

## SEM 研究 PET 核孔膜的光接枝聚合\*

杨 彪<sup>1\*\*</sup> 杨万泰<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>北京工商大学材料科学与工程系 北京 100037)

(<sup>2</sup>北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

**摘 要** 以 PET 核孔膜为基材,二苯甲酮为引发剂,采用光接枝方法实现了丙烯酸和丙烯酰胺在核孔膜上的接枝,用扫描电镜(SEM)直接观察了接枝前后膜的表面形貌,考察了不同因素对于接枝位置和接枝效果的影响.发现膜材料本身特性和接枝反应条件对接枝位置和接枝效果有较大影响.通过光接枝能够实现膜孔的封盖、缩小、填堵等不同的效果.采用正侧涂布法反应,标准直孔,特别是小孔径膜(0.4  $\mu\text{m}$ ),不利于孔内的接枝,接枝主要在膜的表面,从而产生孔封盖效应.双锥形的非标准直孔,由于孔壁的受光性好,容易发生孔壁上的接枝从而被填充.大孔径的膜(5  $\mu\text{m}$ ),需要加入交联剂才能在孔壁上形成厚的接枝层.提出了一种新的反应方法-背侧吸附法,反应液依靠毛细作用由膜的底部吸入膜孔,膜的向光侧表面不存在反应液,接枝只发生在膜孔内,从而得到很好的填孔效果.

**关键词** 光接枝,核孔膜,孔封盖,背侧吸附法

膜分离技术具有分离效率高,能耗低、操作方便等特点,从 50 年代进入工业化应用以来,各种膜分离技术逐步完善,在水处理、产品分离、贵金属回收、生物反应器等领域得到广泛应用.伴随着膜技术的发展与应用的普及,对于高性能膜的要求愈加迫切.因此,如何提高膜的选择性、耐用性、化学和热稳定性以及抗污染性能成为膜技术开发过程中主要考虑的问题.接枝改性是在原有膜材料基础上开发高性能膜的一条有效途径.与等离子体、辐射等接枝方法相比较,紫外线的穿透力较小,不能到达材料的深层,对于本体材料影响小.另外,成本低、操作简便.所以,最近十几年,光接枝改性引起了人们的关注.在分离膜领域,光接枝亲水性单体,可以通过提高膜的亲水性,达到提高通量和耐污染能力的目的.另外,引入不同的基团,可以赋予基材膜新的性能,如离子吸附、控制释放、膜开关、膜生物反应器等,进一步扩大了膜技术的应用领域<sup>[1]</sup>.

对于非孔材料,接枝主要在表面进行,对多孔性的膜,则可能发生孔内的接枝.上世纪 90 年代初,Yamaguchi 等<sup>[2,3]</sup>在研究等离子体引发的微孔滤膜非均相接枝共聚时提出填充聚合膜(filling-polymerized membrane)一词.此类填充聚合膜由两种不同的聚合物构成,一种是可以抑制膜的溶胀

的多孔基材,一种是填充于基材孔中的接枝聚合物,并由其溶解性产生选择性.这种填孔聚合膜对可溶性组分具有高的渗透选择性<sup>[3,4]</sup>.后来 Mika<sup>[5]</sup>和 Ulbricht<sup>[6,7]</sup>等将填孔的概念(Pore-filling)引入分离膜的光化学接枝,认为光接枝发生在膜孔内,通过孔内的填充实现膜分离特性的调节.目前为止,分离膜的光接枝填孔主要集中于小孔径膜(< 1  $\mu\text{m}$ ),且多为非对称性超滤膜.膜本身特性如孔形状、材质、孔径等,对于光接枝聚合的影响鲜见报道.我们以前的研究发现,同已有的报道不同,核孔膜的光接枝可以只在膜表面进行,膜孔内没有接枝,通过孔封盖效应(Pore-covering effect)同样可以实现孔径和通量的调节<sup>[8]</sup>.

为进一步探讨光接枝过程中的影响因素,本文以不同结构特征的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)核孔膜为基材,采用扫描电子显微镜(SEM),对不同接枝条件下的接枝膜形貌进行了观察研究.发现膜本身特性和接枝方法对接枝效果有较大影响.作为理想分离膜模型,核孔膜的光接枝聚合研究将对其它类型分离膜的光接枝改性具有重要指导意义.

