

研究论文

聚丙烯微孔膜的表面矿化修饰及其亲水性能

范荣玉, 郑细鸣, 李彬彬

(绿色化工技术福建省高等学校重点实验室, 武夷学院生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300)

摘要: 为了改善聚丙烯微孔膜 (MPPM) 的表面亲水性, 通过组合多巴胺氧化聚合和交替浸渍矿化修饰技术, 在 MPPM 表面构建了均匀的 CaCO_3 矿物层, 实现了利用 CaCO_3 矿物对膜表面进行亲水化修饰的目的。采用 FTIR、XPS、ESEM、EDX 和水接触角对矿化膜表面进行了相应的表征。考察了溶液浓度、浸渍循环次数及聚多巴胺涂覆率等对 CaCO_3 矿化率的影响。结果证实, CaCO_3 矿物均匀地负载在 MPPM 表面, 膜的亲水性因 CaCO_3 固有的润湿性而明显改善。纯水通量测试结果表明, 矿化膜具有强的水渗透能力, 纯水通量大 (高达 $6450 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 渗透阻力小, 施加 0.01 MPa 的外压, 水即可透过膜。油水乳液分离研究发现, 矿化膜能有效地分离一定范围的油水乳液, 水通量大 ($>1800 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 且膜容易用水清洗, 展现出理想的油水乳液分离应用前景。

关键词: 膜; 表面; 分离; 亲水性; 生物矿化; 聚丙烯; 碳酸钙

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141286

中图分类号: O 63; TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 02—0626—09

Surface mineralized modification of microporous polypropylene membrane and its hydrophilic properties

FAN Rongyu, ZHENG Ximing, LI Binbin

(Key Laboratory of Green Chemical Technology of Fujian Province Universities, School of Ecology and Resource Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, Fujian, China)

Abstract: In order to improve the surface hydrophilicity of microporous polypropylene membrane (MPPM), a facile and effective method was developed to hydrophilize the surface of MPPM using CaCO_3 mineral. This was achieved by dopamine oxypolymerization and alternate soaking mineralization (ASM). The resulted membranes were characterized with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), environmental scanning electron microscopy (ESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and water contact angle. The influences of mineralization conditions, such as solution concentration, number of ASM and polydopamine-coating degree on CaCO_3 -based mineralization degree were investigated. The results confirmed that CaCO_3 mineral was dispersed uniformly on the surface of MPPM. Due to intrinsic wettability of CaCO_3 mineral, the mineralized membranes were superhydrophilic, and showed excellent water permeability with high pure water flux (up to $6450 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) and low membrane permeation resistance. Under the drive of external pressure of 0.01MPa, water could permeate through the mineralized membranes. The separation ability of the mineralized membrane for oil/water emulsion was also investigated. The mineralized membranes could separate a range of oil/water emulsions effectively with high water flux ($>1800 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), and could be easily cleaned by

2014-08-26 收到初稿, 2014-10-06 收到修改稿。

联系人及第一作者: 范荣玉 (1970—), 女, 硕士, 副教授。

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2014J01056, 2012D130); 福建省教育厅科技计划项目 (JA12326)。

Received date: 2014-08-26.

Corresponding author: FAN Rongyu, fry902@163.com

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province (2014J01056, 2012D130) and the Science and Technology Foundation of the Education Department of Fujian Province (JA12326).

water, showing attractive potential for practical oil/water emulsion separation.

Key words: membranes; surface; separation; hydrophilicity; biomineralization; polypropylene; calcium carbonate

引 言

聚丙烯微孔膜(MPPM)作为一类常用的高分子分离膜,具有化学稳定性好、机械强度高、制备成本低等突出特点,在众多领域得到了广泛应用。但聚丙烯本身高度疏水,且膜的粗糙多孔形貌又进一步增大了疏水性^[1]。高疏水性使MPPM表面润湿性差,水通量小,同时还易导致蛋白质、细菌等有机质在膜表面发生非特异性吸附,引起膜的生物污染,严重制约了MPPM在水性介质中的使用。为此,人们发展了多种技术改善MPPM的表面亲水性。目前已经建立的MPPM表面亲水化修饰方法包括采用等离子体诱导^[2-4]或紫外光诱导^[5-7]亲水性单体在膜表面接枝聚合,界面交联^[8]、静电自组装^[9]或点击化学^[10]等技术在膜表面引入亲水性有机高分子化合物,通过共混成膜引入两亲高分子共聚物^[11-13]等。这些方法虽然可以获得持久的亲水化修饰效果,但修饰过程往往涉及一系列的化学反应,或使用大量的有机溶剂,不但环境不友好,且过程相对复杂,难于实现工业化。为了克服有机物修饰的不足,研究者们利用表面润湿性好的无机纳米粒子进行疏水膜的修饰,修饰方法包括原位生成、共混、涂覆等^[14-16]。但由于容易团聚,纳米粒子在膜中分布不均匀且容易堵塞膜孔,无法获得预期的修饰效果。因此,如何使无机物均匀地负载到膜表面仍然是一个挑战。

生物矿化(biomineralization)是在生物体内通过生物大分子的调控生成无机矿物的过程。与苛刻的化学反应环境相比,生物矿化具有条件温和、能耗低、无污染等特点,且制得的无机矿物结构精细、稳定性好,近年来在复合材料的制备中受到广泛的关注^[17-18]。碳酸钙(CaCO_3)是分布最广的生物矿物,广泛存在于各种软体动物中。基于 CaCO_3 的生物矿化已被广泛地用于无机-有机复合材料的制备,但如何利用生物矿化技术对膜进行修饰,在膜表面构建润湿性好的无机矿物层却鲜见文献报道^[19-20]。最近, Xu 等^[21]通过紫外光诱导接枝聚合在膜表面引入聚丙烯酸,利用聚丙烯酸高分子链上的羧基吸附水中钙离子,通过交替浸渍矿化(alternate soaking mineralization, ASM)成功地在MPPM表

