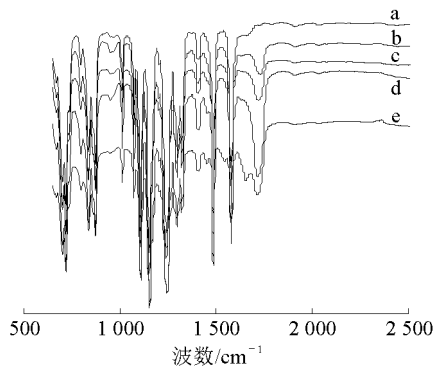


图 2 未接枝膜和接枝膜红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of grafted PES

a— $G_y=0$; b— $G_y=8\%$; c— $G_y=12\%$;
d— $G_y=28\%$; e— $G_y=19\%$

2.3 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

图 3 示出未接枝 PES 膜、辐照接枝 PES 膜和污染后 PES 膜的 SEM 图。可看出, PES 膜接枝后表面发生了较大的变化。接枝前膜孔径较大, 且比较均匀; 接枝后膜孔径变小, 并且膜表面好像被 1 层物质覆盖。这可能是接枝到膜上的 AA。Dattatray 等^[12]在用低温等离子法研究 PES-g-AA 时得到了类似的现象。由图 1 可知, 当辐照剂量为 44 kGy 时, 接枝率为 28%。虽然在疏水性 PES 膜上接枝亲水性单体丙烯酸之后, 会改善膜亲水性, 提高膜抗污染性能^[13], 但当接枝率达到 28% 时, 会覆盖部分孔径, 这会影响膜的过滤性能。所以, 在用接枝技术改善膜亲水性时, 需控制接枝率在一定范围之内。

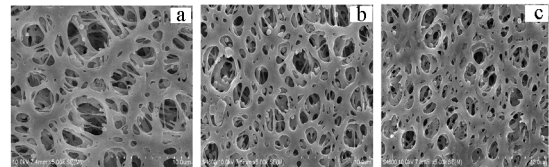


图 3 PES 膜的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of PES membranes

a——未接枝样品; b——接枝样品; c——污染后样品

图放大倍数 5 000

2.4 过滤性能分析

为了评价接枝膜的抗污染性能, 测量了未接枝 PES 膜和接枝 PES 膜的水通量和 BSA 溶液通量。图 4 示出水通量 (J) 和 BSA 溶液通量 (J_p) 随接枝率的变化。

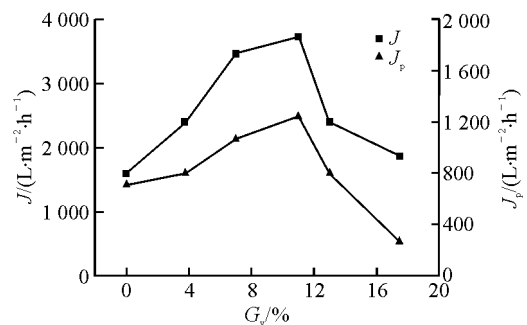


图 4 水通量和 BSA 溶液通量随接枝率的变化

Fig. 4 Change of water flux and BSA solution flux with grafting yield

当接枝率较低时, J 和 J_p 随接枝率的增大而

增加,且同时达到最大值($G_y \approx 11\%$),随接枝率的进一步增大, J 和 J_p 反而下降。由于接枝膜具有亲水性基团,降低了水溶液通过膜时的阻力,所以 J 和 J_p 增加。由图4可知,当接枝率较高时,膜表面被一层物质覆盖并且部分孔径被堵塞,孔径变小,通量会下降。当膜的接枝率达到 $G_y \approx 16\% \sim 18\%$,其水通量与未接枝膜的接近。因此,为了达到接枝膜理想过滤性能,对膜进行亲水改性时需选择合适接枝率。

3 结论

本工作运用电子束技术,采用共辐照的方法,研究了PES微孔膜接枝丙烯酸改性。通过对PES接枝膜的接枝率,红外光谱,扫描电镜及过滤性能等多种方法测试分析,研究表明,对浓度为1 mol/L单体丙烯酸,当电子辐照剂量从7 kGy增加到64 kGy,膜接枝率随辐照剂量的增加先增大而后降低,且在整个辐照范围内氮气氛围下的接枝率均高于空气氛围下的接枝率。当接枝率较小时,水通量和BSA溶液通量均随接枝率的增加而增大,并同时达到最大值;当接枝率进一步增大时,其反而降低。

参考文献:

- [1] 吕少丽,王红军,徐又一. 聚醚砜超滤膜的亲水化改性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2005, 25(3): 80-84.
LU Shaoli, WANG Hongjun, XU Youyi. Progresses in hydrophilic modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2005, 25(3): 80-84(in Chinese).
- [2] HVID K B, NIELSEN P S, STENGAARG F F. Preparation and characterization of new ultrafiltration membrane[J]. J Membr Sci, 1990, 53(3): 189-202.
- [3] SRIMANTA P, SOBHENDU K G, SIRSHENDU D, et al. Characterization of CO₂ plasma treated polymeric membranes and quantification of flux enhancement[J]. J Membr Sci, 2008, 323: 1-10.
- [4] DENG Bo, LI Jingye, HOU Zhengchi, et al. Microfiltration membranes prepared from polyethersulfone powder grafted with acrylic acid by simultaneous irradiation and their pH dependence [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, 77: 898-906.
- [5] JOHN P, JAMES V C, GEORGES B, et al. Increasing membrane permeability of UV-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes[J]. J Membr Sci, 2002, 202: 1-16.
- [6] ZHU Liping, ZHU Baoku, XU Li, et al. Corona-induced graft polymerization for surface modification of porous polyethersulfone membranes[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 6 025-6 059.
- [7] BHATTACHARYA A, MISRA B N. Grafting: A versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29: 767-814.
- [8] NASEF M M, HEGAZY E. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29: 499-814.
- [9] TANGUCHI M, BELFORT G. Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: Varying monomer type[J]. J Membr Sci, 2004, 231:147-157.
- [10] BELFER S, PURINSON Y, FAINSHTEIN R, et al. Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes[J]. J Membr Sci, 1998, 139: 175-181.
- [11] GARCANZ I, POZNIAK G, BRYJAK M, et al. Modification of polysulfone membranes 2 plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid[J]. Acta Polym, 1999, 50: 317.
- [12] DATTATRAY S W, ELLEN R F. Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization[J]. J Membr Sci, 2002, 209: 255.
- [13] 邓波, 侯铮迟, 张凤英, 等. γ 共辐照接枝丙烯酸改善聚醚砜粉体亲水性的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23(6): 337-341.
DENG Bo, HOU Zhengchi, ZHANG Fengying, et al. Hydrophilicity improvement of polyethersulfone powders by grafting acrylic acid with γ -ray simultaneous irradiation method[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2005, 23(6): 337-341(in Chinese)