\* 2003-10-30 收稿,2004-01-15 修稿;\*\* 通讯联系人

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PET 核孔膜, 0.4  $\mu\text{m}$ , 1.5  $\mu\text{m}$  孔径(膜厚分别为 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ ), 购自中国原子能研究院, 5.0  $\mu\text{m}$  孔径(膜厚 10  $\mu\text{m}$ )由北京福尔特公司提供. 丙烯酸(AA), 化学纯, 北京益利精细化学品有限公司, 减压蒸馏后使用; 丙烯酰胺(AM), 分析纯, 北京益利精细化工有限公司, 直接使用;  $N, N'$ -亚甲基双丙烯酰胺, 分析纯, 军事医学科学院药材供应站, 直接使用; 二苯甲酮(BP), 化学纯, 上海试剂一厂, 直接使用; 丙酮, 分析纯, 北京化工厂; 水, 由反渗透法制备, 用于反应液配制和通量测试.

### 1.2 光接枝反应

采用液相非均相光接枝. 以二苯甲酮为引发剂, 丙烯酸和丙烯酰胺为接枝单体,  $N, N'$ -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂. 接枝反应时, 将涂布有接枝溶液的核孔膜, 置于可控温的光反应器中, 紫外光(1 kW 高压汞灯)照射下, 氮气氛围中反应一定时间. 反应后的膜放在索氏提取器中用水抽提至少

20 h, 去掉未反应的单体和均聚物. 然后在 60 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥大约 10 h 至恒重.

根据引发剂的加入方式的不同, 反应可分为同步法和顺序法. 同步法, 即引发剂和单体配成反应液一起涂布到膜上; 顺序法, 即预先涂布引发剂的方法, 先将膜浸入 BP 的丙酮溶液中, 一定时间后取出, 室温晾干, 然后涂布单体溶液进行光照反应. 同步反应时, 丙烯酸接枝液为 7 mol/L 的水溶液, 二苯甲酮浓度为 0.1 mol/L; 丙烯酰胺接枝液为丙酮溶液, 二苯甲酮浓度为 0.1 mol/L. 顺序反应时, 丙烯酸和丙烯酰胺单体溶液均为水溶液, 质量浓度为 40%.

涂布反应液时, 根据涂布方式的不同, 分为正侧反应(Topside method)和背侧吸附反应(Backside adsorption method), 具体如图 1 所示. 光接枝聚合常用的方法是正侧反应, 即在膜的向光侧涂布一层反应液. 本文中提出了新型的背侧吸附反应法, 即反应液由膜的底面(背光侧)依靠毛细管作用吸到膜孔的上部, 然后在紫外光下进行孔内的接枝.

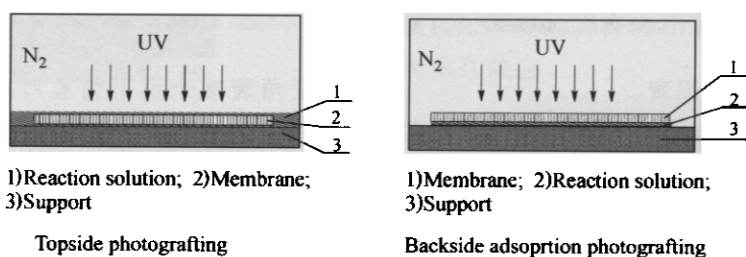


Fig. 1 Schematics of photografting polymerization

### 1.3 接枝膜的表征

接枝程度  $D_g$  采用如下公式计算:

$$D_g = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中  $m_0$ 、 $m$  分别为接枝前后膜的质量.

采用 Cambridge 250 Mk3 扫描电子显微镜(SEM)观察膜表面及孔的形貌在接枝前后的变化, 评价光接枝聚合的效果.