面构建了 CaCO_3 涂层,制得具有强亲水性的膜。

近年来的仿生学研究发现,在水溶液中,3,4-二羟基苯丙氨(多巴胺)能发生氧化聚合,在固体表面形成一层强黏附的交联复合层,非常适用于固体材料的表面修饰^[22]。Wang 等^[23]通过在Nafion薄膜上构建聚多巴胺层,提高了膜的综合性能; Li 等^[24]用聚多巴胺改性聚砜超滤膜,明显提高了膜的渗透气化脱硫性能;温变英等^[25]用聚多巴胺对聚丙烯薄膜进行修饰,明显改善了膜的亲水性; Xu 等^[26]用聚多巴胺修饰聚丙烯微孔膜,提高了膜的亲水性与渗透性。

本研究利用多巴胺可在膜表面自聚合的特性,并借鉴生物矿化技术,建立了一种简单有效、可控性好、环境友好、有利于工业化的膜表面矿化方法,制得具有强亲水性的MPPM矿化膜,并对矿化率的控制、矿化膜的水通量及油水乳液分离性能等进行了相应的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MPPM由德国Membrana公司生产,平均孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$,孔隙率约75%;吐温-80,西陇化工股份有限公司产品;盐酸多巴胺(DPA),购于阿拉丁试剂有限公司;三(羟甲基)氨基甲烷、无水乙醇、丙酮、氢氧化钠、盐酸、无水氯化钙、无水碳酸钠、二氯甲烷等购自国药集团化学试剂有限公司;四硼酸钠、混合磷酸盐、邻苯二甲酸氢钾等购自上海雷磁剑益仪器仪表有限公司;以上试剂均为分析纯。

AVATAR330 傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo Nicolet公司; PHI-5000C ESCA X射线光电谱仪,美国Perkin Elmer公司; XL30 环境扫描电子显微镜,荷兰FEI公司; AA-6300 型火焰原子吸收分光光度计,日本岛津公司; JGW-360 型接触角测定仪,承德市成惠试验机有限公司。

1.2 MPPM 表面 CaCO_3 矿物层的制备

1.2.1 MPPM 表面涂覆聚多巴胺 将MPPM裁剪成直径为 2.8 cm 的圆形,置于丙酮溶液中振荡清洗24 h,除去膜孔表面的杂质,取出后在 40°C 下真空干燥至恒重,称重。

称取一定量的盐酸多巴胺,加入pH为8.5、浓

度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三(羟甲基)氨基甲烷-盐酸缓冲液(Tris-盐酸缓冲液) 500 ml, 配制成浓度在 $0.4 \sim 5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围的一系列多巴胺溶液; 将经过清洗的 MPPM 浸置于多巴胺溶液中, 25°C 下恒温振荡反应 24h (振荡频率为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。取出膜, 用去离子水反复清洗至水无明显的黄色, 40°C 真空干燥至恒重, 得到表面涂覆有聚多巴胺的 MPPM, 制得的膜称为聚多巴胺涂覆膜(MPPM-DPA)。聚多巴胺涂覆率(CD, %)按式(1)计算

$$\text{CD} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_0 和 W_1 分别为涂覆前后膜的质量, μg 。

1.2.2 MPPM-DPA 表面碳酸钙的沉积 实验采用交替浸渍矿化法进行碳酸钙涂层的构建。将 MPPM-DPA 用去离子水充分润湿后, 在一定浓度($0.05 \sim 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的 CaCl_2 溶液中浸渍 30 s, 然后用去离子水洗涤 30 s, 再放入到一定浓度($0.05 \sim 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的 Na_2CO_3 溶液中浸渍 30 s, 再次用去离子水洗涤 30 s, 上述步骤为一个循环, 按上述方法进行多次浸渍循环, 即可在 MPPM-DPA 表面构建碳酸钙涂层, 制得的膜称为矿化膜(MPPM- CaCO_3)。矿化率(MD, %)按式(2)计算

$$\text{MD} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_1 和 W_2 分别为矿化前后膜的质量, μg 。

1.3 膜的表征方法

制备过程中, 膜表面基团的变化采用红外光谱(FTIR)分析, 膜表面形态的变化采用环境扫描电子显微镜(ESEM)分析, 膜表面钙元素的分布采用能量色散 X 射线光谱仪(EDX)分析, 膜表面元素组成采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析。

1.4 膜的性能评价实验

1.4.1 膜表面水接触角的测定 采用座滴法测量膜的水接触角, 并以此表征修饰前后膜表面亲水性的

变化。将膜裁剪成长条状, 用双面胶固定于载玻片上, 在室温下将 $2 \mu\text{l}$ 的去离子水滴于膜表面, 通过软件计算水接触角的数值。

1.4.2 膜的水下油接触角的测定 将膜裁剪成长条状, 用双面胶固定于载玻片上, 放入装有水的长方形透明水槽中, 在室温下滴加 $5 \mu\text{l}$ 的二氯甲烷于膜的表面上, 通过软件计算油接触角的数值。

1.4.3 纯水通量的测定 用乙醇预浸润法测量膜的纯水通量。首先将膜置于乙醇溶液中润湿 10 min, 然后装入过滤模具内。在 0.12 MPa 压力下去离子水先预压 20 min, 然后降压至 0.1 MPa , 测定膜的水通量大小。

