

芳香叔胺功能化聚丙烯中空纤维膜的制备与研究

李浩¹, 杨景皓¹, 张世韬², 刘衡², 李明远¹,
蔡正国¹, 陈龙^{1*}, 孙俊芬^{1*}

(1. 东华大学 先进纤维材料全国重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620;
2. 湖北博韬合纤股份有限公司, 荆门 448002)

摘要: 本研究通过本体改性的策略, 将芳香叔胺基团引入聚丙烯(PP), 合成了芳香叔胺基团含量(摩尔分数)为2%、2.5%、3.3%的聚丙烯共聚物PP[N(hexenol)]Ph₂(PPPH), 制备了具有亲水性能的PPPH中空纤维膜。采用核磁共振氢谱(NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及扫描电子显微镜(SEM)对膜的化学结构与表面形貌进行了详尽表征; 同时, 利用热重分析(TGA)、接触角测量及力学性能测试对膜的综合性能进行了系统评估。结果表明, 芳香叔胺基团的引入提高了PP中空纤维膜的亲水性能及热稳定性能。当芳香叔胺基团的含量为3.3%时, 水接触角降低到76°, PPPH中空纤维膜的热分解温度提升至450℃, PPPH中空纤维膜的孔径为125 nm, 孔隙率为38.7%, 断裂强度为65.0 MPa, 断裂伸长率为433.0%。改性后的中空纤维膜的纯水通量达到了385.0 L/(m²·h), 是PP中空纤维膜纯水通量的1.6倍。此外, PPPH中空纤维膜在高浓度盐溶液以及碱性溶液环境中均表现出良好的化学稳定性。

关键词: 本体改性; 亲水改性; 聚丙烯中空纤维膜; 芳香叔胺

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0020-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.003

近年来, 水资源短缺与污染问题已成为制约社会进步与经济发展的重大瓶颈。膜分离技术作为实现污水资源化利用及保障饮用水安全的公认高效手段, 在环境保护与水处理领域发挥着举足轻重的作用^[1]。聚丙烯(PP)中空纤维膜虽然具有卓越的机械性能、良好的形变恢复能力、优异的化学稳定性及热稳定性^[2-3], 但是在处理水基流体时仍然存在一些问题, 如能耗高、易吸附有机物和蛋白质等造成膜污染, 导致膜通量下降和膜寿命缩短。为了解决这些

问题, 对PP膜材料进行亲水化改性, 降低能耗、增强膜抗污染能力、延长膜使用寿命并扩大其使用范围, 已成为水处理应用中的发展趋势和研究热点^[4]。目前常见的亲水改性方法有表面涂覆法^[5-8]、表面接枝改性法^[9-12]、共混法^[13-15]等。然而, 这些方法在加工或应用过程中均存在一定的局限性, 如涂覆层易脱落、接枝反应条件苛刻及共混物相容性差等问题。

本体改性作为一种新型的改性方法, 在聚合物亲水改性中得到广泛应用。张一鸣^[16]采用吡啶胺

收稿日期: 2024-11-22; 修改稿收到日期: 2025-02-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金

第一作者简介: 李浩(1999-), 男, 河南周口人, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子材料。* 通讯作者, 陈龙, E-mail: happyjack@dhu.edu.cn; 孙俊芬, E-mail: junfensun@dhu.edu.cn

引用本文: 李浩, 杨景皓, 张世韬, 等. 芳香叔胺功能化聚丙烯中空纤维膜的制备与研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 20-29.

Citation: Li H, Yang J H, Zhang S T, *et al.* Preparation and study of aromatic tertiary amine functionalized polypropylene hollow fiber membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 20-29.

铅二甲基催化剂,合成了侧链带有醇羟基的 PP 聚合物,发现羟基含量的增加会改善 PP 的亲水性能。段克尧^[17]制备了不同羟基插入率的羟基化 PP (PPOH) 膜,研究发现随着羟基插入率的提高, PPOH 膜的水接触角从 79.4°降低至 77.0°,有效改善 PP 膜的亲水性。虽然羟基的引入改善了 PP 的亲水性能,但是羟基的氢键的相互作用使得聚合物相互聚集,形成硬团聚体,给加工带来困难。因此,同样具有亲水性能的氨基逐渐走进研究视野。Shang 等^[18]研究了过渡金属催化丙烯与含有 α -烯炔的大体积保护氨基的直接共聚,合成了新型含胺基等规 PP。范舒阳等^[19]通过高压反应合成侧链带氨基的 PP,所得到的聚合物亲水性能有了极大的改善。相关研究虽然合成了部分侧链带有氨基基团的功能化 PP,改善了 PP 的亲水性能,但是对共聚物加工成膜材料的研究比较少。