膜的渗透性能用水通量( $J$ )来表示, 在自制的超滤评价池中进行测量. 水通量的计算公式如下:

$$J = \frac{V}{S \cdot t} \quad (2)$$

$V$  为透过水的体积;  $S$  为膜的有效面积;  $t$  为时间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝反应原理

接枝反应中以二苯甲酮为引发剂, 其引发反应原理如图 2 所示, 紫外光照射下, 被激发的二苯甲酮发生光还原反应, 夺取 PET 膜上的氢生成半频哪醇自由基, PET 膜则由于失去氢而产生表面自由基, 表面自由基引发单体的聚合, 生成接枝链, 得到接枝改性的核孔膜. 若在孔壁上有表面自由基生成, 则可以在膜孔内壁上生成接枝链, 产生孔填充效果, 这是众多关于功能型开关膜的报道(包括核孔膜为基材)所依据的原理, 但核孔膜由于其独特的直孔构型, 孔内的接枝难以进行, 当表面自由基只在膜的表面生成时则生成的接枝链有孔封盖作用. 作者发现, 对于标准直孔构型的核孔

膜,正侧反应方法得到的均为孔封盖型的接枝 膜<sup>[8-11]</sup>.

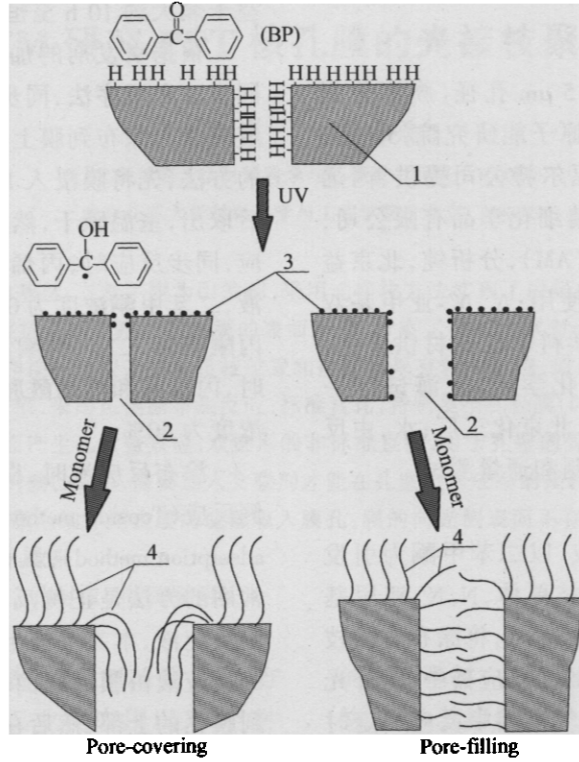


Fig. 2 The chemistry of photografting and different effect

1)PET substrate; 2)Membrane pore; 3)Surface free radicals; 4)Grafted polymer chains

### 2.2 正侧反应中的影响因素

2.2.1 膜材料 核孔膜的材料为 PET,引发剂为 BP.PET 对于波长小于 300 nm 的紫外线具有强烈的吸收,因此膜背光面的光强很小.另外, BP 引发接枝聚合时,起决定作用的是 254 nm 处的紫外光,正好处于 PET 的屏蔽范围内,所以得到的膜是单侧接枝,背光表面没有接枝.这一结果已经由

可变角衰减全反射付里叶红外(ATR-FTIR)得到证实<sup>[8-11]</sup>.

2.2.2 孔形状及孔径 采用扫描电子显微镜(SEM),可以直接观察干态膜的表面形貌和孔形态的变化,考察接枝的效果.图 3 是不同孔径空白膜的 SEM 照片.