1.4.4 油水乳液水通量测定 用二氯甲烷、吐温-80 及水配制一系列乳液, 采用乙醇预浸法测试油水乳液水通量。将一定比例的去离子水和吐温-80 依次加入烧杯中, 充分搅拌均匀; 然后滴加一定体积的二氯甲烷, 继续搅拌至均匀状态; 最后静置油水乳液 0.5 h, 除去表层悬浮的未乳化的油液, 取下层的均匀乳液用于实验。乳液过滤的操作步骤和乙醇预浸润法测水通量一致。即将膜置于乙醇溶液中润湿 10 min, 然后装入过滤模具内, 在 0.12 MPa 压力下去离子水先预压 20 min, 然后降压至 0.1 MPa 测定水通量。

2 结果与讨论

2.1 CaCO_3 矿化膜的表征

MPPM 表面 CaCO_3 矿物层的制备过程如图 1 所示。将经过丙酮清洗的 MPPM 浸入一定浓度的多巴胺溶液中, 多巴胺发生自聚反应, 进而黏附到 MPPM 表面形成聚多巴胺涂覆膜(MPPM-DPA)。将 MPPM-DPA 浸入氯化钙溶液中, 聚多巴胺分子链上的羟基会对 Ca^{2+} 产生静电吸引作用, 将 Ca^{2+} 集聚在 MPPM-DPA 上。再将带有 Ca^{2+} 的 MPPM-DPA 放入碳酸钠溶液中, Ca^{2+} 与

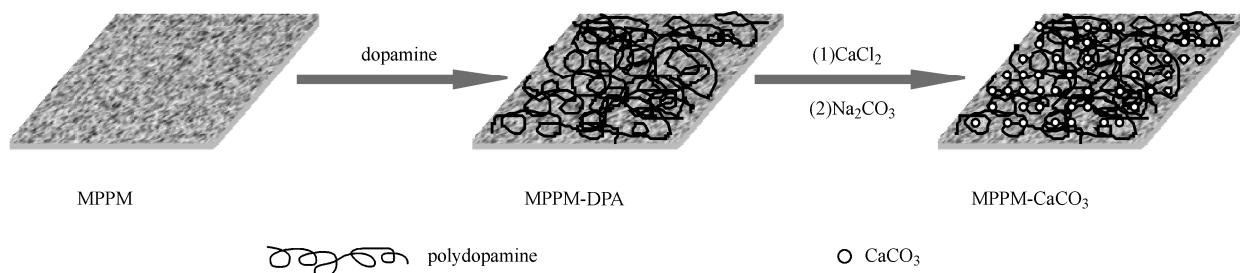


图 1 CaCO_3 矿化膜制备过程示意图

Fig.1 Schematic illustration of process for preparing CaCO_3 mineral-coated membrane

CO_3^{2-} 快速相遇生成 CaCO_3 并在 MPPM-DBA 表面大量异相成核, 随着矿化循环次数的增加, 核不断生长, 从而在膜表面形成 CaCO_3 矿物层 (MPPM- CaCO_3)。

采用傅里叶红外光谱仪对修饰过程中膜表面化学官能团的变化进行了分析, 结果如图 2 所示。从图可知, 涂覆聚多巴胺后, 在 1600 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} 处出现了苯环的碳骨架伸缩振动吸收峰; 矿化修饰后, 在 871 cm^{-1} 处出现了 CO_3^{2-} 的面外弯曲振动吸收峰。

为了进一步验证矿化过程中膜表面化学成分的变化, 采用 XPS 进行了分析, 结果如图 3 所示。可以看到, MPPM 的图谱仅在 284 eV 处出现 $\text{C}1\text{s}$ 的发射峰; 聚多巴胺涂覆后, 在 533 eV 与 399 eV 处新增了 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{N}1\text{s}$ 的发射峰, 对于聚多巴胺涂覆率为 14.3% 的膜, O 和 N 元素的含量分别为 16.81% 和

6.74% ; 进行浸渍矿化后, 膜在 346 eV 和 438 eV 处出现了 $\text{Ca}2\text{p}$ 、 $\text{Ca}2\text{s}$ 的发射峰, 且随着矿化率的增加, 发射峰的强度逐渐增强, 在矿化率为 15.2% 时, Ca 元素的含量为 2.72% , 当矿化率增大到 27.1% 时, Ca 元素的含量增加到 3.96% 。

采用 ESEM 考察了矿化前后膜表面形貌的变化。如图 4 所示, MPPM 表面分布着大量微孔; 涂覆聚多巴胺后, 膜表面微孔减少, 但表面光滑, 未出现团聚现象; 矿化修饰后, 在膜孔表面形成一均匀的矿物层, 微孔进一步减少。经 XPS 分析证实该涂层由含钙物质组成 (图 3)。结合 FTIR、XPS、ESEM 的分析结果, 证实通过交替浸渍矿化法可成功地在 MPPM 表面负载碳酸钙矿物层。为了考察膜表面矿化物的分布情况, 采用 EDX 对膜进行了分析。考虑矿化物由碳酸钙组成, 钙元素的分布可以代表矿化物的分布, 因此重点考察钙元素的分布, 结果如图 4 (d) 所示。图中亮点分布的位置和密度对应于膜表面钙元素分布的位置和浓度, 可以看出, 碳酸钙矿物在膜表面均匀分布。