基于上述研究背景,本研究采用本体改性方法,成功合成了侧链含芳香叔胺基团的 PP 共聚物 PP[N(hexenol)]Ph₂ (PPPH),并据此制备了 PPPH 中空纤维膜。PPPH 中空纤维膜的亲水性能得益于芳香叔胺基团的引入,不仅改善了膜的渗透性能,还提升了膜的热稳定性能。本文重点探讨了芳香叔胺基团含量对膜的亲水性能、热稳定性、力学性能、化学稳定性的影响,旨在为 PP 中空纤维膜的亲水改性提供新的思路与策略。

1 实验

1.1 实验材料

PP:F401,分子量 80 000~150 000,中国石化

燕山石化公司;甲苯、无水乙醇、氯化钠、氢氧化钠、盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二苯胺、氢氧化钠,迈瑞尔;6-溴-1-己烯,乐研;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT):色谱纯,北京百灵威科技有限公司;二甲硅基双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆、甲基铝氧烷(MAO):武汉甲基科技有限公司;苄基三乙基氯化铵(BTAC):试剂级,北京伊诺凯科技有限公司。6-(N,N-二苯氨基)-1-己烯按照参考文献中方法合成^[20]。

1.2 样品制备

1.2.1 6-(N,N-二苯氨基)-1-己烯合成

将溶解在氢氧化钠水溶液中的 0.224 mol 的二苯胺和 0.024 mol 的 BTAC 在 60 °C 下机械搅拌 30 min。随后将 0.248 mmol 的 6-溴-1-己烯缓慢加入上述溶液中,升高温度到 104 °C 连续反应 24 h。将反应混合物冷却至室温,使用正己烷进行萃取,将得到的澄清溶液进行真空减压蒸馏,得到了纯净的 6-(N,N-二苯氨基)-1-己烯 30 g,产率为 87%。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): δ 7.31~7.27(m, 4H), 7.03~7.01(m, 4H), 7.00~6.95(m, 2H), 5.86~5.78(m, 1H), 5.03 (dq, J =17 Hz, 1.5 Hz, 1H), 4.99~4.97(m, 1H), 3.73(t, J =7.5 Hz, 2H), 2.11(q, J =7.5 Hz, 2H), 1.76~1.69(m, 2H), 1.51~1.45(m, 2H)。

1.2.2 聚丙烯共聚物 PPPH 的合成

使用 rac-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂ 作为催化剂,MAO 作为丙烯和 6-(N,N-二苯氨基)-1-己烯共聚单体之间的助催化剂合成了 PPPH 共聚物。首先,将 1 L 不锈钢作为反应容器加热至 120 °C,并

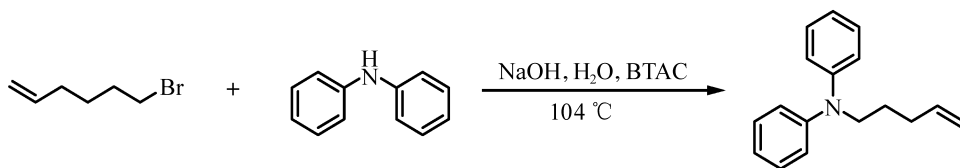


图 1 6-(N,N-二苯氨基)-1-己烯合成图

Fig. 1 Synthesis of 6-(N,N-diphenylamino)-1-hexene

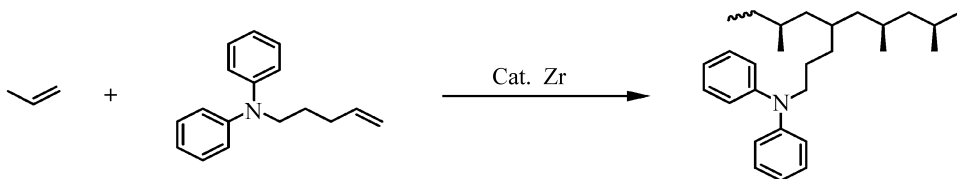


图 2 丙烯与 6-(N,N-二苯氨基)-1-己烯聚合生成 PP[N(hexenol)]Ph₂ 示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the polymerization of propylene with 6-(N,N-diphenylamine)-1-hexene to form PP[N(hexenol)]Ph₂