由图 3 可以发现,0.4 μm 和 5 μm 膜具有标准

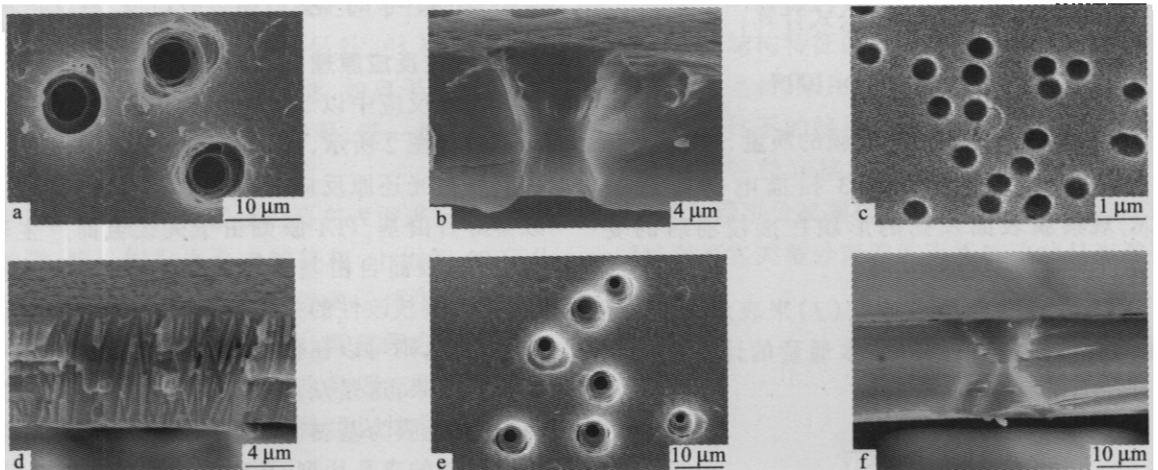


Fig. 3 Surface and section SEM images of blank membranes

The membrane pore size is 5 μm (a,b);0.4 μm (c,d),1.5 μm (e,f).

的直孔结构,而  $1.5\ \mu\text{m}$  则由于制造工艺的问题呈现锥形孔结构.如图 4 所示,锥形孔的受光情况好于直形孔,锥形坡度的存在,增加了孔内的有效的接枝面积,刻蚀所形成的孔壁较膜表面粗糙,材料的接枝反应活性高于膜的表面,也有利于接枝反应的进行.所以,非标准直孔更利于发生孔内接枝.

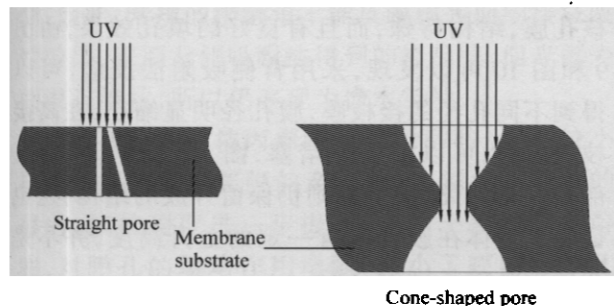


Fig. 4 Schematics of different pore shapes

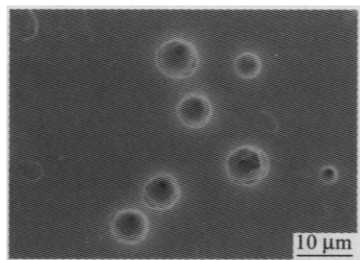


Fig. 5  $1.5\ \mu\text{m}$  PAA grafted membrane  
Simultaneous topside method, degree of grafting ( $D_g$ ) = 0.77%

实验中的  $1.5\ \mu\text{m}$  膜厚度为  $20\ \mu\text{m}$ ,膜孔为锥形.同步正侧法接枝丙烯酸,由于孔内接枝的发生,即使接枝程度很低(0.77%),与空白膜比较,有效孔径也已经明显减小(图 5).水通量的测量结果也支持这一结论,接枝前后膜的水通量分别为  $6027\ \text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  和  $7.64\ \text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  (进液压力  $100\ \text{kPa}$ ),变化达到 780 倍.尽管干态下 SEM 观察,接枝物并未将膜孔堵死,但测通量时,由于接枝层遇水溶胀,使膜孔完全封死,通量降到几乎为零.

对于直孔构型,不同孔径其接枝效果也不同.对于小孔径膜如  $0.4\ \mu\text{m}$ ,膜孔小且与膜表面有一定夹角(制造时为了尽量减少穿孔,一般控制在  $10\sim 20^\circ$ ),因此,紫外光在孔内的照射深度受到限制,接枝只能发生在膜表面和接近表面的孔壁上,孔内没有明显的变化<sup>[8]</sup>.小孔径膜的接枝主要是通过膜孔周围接枝链的封盖效应,影响孔径<sup>[9-11]</sup>.

对于大孔径膜( $5\ \mu\text{m}$ ),光线可以到达膜孔内部,但是光线与孔壁基本平行,孔壁表面的光强远小于膜向光表面上的光强,所以孔内接枝很少.即使接枝程度很高( $D_g = 16.1\%$ ),如图 6 所示,仍观察不到膜孔内有明显变化,接枝主要在膜的表面进行,孔径没有明显变化.