2.2 制备条件对矿化率的影响

2.2.1 溶液浓度对矿化率的影响 从图 5 可以看出, 当固定浸渍循环次数为 10, 多巴胺涂覆率为 14.3% 时, 在考察的溶液浓度范围内, MPPM 的矿化率随着溶液浓度的增大而增大。当溶液浓度为 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 矿化率为 5.21% , 增大溶液浓度到 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 矿化率增大到 35.51% 。这是因为溶液的浓度决定膜表面单位面积上能接触到的离子数量, 进而影响矿物沉积过程。

2.2.2 浸渍循环次数对矿化率的影响 从图 6 可以看出, 当固定溶液浓度为 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 多巴胺涂覆率为 14.3% 时, 随着浸渍循环次数的增加, MPPM 的矿化率也随之增加。在浸渍循环次数为 3 时, 矿化率为 3.23% , 当循环次数增加到 10 时, 矿化率增大到 15.2% , 继续增加循环次数到 20 时, 矿化率则继续增大到 23.83% 。这是因为浸渍循环次数决定膜表面矿物的生长时间, 随着浸渍循环次数的增加, 矿物生长时间延长, 所以矿化率增加。

2.2.3 聚多巴胺涂覆率对矿化率的影响 图 7 显示, 当固定浸渍循环次数为 10, 矿化液浓度为 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, MPPM 的矿化率随聚多巴胺涂覆率的增加而增大。当聚多巴胺涂覆率为 7.42% 时, 矿化率为 5.47% , 增加聚多巴胺涂覆率到 14.3% 时, 矿化率增加到 15.2% 。这是因为提高聚多巴胺涂覆率, 被吸附的钙离子增多, 矿物负载量随之增大。

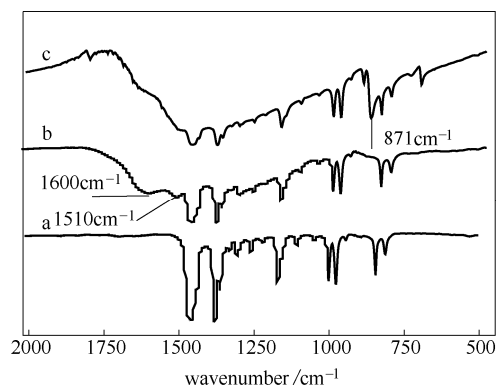


图 2 膜的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of membranes

a—MPPM; b—MPPM-DPA (14.3%); c—MPPM- CaCO_3 (15.2%)

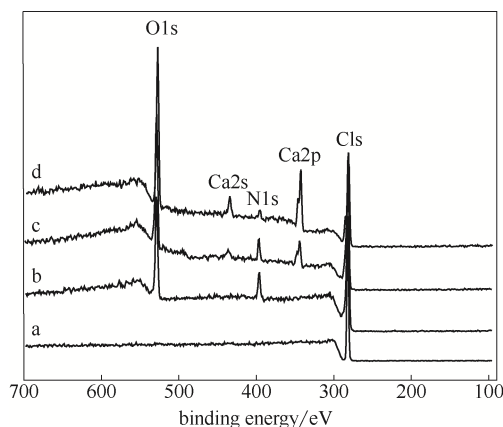
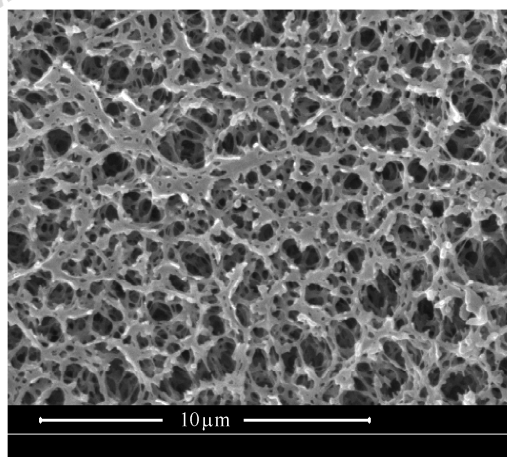


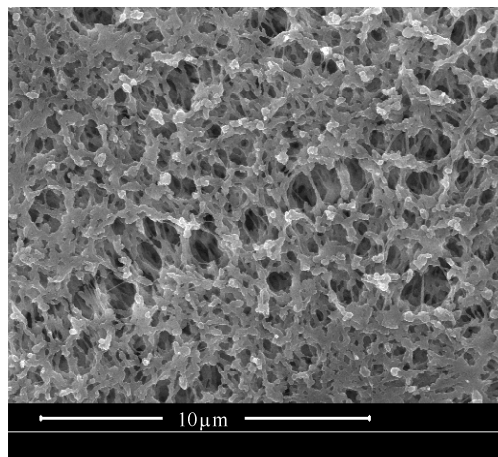
图 3 膜的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of membranes

a—MPPM; b—MPPM-DPA (14.3%); c—MPPM- CaCO_3 (15.2%);
d—MPPM- CaCO_3 (27.1%)



(a) MPPM



(b) MPPM-DPA(14.3%)