在真空下保持 30 min。之后,将容器冷却至聚合温度 30 ℃,并充入氮气数次。随后,依次向反应器中注入 30 mmol 的 6-(*N,N*-二苯氨基)-1-己烯、4 mL BHT 溶液、6.6 mL 的 MAO、10 mL 催化剂溶液(1 μmol/mL 甲苯溶液)、195 mL 甲苯。最后,与 0.25 MPa 的丙烯进行共聚反应,以 400 r/min 搅拌 30 min。将所得混合物用 HCl/乙醇溶液淬灭,然后在高温下在甲苯中纯化。聚合物用无水乙醇进行洗涤、过滤后在 80 ℃ 的真空烘箱中干燥过夜。

1.2.3 中空纤维膜的制备

首先采用微型双螺杆挤出机对共聚物 PPPH 进行挤出造粒,输送段、熔融段和混炼段的加工温度为 135 ℃/175 ℃/175 ℃。随后,采用双螺杆挤出机和中空纤维膜膜头来制备 PP、PP[N(hexenol)]Ph₂ 预制中空纤维膜,输送段、熔融段、混炼段、计量段和挤出段的加工温度为 135 ℃/175 ℃/175 ℃/220 ℃/175 ℃,牵引速率为 3 m/s。最后,在 25 ℃ 下冷拉伸 30%、110 ℃ 下热拉伸 130% 的条件下制备出 PP 中空纤维膜和 PPPH 中空纤维膜。在拉伸过程中,冷拉伸速度为 20 mm/s,热拉伸速度为 10 mm/s。

1.3 表征与测试

1.3.1 核磁共振表征

使用¹H NMR Bruker(AVANCE-600)进行核磁共振表征。称取 3~5 mg 样品溶于 0.5 mL 的氘代氯仿试剂中,在常温下进行扫描测试。采用核磁共振来计算 PPPH 中芳香叔胺的含量,计算公式如下:

$$\text{芳香叔胺基团的插入率} = \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2} + \frac{b-5a}{6}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:*a* 为 6-(*N,N*-二苯氨基)-1-己烯单元中与芳香叔胺基团相邻的亚甲基上 H 原子的峰面积;*b* 为所有的烷基峰峰面积;5*a* 为 6-(*N,N*-二苯氨基)-1-己烯单元中剩余 H 原子的峰面积。

1.3.2 FTIR 表征

将样品在真空烘箱里烘干后压制成片,利用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50)ATR 测试中空纤维膜改性前后的化学组成。

1.3.3 表面形貌

用场发射扫描电子显微镜(S-4800)观察中空纤维膜的微观结构。将膜在低温下真空干燥,剪取适当大小的膜黏附在导电胶上,观察样品的表面形貌。

1.3.4 孔径分布

使用液-液法膜孔径分析仪(PSMA-10)表征样品的孔径分布。

1.3.5 孔隙率

使用称重法对中空纤维膜的孔隙率进行表征。取合适长度的中空纤维膜,分别测试干燥后和正丁醇浸润一周后的膜的表面积、厚度和质量,根据公式(2)计算孔隙率。每个样品测试 3 次,取平均值。

$$P = \frac{m_1 - m_2}{\rho S h} \times 100\% \quad (2)$$

式中:*P* 为孔隙率,%;*m*₁ 为干燥后样品质量,g;*m*₂ 为浸润后样品质量,g;*ρ* 为正丁醇的密度;*S* 为测试样品的表面积,m²; *h* 为样品厚度,m。

1.3.6 结晶性能

使用差示扫描量热仪(DSC Q2000)对中空纤维膜进行结晶性能测试。氮气作为吹扫气和保护气,称取 3~5 mg 样品,40 ℃ 下稳定后以 15 ℃/min 的升温速率升至 200 ℃。

1.3.7 热稳定性能测试

使用热重分析仪(209 F1)进行热稳定性测试。使用空气作为气氛,气体流速为 20 mL/min,以 20 ℃/min 的速率将温度从 50 ℃ 持续升温至 650 ℃。