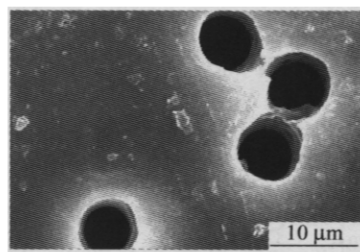


Fig. 6  $5\ \mu\text{m}$  PAA grafted membrane  
Simultaneous topside method,  $D_g = 16.1\%$

加入交联剂,可使大孔膜孔壁上的接枝层增厚,观察到明显的孔内接枝发生.如图 7 所示,加入交联剂后,在较低的接枝程度就可以观察到孔壁上明显的接枝,孔径缩小(图 7a),通过剖面图更可观察到孔壁上的接枝层(图 7b).因此,交联剂的加入不仅有利于接枝程度的增大,而且对于接枝层厚度的提高有明显的促进作用,有助于实现填孔效应.

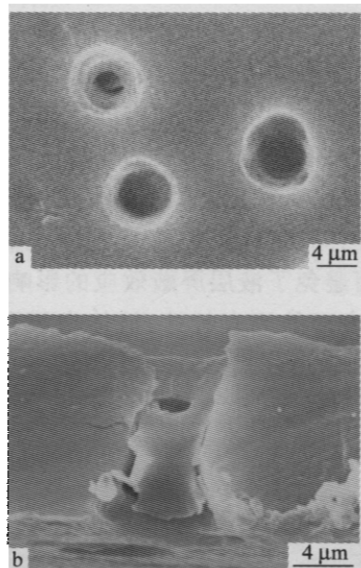


Fig. 7  $5\ \mu\text{m}$  membrane grafted PAA (Sequential topside method)  
The crosslinker is 0.5 mol% of monomer;  $D_g$  is 5.28%.

2.2.3 反应溶液 反应过程中,只有当单体溶液与膜材料有良好的亲润性时,液体才能在膜表面充分铺展,并且可以渗透到膜孔中,实现膜孔内接枝.实验中采用水作溶剂,如果单体浓度低,

则由于缺乏对膜材料的浸润性,单体溶液只能在表面铺展,不能进入孔内,接枝只发生在膜表面,主要起到表面改性的作用.单体浓度的增大不仅有利于聚合反应的进行,而且使亲润性提高,反应液可渗入膜孔,为膜孔内的接枝创造了前提条件.以丙烯酸为例,水作溶剂时,随着丙烯酸浓度的增大,溶液与 PET 膜的接触角逐渐变小(图 8),溶液在膜表面容易铺展,也容易渗入膜孔.

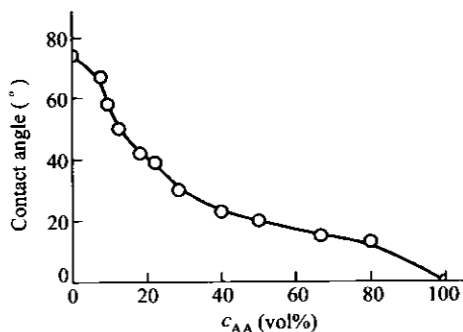


Fig. 8 Relationship of contact angle and concentration of acrylic acid

### 2.3 新的反应方法—背侧吸附

实验中采用了两种反应液涂布方法,一种是常规的正侧反应,另一种是本文提出的新型涂布方法背侧吸附法.当采用正侧同步反应时,由于膜表面有一层反应液,其中的引发剂有强烈的紫外吸收,由此产生屏蔽作用,使到达膜孔内的光强有一定程度的降低,不利于孔内的接枝;背侧吸附反应,反应液靠毛细作用由膜的底面吸到膜孔中,膜的向光表面没有液层,入射光线和反应液层分别处于膜的两侧,这样可以将反应限定在膜孔中进行,一方面避免了液层屏蔽效应的影响,另一方面保持了膜表面的原有特性.液体在膜孔中的上升高度( $h$ )可以用公式(3)计算:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r\rho g} \quad (3)$$

其中, $\sigma$ 为表面张力, $r$ 为孔半径, $\rho$ 为液体密度, $\theta$ 为接触角, $g$ 为重力加速度常数.由公式可知,当膜厚和孔径一定时,反应液与膜的亲润性越好,液体在膜孔中的上升高度就越大,越接近膜的正侧表面,利于孔内接枝.若采用同一反应液,则膜孔径越小,液体在膜孔内上升的高度越大.