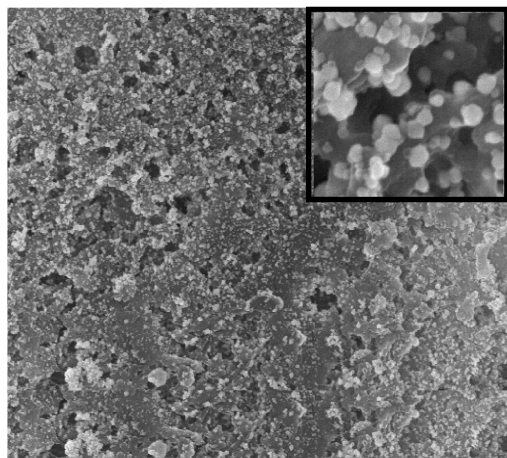
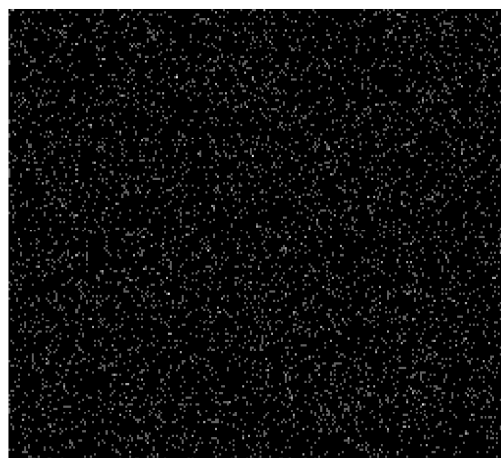
(c) MPPM-CaCO₃(15.2%)(d) MPPM-CaCO₃(15.2%)

图 4 膜表面扫描电镜图[(a)~(c)]和钙元素分布图(d)

Fig.4 ESEM images [(a)~(c)] and distribution image of calcium element (d) of membrane surfaces

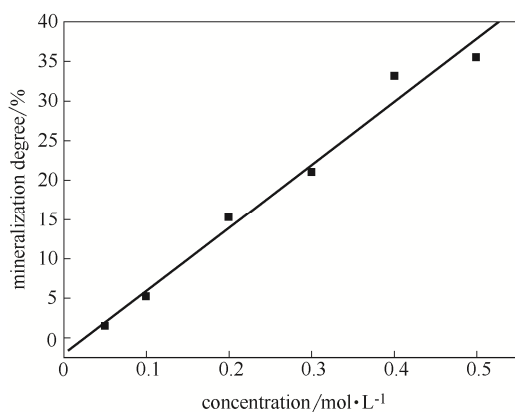


图 5 溶液浓度对矿化率的影响

Fig.5 Effect of solution concentration on mineral-coating degree of MPPM

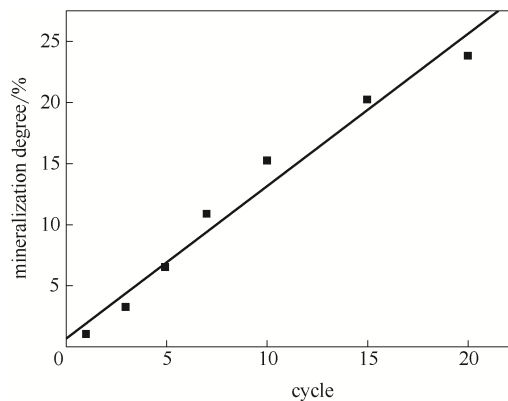


图 6 浸渍循环次数对矿化率的影响

Fig.6 Effect of number of ASM cycles on mineral-coating degree of MPPM

2.3 矿化膜的表面亲水疏油性

接触角是表征材料表面亲水性大小的重要判据之一。论文采用座滴法测量膜表面水接触角,结果如图 8 所示。可以看出,未经修饰的 MPPM 表面

亲水性差,水接触角达到 140.5°,水滴很难黏附于膜上;涂覆聚多巴胺后,膜的水接触角降到 34.7°;进一步矿化后,亲水性得到明显的改善,水滴能立即润湿膜表面,并在数秒内完全渗入膜中,以至于

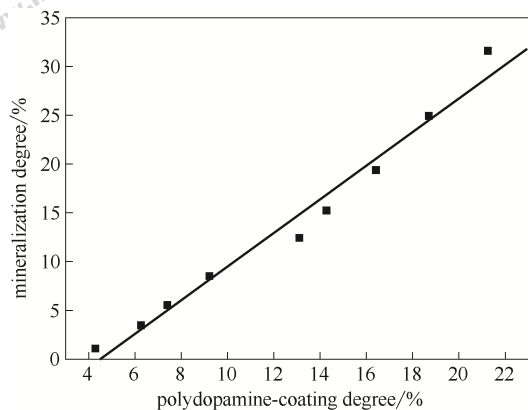


图7 聚多巴胺涂覆率对矿化率影响

Fig.7 Effect of polydopamine-coating degree on mineral-coating degree of MPPM

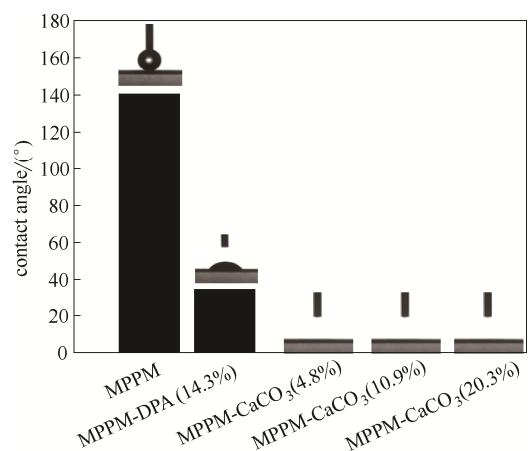


图8 膜的水接触角

Fig.8 Water contact angles of membranes

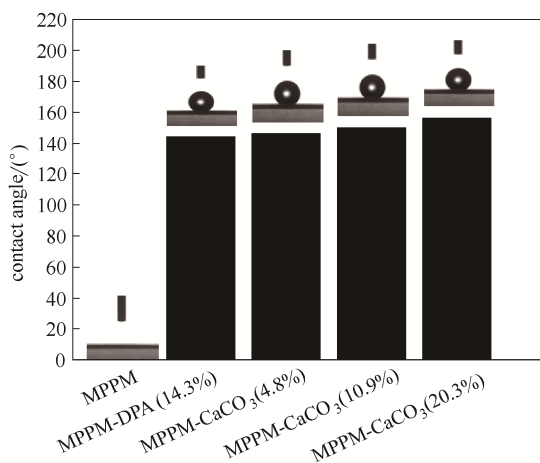


图9 膜的油接触角

Fig.9 Oil contact angles of membranes

无法测得准确的水接触角数据。为了进一步考察矿化膜的亲水疏油性能, 选用非极性的二氯甲烷为油液, 采用座滴法测量膜的水下油接触角, 结果如图9所示。油滴接触到未经修饰的MPPM时, 立即在