1.3.8 力学性能测试

使用微机控制电子万能试验机(KO III-2)测试样品的力学强度。将所测样品以 10 mm/min 的拉伸速率拉伸至断裂。

1.3.9 亲水性测试

使用接触角测量仪(OCA40Micro)对中空纤维膜的润湿性进行测试。在样品上滴加 3 μL 去离子水,每个样品测试 5 个不同区域,取平均值。

1.3.10 水通量测试

通过内压法测试中空纤维膜的纯水通量。将 PP、PPPH 中空纤维膜分别安装在实验室自制的中空纤维膜纯水通量测试装置中,在 0.15 MPa 下保持 30 min,随后将压力调整到 0.1 MPa,稳定之后在该压力下进行 30 min 的试验,收集渗透的纯水,用公式(3)来算出膜的纯水通量 *J*₀。

$$J_0 = \frac{V}{S t} \quad (3)$$

式中:*J*₀ 为膜的纯水通量,L/(m²·h);*V* 为渗透水的体积,L;*S* 为膜的有效面积,m²; *t* 为测试时间,h。

然后以 1 000 mg/L 牛血清白蛋白(BSA,分子

量 67 000) 为污染物样本, 进行改性前后微孔膜的蛋白动态过滤测试。先在 0.15 MPa 下保持 30 min, 然后在 0.1 MPa 下测试 BSA 溶液中的通量 J_1 , 清洗 30 min 后, 再次测试纯水通量为 J_2 。通过公式 (4) 来计算其通量恢复率。

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中: FRR 为通量恢复率, %; J_2 和 J_1 分别为污染前后的纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$ 。

使用紫外-可见分光光度计测试原始溶液和渗透溶液的浓度。BSA 在紫外光中的波长为 278 nm, 根据公式 (5) 计算 BSA 截留率。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (5)$$

式中: R 为 BSA 截留率, %; C_p 和 C_f 分别为渗透液和原始液的 BSA 质量浓度, mg/L。

1.3.11 化学稳定性测试

将 PPPH 中空纤维膜分别放置到 pH 为 2、4、8、10、12、14 以及浓度为 5 mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡 48 h, 取出后使用去离子水冲洗干净后, 测试 PPPH 膜的水接触角和力学性能, 通过水接触角和力学性能的变化来表征膜的化学稳定性。

2 结果与讨论

2.1 共聚物 PPPH 的结构表征

图 3 为丙烯与 6-(*N,N*-二苯氨基)-1-己烯共聚的聚合物 PPPH 的 1H NMR 谱图。图中 0.95、1.35 以及 1.65 处的信号峰分别对应共聚物链结构中 PP 的甲基、亚甲基、次甲基。3.75 处对应的则是与芳香叔胺相连的亚甲基处的信号峰, 6.9~7.4 处的信号峰则对应芳香叔胺苯环上的氢。这两处信号峰的出现则说明芳香叔胺基团成功通过直接聚合引入到了 PP 链中。谱图中未出现碳碳双键的信号峰, 则说明反应中共单体完全反应, 没有残留。

图 4 为 PP 与聚丙烯共聚物 PPPH 的 ATR-FTIR 谱图。2 952~2 723 cm^{-1} 的吸收峰与甲基、亚甲基、次甲基在 PP 链上的伸缩振动相一致。1 458 和 1 375 cm^{-1} 为甲基和亚甲基的弯曲振动吸收峰。在 PPPH 的红外光谱曲线上可以看到有一个新的吸收峰在 1 304 cm^{-1} 处, 该吸收峰是由芳香叔胺的 C-N 的伸缩振动引起的, 1 594 cm^{-1} 处也产生了新的吸收峰, 其对应的是芳香叔胺单体中芳

香环骨架的伸缩振动。而在 746 和 693 cm^{-1} 的吸收峰则是由与芳香叔胺相连接的一 CH_2 振动引起的。这些新吸收峰的出现, 表明含有芳香叔胺基团的单体已被引入到 PP 骨架中。通过红外表征与核磁氢谱的相互映照, 进一步说明了芳香叔胺基团成功地接到了 PP 骨架上。