采用背侧吸附接枝,得到只在膜孔内接枝的核孔膜,结构特殊,而且有良好的填孔效果.由图 9 和图 10 可以发现,采用背侧吸附法反应,可以得到不同孔径的接枝膜,膜孔径明显缩小.在高接枝程度时,可以被完全堵塞.图 10(d)中,膜的底部被完全封死,而上部则仍保留开放的结构,这也证明了液体在膜孔内有一定的上升高度,并不是在整个孔的长度上充满.

背侧吸附反应可以保持原有膜材料的表面特性,同时实现孔的填充,所以将非常适合于小孔径膜的填充改性,如超滤膜,提高其选择性和渗透分离性能.有关这方面的研究正在进行中.

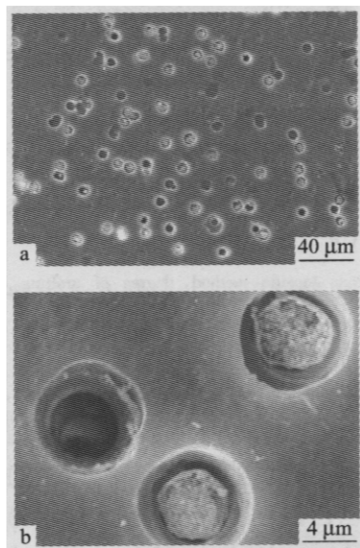


Fig. 9 5  $\mu\text{m}$  AA-grafted membrane with simultaneous backside adsorption method

The crosslinker is 2 mol% of monomer,  $D_g = 1.95\%$

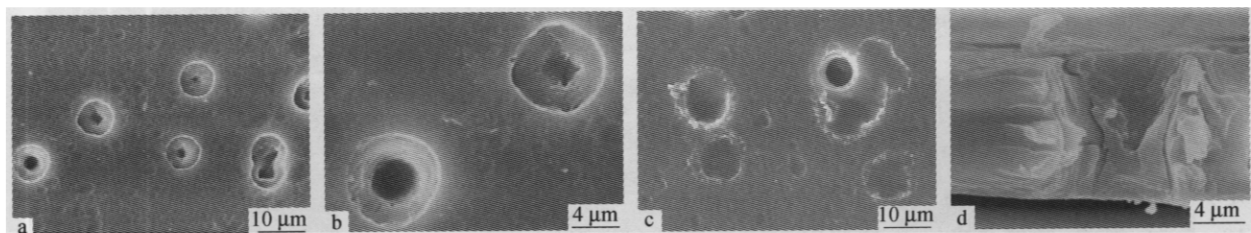


Fig. 10 5  $\mu\text{m}$  AM-grafted membrane with sequential backside adsorption method

(a) and (b) have a same  $D_g$  of 1.29%; (c) and (d) have a  $D_g$  of 2.47%; crosslink agent is 2 mol% of monomer.

## 2.4 光接枝对核孔膜性能的影响

光接枝不仅可以发生在膜的表面,一定条件下,也可以在膜孔中进行.采用正侧反应得到的接枝膜,其向光侧表面有亲水型接枝链,所以膜表面由憎水转为亲水.膜表面亲水性增强,使水非常容易渗入膜孔,在表面不能形成液滴,所以在很低的接枝程度(0.2%),就已经不能用水滴法测量接触角.因此,常规的接触角不能反映膜表面的接枝改性效果.采用背侧吸附法得到的样品膜,向光侧面没有接枝,所以仍表现为憎水特性.

核孔膜在接枝丙烯酸或丙烯酰胺后,在较小接枝程度即可改善膜的亲水性,达到提高通量的目的,接枝程度进一步提高,则由于接枝层的溶胀,对膜孔的填堵作用增强,减小了膜的有效孔径,通量下降.不论是依据填孔或是孔封盖原理,孔径的变化,都导致膜通量的变化.正侧反应得到的图 5 中样品,孔径明显缩小,虽然孔没有被完全堵死,水通量已接近零.背侧吸附法得到的图 10

中的样品,接枝程度为 2.47% 的膜水通量接近零,仅为空白膜的 1/1500.