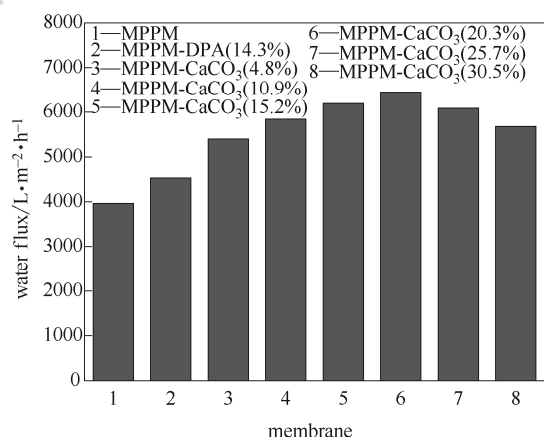
MPPM上铺开, 说明MPPM疏油性极弱; 聚多巴胺涂覆膜, 油接触角为140.8°; 矿化后, 油接触角进一步增大, 且随矿化率的增大而增大。在矿化率为4.8%时, 膜的油接触角为146.3°, 矿化率增大到20.3%时, 膜的油接触角增大到156.3°, 说明矿化膜具有很强的疏油性能。

2.4 矿化膜的水通量

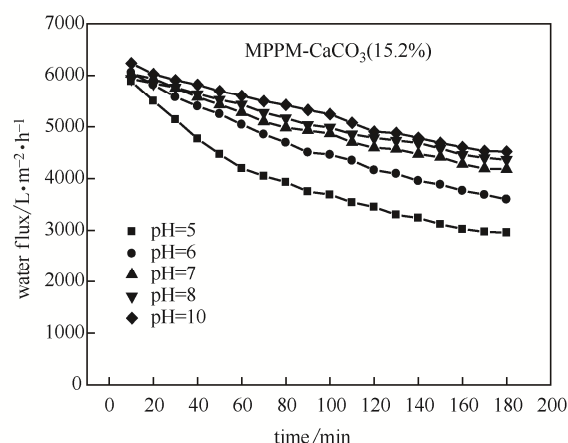
为了进一步考察膜的亲水化效果及渗透性能, 研究考察了膜的水通量。实验采用乙醇预浸法测试纯水通量, 即将膜先用乙醇润湿10 min, 再在0.12 MPa的水压下渗透20 min, 使存在于膜孔中的乙醇能够被水完全置换, 同时消除测试过程中膜的压实效应, 最后在0.1 MPa下测定水通量。对比矿化前后膜的水通量[图10(a)], 发现矿化修饰后, 膜的渗透性能得到明显改善, 在矿化率仅为4.8%时, 膜的水通量就能从矿化前的 $4530 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 提升到 $5400 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 且水通量随矿化率的提高而增大, 在矿化率提高到20.3%时, 膜的水通量高达 $6450 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 但继续增大矿化率, 水通量反而降低。

考虑到天然水的pH一般在6.5~8.5之间, 研究测定了矿化膜在pH=5~10范围内的水通量随渗透时间的变化, 结果如图10(b)所示。从图可知, 在pH=5时, 矿化膜的水通量随时间的延长下降较快, 从开始的 $5890 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 下降到180 min的 $2954 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 当水的pH ≥ 7 时, 矿化膜的水通量下降得较为平缓, 在0.1 MPa的水压下持续冲刷180 min, 水通量能保持在70%以上。这是因为矿化层是由难溶的 CaCO_3 构成, 在酸性条件下, 矿化层会与酸发生反应而损失, 因此在酸性条件下水通量随时间的延长下降较快; 但 CaCO_3 在中性或碱性条件下溶解度较小, 因此水通量比较稳定。采用原子吸收光谱对矿物流失进行跟踪, 发现渗透液中钙离子的浓度在 $0.21 \sim 0.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 浓度远远低于世界卫生组织规定的软水($40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和饮用水($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的限定。对在pH=7下测试后的膜进行再矿化处理, 并考察水通量恢复情况, 结果如图10(c)所示。在0.1 MPa、pH=7下连续渗透180 min, 膜的水通量下降29.5%, 但经过5个循环的矿化后, 矿化率可达16%左右, 通量可恢复到原来的98.5%, 且重复性很好。

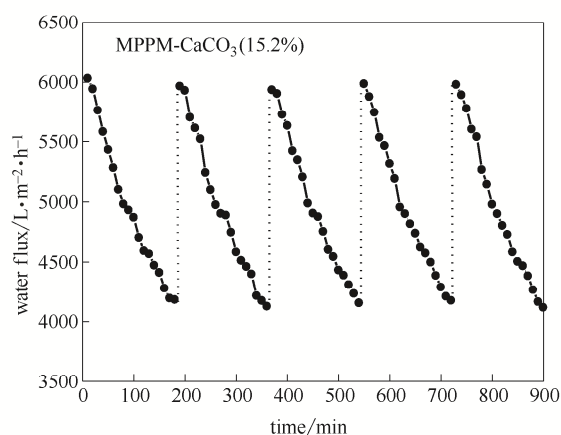
将干膜直接置于模具内, 然后缓慢提高外压, 考察膜的水通量与施加外压的关系, 结果如图10(d)所示。对于MPPM, 施加外压至0.12 MPa, 水仍无法透过膜; 聚多巴胺涂覆后, 施加外压至0.06 MPa,