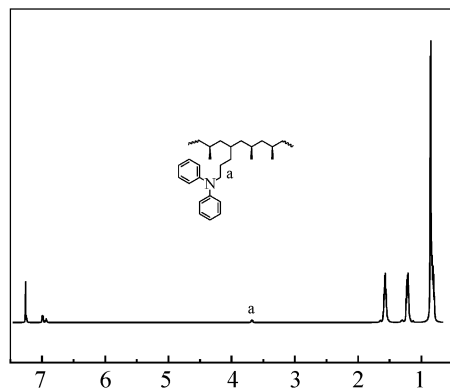


图 3 共聚物 PPPH 的核磁氢谱图

Fig. 3 1H NMR spectra of copolymer PPPH

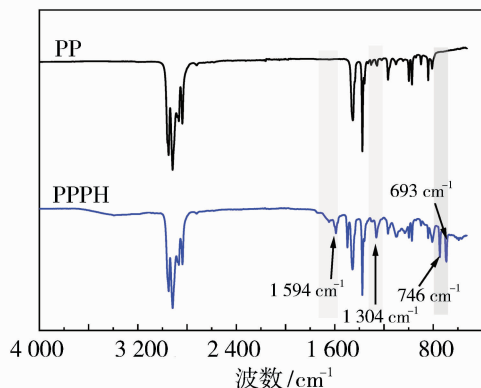


图 4 PP 以及共聚物 PPPH 的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of PP and copolymer PPPH

2.2 中空纤维膜膜结构表征

为了探究不同芳香叔胺基团含量对中空纤维膜结构与性能的影响, 本研究制备了芳香叔胺基团含量(摩尔分数)分别为 2%、2.5%、3.3% 的 PPPH 中空纤维膜。图 5 为 PP 以及不同芳香叔胺基团含量的 PPPH 中空纤维膜的外表面的 SEM、孔径分布和孔隙率。结果如图 5(a) 所示, PP 中空纤维膜和不同芳香叔胺基团含量的 PPPH 中空纤维膜都具有致密的表面结构, 相比于 PP 中空纤维膜, PPPH 中空纤维膜的表面出现了不规则的起伏, 粗糙度增加。这可能是因为芳香叔胺基团的无规引入破坏了 PP 分子链的规整排列, 使得表面粗糙度增加。从图 5(b) 和图 5(c) 可以看到, 引入芳香叔胺基团后, 中空

纤维膜的孔径分布和孔隙率发生了显著变化。当芳香叔胺含量较低时,PPPH 中空纤维膜的孔径分布相比于 PP 中空纤维膜有所降低,这是由于低含量的芳香叔胺基团破坏了 PP 分子链的规整性,形成更小、更散的晶区。这些晶区在拉伸时作为成核点,促进非晶区均匀成孔,抑制大孔生成,使得膜孔径较小。但是随着芳香叔胺基团含量的增加,PPPH 中空纤维膜的孔径也随之增大,当芳香叔胺基团含量

为 3.3%(摩尔分数,下同)时,PPPH 中空纤维膜的孔径为 125 nm,孔隙率为 38.7 %。究其原因是大体积的芳香叔胺共聚结构相对含量的增加,增大了聚合物薄膜内部的自由体积分数和自由体积尺寸,分子链的堆砌密度被有效降低,增大了聚合物的自由体积^[21-22]。分子链在拉伸过程中有更多的自由空间可以移动和伸展,更容易形成较大的孔隙,从而导致膜的孔径增大,孔隙率上升。