采用光接枝的方法可以在 PET 核孔膜的表面和膜孔中进行接枝.膜材料本身的特点,如材质、孔形和孔径等,影响到光接枝聚合的位置和效果.通过不同的反应条件,可以实现只在表面或只在膜孔内的接枝.采用正侧法反应,主要得到孔封盖型的接枝膜.小孔径的膜,接枝主要集中在膜的表面和近表面的孔壁,接枝链产生封盖作用;大孔径膜虽能发生孔壁上的接枝,但其程度与表面相比很弱,只有在加入交联剂时才可使孔壁上的接枝层有明显增厚;非直孔型的核孔膜(锥形孔),利于孔内接枝,孔的填充效果良好.采用背侧吸附法,可以将反应限定在膜孔内进行,膜表面不受影响,得到填孔型的接枝膜.通过控制接枝程度,可以实现不同的填孔效果,如孔径缩小、孔封堵,从而控制膜通量.

## REFERENCES

- 1 Deng Jianping(邓建平), Yang Wantai(杨万泰). *Membrane Science and Technology(膜科学与技术)*, 1999, 19(3): 13 ~ 18
- 2 Yamaguchi T, Nakao S, Kimura S. *Macromolecules*, 1991, 24: 5522 ~ 5527
- 3 Yamaguchi T, Nakao S, Kimura S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(5): 848 ~ 853
- 4 Yamaguchi T, Nakao S, Kimura S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, 31(8): 1914 ~ 1919
- 5 Mika A M, Childs R F, Dickson J M, McCarty B E, Gagnon D R. *Journal of Membrane Science*, 1997, 135: 81 ~ 92
- 6 Ulbricht M, Schwarz H. *Journal of Membrane Science*, 1997, 136: 25 ~ 33
- 7 Ulbricht M. *Reactive & Functional Polymers*, 1996, 31: 165 ~ 177
- 8 Yang Biao, Yang Wantai. *Journal of Macromolecular Science*, 2003, A40(3): 309 ~ 320
- 9 Yang Biao(杨彪), Yang Wantai(杨万泰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 272 ~ 277
- 10 Yang Biao(杨彪), Yang Wantai(杨万泰). *Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报)*, 2003, 30(2): 35 ~ 39
- 11 Yang Biao, Yang Wantai. *Journal of Membrane Science*, 2003, 218: 247 ~ 255

## SEM INVESTIGATION OF PHOTOGRAFTING POLYMERIZATION ON PET NUCLEOPORE MEMBRANES

YANG Biao<sup>1</sup> YANG Wantai<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Material Science & Engineering, Beijing Technology & Business University, Beijing 100037)

(<sup>2</sup> College of Material Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

**Abstract** The photograft polymerization on porous substrate, poly(ethylene terephthalate) (PET) nucleopore membranes, was investigated by directly observing the configuration under SEM. The result of photografting strongly depends on the grafting methods and the nature of substrate membranes, such as pore size and pore shape, and different membrane configurations were obtained, for instance, decreasing pore size, pore-covering and pore-filling. To topside method, a standard straight pore shape is adverse to grafting inside pores, especially to small pore size membranes ( $0.4 \mu\text{m}$ ), and it tends to give a pore-covering effect *i. e.* graft mainly occurs on the membrane surface rather than inside the membrane pores. The cone-shaped pores have much effective grafting area and are more easily filled than straight pores. To large pore size membrane ( $5 \mu\text{m}$ ), crosslink agent is necessary to form a thick graft layer on the pore wall. A new backside adsorption method was applied in which the reaction solution was adsorbed into pores from the membrane backside owing to the capillarity and grafting polymerization was restricted inside pores. It is suitable for the synthesis of small pore diameter pore-filling membrane without changing the membrane surface characters, such as the photograft pore-filling modification of ultrafiltration membrane. Membrane pore size could be adjusted via selecting correct photografting technique and grafting degree ( $D_g$ ). With the increase of grafting degree, the pore size and water flux of grafted membranes are decreased. The results of photograft polymerization on nucleopore membranes, a model of ideal membrane, provide valuable information for the photografting modification of other membranes.

**Key words** Photografting, Backside adsorption, Pore-covering, Photografting modification, Nucleopore membrane