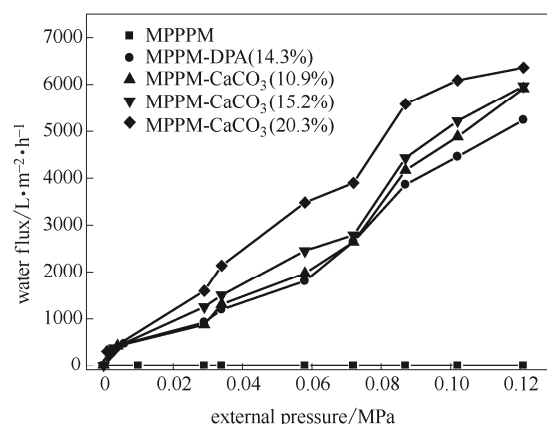
(a) water flux of MPPM, MPPM-DPA(14.3%) and MPPM-CaCO₃ with different mineralization degree



(b) water flux of MPPM-CaCO₃(15.2%) at different pH



(c) water flux of reused membranes after repeatedly coated with 5 ASM cycles



(d) water flux of membranes at different external pressures

图 10 膜的水通量

Fig.10 Water flux of membranes

水就可以透过膜；矿化修饰后，膜的渗透能力得到进一步改善，且随矿化率的提高而增强，如矿化率为 10.9% 的膜，施加外压至 0.04 MPa 时，水就可以透过膜，当矿化率提高至 20.3% 时，水开始透过膜的外压可降低至 0.01 MPa。此外，在相同的外压下，矿化膜的水通量均大于非矿化膜，表明矿化修饰确实可明显改善 MPPM 的水渗透能力。

2.5 矿化膜的油水乳液分离性能

随着油品的大量应用，其带来的污染也越来越多，尤其是对水环境的污染。含油污水有效分离技术的发展将会对水环境治理和水资源的再生利用发挥重要作用。传统的油水分离技术包括絮凝、吸附、膜分离等。膜分离技术由于能耗低、可破乳等特点得到广泛应用。目前报道的油水分离膜基本为超滤膜，超滤膜由于孔径小，水通量低（小于 $1000 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ）、分离效率低，且膜的亲水性弱，分离过程中易被油类及其他杂质污染，很难清洗干净^[27]。

由于 MPPM-CaCO₃ 具有强的亲水疏油性，尝试用其进行油水乳液分离。实验用二氯甲烷、吐温-80 及水配制一系列的乳液，采用乙醇预浸法进行分离测试，结果如图 11 所示。从图 11 (a) 可知，矿化膜能够有效地分离油水乳液，水通量较大，如分离油水比例为 1:100 的乳液，在 0.05 MPa 外加压力下，其水通量达 $1800 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上，且水通量随施加压力的增大和油水乳液中油含量的减少而提高。对过滤后的膜用水漂洗并经 5 个循环的矿化后继续用于油水乳液分离。结果显示[图 11 (b)]，水通量可恢复到原来的 90% 以上，且重复性很好，说明矿化后膜可以用水清洗并反复使用。

3 结 论

通过组合多巴胺氧化聚合修饰技术和仿生矿化修饰技术，能够使 CaCO₃ 矿物均匀地负载到 MPPM 膜表面，赋予 MPPM 强的亲水性和疏油性。

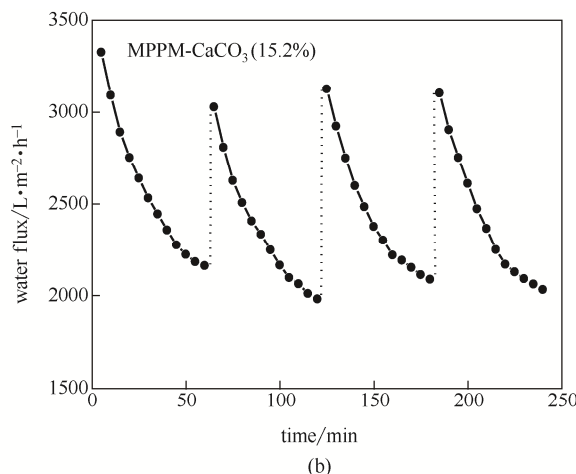
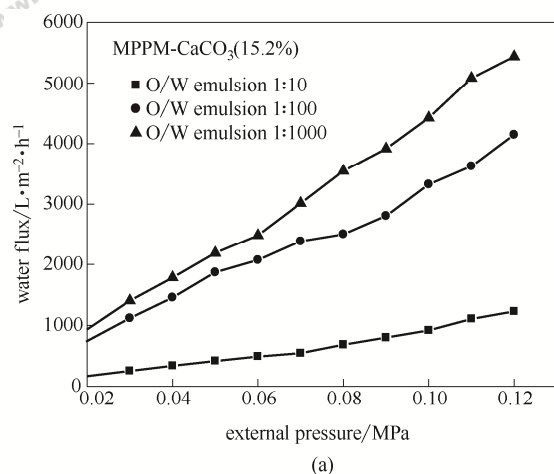


图 11 膜的油水乳液水通量

Fig.11 Water flux of MPPM-CaCO₃ (15.2%) at different external pressure for different emulsion feed (a) and reused membranes after repeatedly coated with 5 ASM cycles (b)