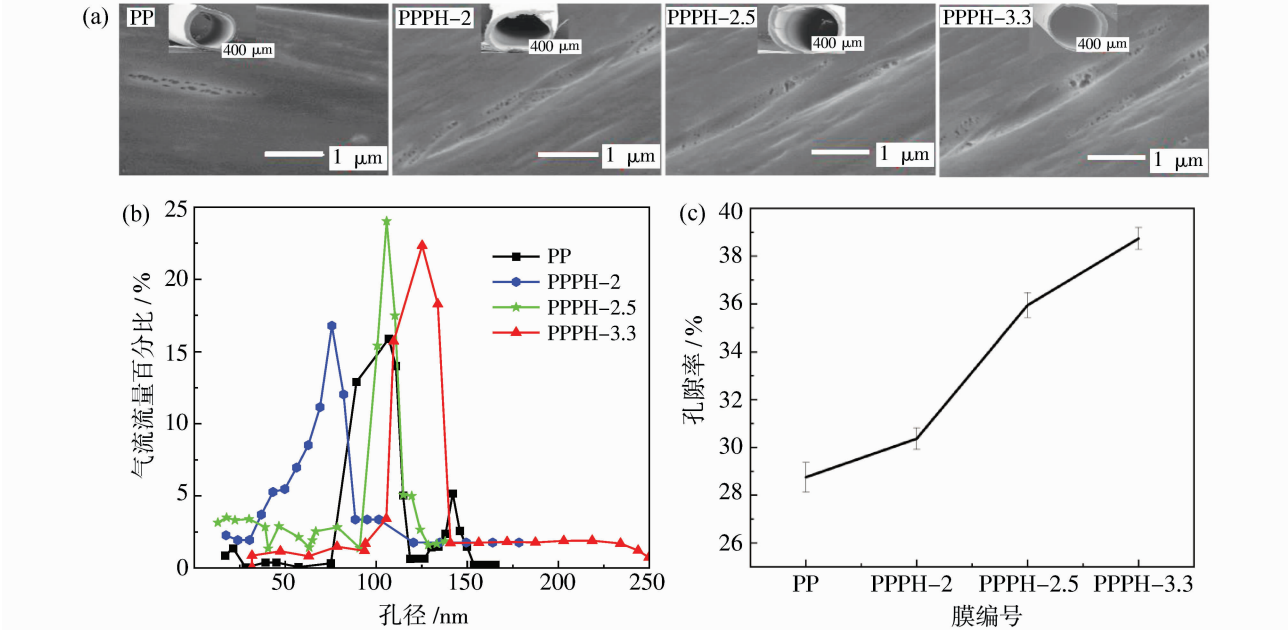


图 5 PP 以及不同芳香叔胺基团含量 PPPH 中空纤维膜的外表面 SEM 图(a), 孔径分布图(b)及孔隙率(c)
Fig. 5 SEM diagram of the outer surface (a), pore size distribution diagram (b), and porosity (c) of PP and PPPH hollow fiber membranes with different aromatic tertiary amine group content

2.3 中空纤维膜的热稳定性

芳香叔胺基团的引入可能对中空纤维膜的热稳定性产生影响。图 6 展示了 PP 以及不同芳香叔胺基团含量的 PPPH 中空纤维膜的热稳定性。从图中可以发现在空气气氛下,PP 中空纤维膜的热分解温度为 300 ℃,而 PPPH 中空纤维膜的热分解温度在 450 ℃左右,高于 PP 中空纤维膜的热分解温度,不同芳香叔胺基团含量的 PPPH 中空纤维膜均表现出良好的热稳定性。并且随着芳香叔胺基团含量的提高,PPPH 中空纤维膜的热稳定性得到提升。究其原因,主要是芳香叔胺结构中的氮原子含有孤电子对,这使得它们能够作为电子供体,与自由基发生反应。自由基在材料中往往是不稳定的,它们会寻找其他分子或原子来稳定自己的未成对电子,从而引发链式氧化反应,导致材料的老化和降解。芳香叔胺基团通过捕获这些自由基,形成稳定的氮

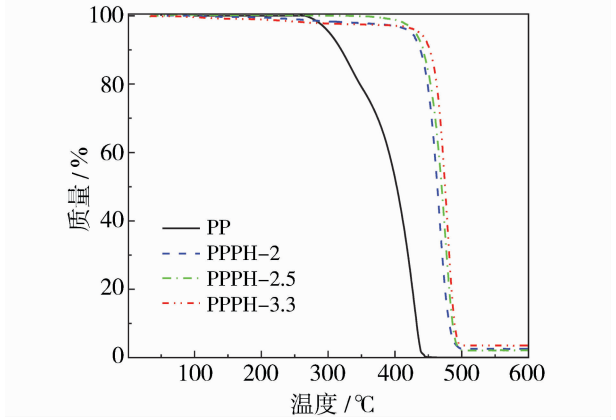


图 6 PP 以及不同芳香叔胺基团含量 PPPH 中空纤维膜的热稳定性
Fig. 6 Thermal stability of PP and PPPH hollow fiber membranes with different aromatic tertiary amine group content

自由基中间体,从而中断了自由基链式反应,减缓或阻止了材料的氧化过程。因此,芳香叔胺基团的引入除了改善了 PP 材料非极性的缺点外,还提高了 PP 链结构的热稳定性能。