膜的矿化率随溶液浓度、浸渍循环次数及聚多巴胺涂覆率等矿化条件的调整而变化,可方便地进行调控。制得的矿化膜具有强的水渗透能力,渗透阻力小,纯水通量大,并能在一定范围内有效分离油水乳液,且易于清洗。本文建立的膜表面 CaCO₃ 矿化修饰法具有简单有效、可控性强、环境友好、不影响基体材料等优点,有望成为一种对疏水膜普适的表面亲水化修饰方法。

References

- [1] Wan L S, Liu Z M, Xu Z K. Surface engineering of macroporous polypropylene membranes [J]. *Soft Matter*, 2009, **5**: 1775-785
- [2] Zhao Z P, Li M S, Li N, et al. Controllable modification of polymer membranes by long-distance and dynamic low-temperature plasma flow: AA grafting penetrated through electrospun PP fibrous membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **440**: 9-9
- [3] Kravets L, Gilman A, Yablokov M, et al. Surface and electrochemical properties of plasma-treated polypropylene track membrane [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2013, **10**: 603-18
- [4] Zhong S F. Surface modification of polypropylene microporous membrane by atmospheric-pressure plasma induced *N*-vinyl-2-pyrrolidone graft polymerization [J]. *Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition*, 2012, **27**: 301-309
- [5] Miao C L, Wang H. Research in surface modification and anti-fouling of polypropylene porous membrane [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, **634**: 353-356
- [6] Huang Y F, Liu Z. The Modification of polypropylene hollow fiber membrane by grafting with *N,N'*-methylene-bisac-rylamide on the surface [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, **699**: 783-788
- [7] Yu H Y, Zhou J, Gu J S, Yang S. Manipulating membrane permeability and protein rejection of UV-modified polypropylene macroporous membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **364**: 203-210
- [8] Yang Y F, Wan L S, Xu Z K. Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by the interfacial crosslinking of polyethylenimine [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **337**: 70-80
- [9] Fan Rongyu (范荣玉), Zheng Ximing (郑细鸣), Lin Xing (林兴). Preparation and adsorption behavior of Cu(II) ion-imprinted composite membranes via electrostatic assembly [J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2014, **65** (8): 3039-3047
- [10] Wu X M, Wang L L, Wang Y, et al. Surface modification of polypropylene macroporous membrane by marrying RAFT polymerization with click chemistry [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **421**: 60-68
- [11] Sarah F, Arshad H, Nadeem I. Fabrication and characterization of microfiltration blended membranes [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, **52**: 1833-1840
- [12] Saffar A, Carreau P J, Ajji A, Kamal M R. Development of polypropylene microporous hydrophilic membranes by blending with PP-g-MA and PP-g-AA [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **462**: 50-61
- [13] Guo H F, Ulbricht M. Surface modification of polypropylene microfiltration membrane via entrapment of an amphiphilic alkyl oligoethyleneglycolether [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **349**: 312-320
- [14] Chen H, Lin Q, Xu Q, et al. Plasma activation and atomic layer deposition of TiO₂ on polypropylene membranes for improved performances of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **458**: 217-224
- [15] Raveshian S, Yegani R, Pourabbas B, Tavakkoli A. Study on the fabrication of superhydrophobic microporous polypropylene flat membrane using *in situ* synthesis of modified fluorinated silica nano particles [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, **829**: 371-375
- [16] Deng H, Shen X C, Wang X M, Du C. Calcium carbonate crystallization controlled by functional groups: a mini-review [J]. *Frontiers of Materials Science*, 2013, **7**: 62-68
- [17] Gao Y, Koumoto K. Bioinspired ceramic thin film processing: present status and future perspectives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2005, **5**: 1983-2017
- [18] Tan Q, Zhang K, Gu S, Ren J. Mineralization of surfactant

- functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) to prepare hydroxyapatite/ MWNTs nanohybrid [J]. *Applied Surface Science*, 2009, **255**: 7036-7039
- [19] Munro N H, Green D W, Dangerfield A, McGrath K M. Biomimetic mineralisation of polymeric scaffolds using a combined soaking and Kitano approach [J]. *Dalton Transactions*, 2011, **40**: 9259-9268
- [20] Popescu D C, Leeuwen E N M, Rossi N A A, *et al.* Shaping amorphous calcium carbonate films into 2D model substrates for bone cell culture [J]. *Angewandte Chemie -International Edition*, 2006, **45**: 1762-1767
- [21] Chen P C, Wan L S, Xu Z K. Bio-inspired CaCO_3 coating for superhydrophilic hybrid membranes with highwater permeability [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**: 22727-22733
- [22] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, *et al.* Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, **318**: 426-430
- [23] Wang J, Yu M, Deming T J. Role of L-3, 4-dihydroxyphenylalanine in mussel adhesive proteins [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**: 5825-5826
- [24] Li B, Liu W, Jiang Z, *et al.* Ultrathin and stable active layer of dense composite membrane enabled by poly (dopamine) [J]. *Langmuir*, 2009, **25**: 7368-7374
- [25] Chen Mingyi (陈铭忆), Zhang Yang (张扬), Wen Bianying (温变英). Hydrophilic modification on surface of polypropylene [J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2013, **10**: 1319-1324
- [26] Yang H C, Wu Q Y, Wan L S, Xu Z K. Polydopamine gradients by oxygen diffusion controlled autoxidation [J]. *Chem. Commun.*, 2013, **49**: 10522-10524
- [27] Chen W J, Peng J M, Su Y L, *et al.* Separation of oil/water emulsion using pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, **66**: 591-597