2.4 中空纤维膜的力学性能

芳香叔胺基团的引入还可能对膜的力学性能产生影响。图 7 展示了 PP 以及不同芳香叔胺含量的 PPPH 中空纤维膜的应力-应变曲线和 DSC 曲线。从图 7(a)中可以看出,随着芳香叔胺基团在共聚物中的含量上升,PPPH 中空纤维膜的断裂伸长率和断裂强度呈现出相反的变化趋势。当芳香叔胺基团的含量为 3.3% 时,与纯 PP 相比,该材料的弹性有了明显的提升,其最大断裂伸长率可以达到 433.0%。原因是芳香叔胺基团增加了聚合物的塑性,使得聚合物链之间的相互作用减弱,从而提高了中空纤维膜的柔韧性和拉伸性能。然而,这种增强作用也可能导致膜的硬度或强度有所下降。当芳香叔胺基团的引入比例达到 3.3% 时,PPPH 中空纤维膜的断裂强度降至 65.0 MPa,约为 PP 中空纤维膜原始值的 65%。这种现象的原因在于

高插入率下聚合物链中引入的芳香叔胺基团对结晶结构的影响。具体地,这些基团的存在缩短了可结晶的 PP 序列长度,并增加了非晶区的比例,进而降低了等规 PP 的结晶度^[23]。这是由于共单体的长侧链的引入降低了聚合物链的规整性,从而影响了其结晶的能力。并且从图 7(b)中可以看出,随着共聚物 PPPH 中芳香叔胺基团含量的增加,共聚物的熔融温度也随之呈现降低的趋势。当芳香叔胺基团的含量为 3.3% 时,PPPH 中空纤维膜的结晶度为 35.3%,相比于 PP 中空纤维膜来说,结晶度有所下降。结晶度的降低直接影响了材料的机械性能,尤其是拉伸强度,因此导致了强度的下降。对于断裂伸长率的提升,其背后机理主要归因于材料内部结构的变化。通过引入功能单体,材料的分子间作用力和链段运动性得到调整,这使得在受力时材料能够更容易地发生塑性变形,从而表现出更高的断裂伸长率。断裂伸长率的大幅度提高,可以使得聚合物有良好的加工性能,使得中空纤维膜在使用过程中易发生断丝而造成膜寿命降低的问题得以改善。

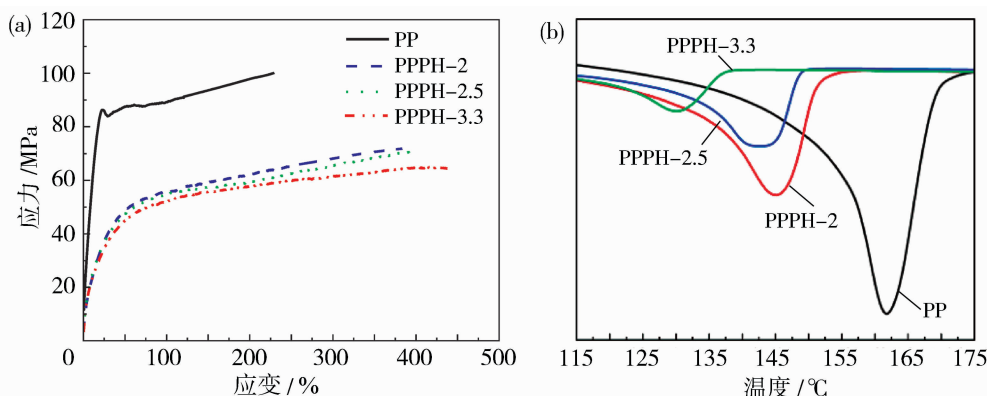


图 7 PP 以及不同芳香叔胺含量的 PPPH 中空纤维膜的应力-应变曲线(a)和 DSC 曲线(b)

Fig. 7 Stress-strain curves (a) and DSC curves (b) of PP and PPPH hollow fiber membranes with different aromatic tertiary amine content

2.5 中空纤维膜亲水性能

芳香叔胺基团的引入还可能对中空纤维膜的亲水性能产生影响。图 8 展示了 PP 以及不同芳香叔胺基团含量的 PPPH 中空纤维膜的水接触角测试结果。结果表明,PP 中空纤维膜具有明显的疏水性,其水接触角为 105° ,而 PPPH 中空纤维膜则与之相反,显现出明显的亲水特性。究其原因,是由于 PPPH 结构中的苯环上较高的电子云密度以及氮原子上所含有的孤电子对的共同作用。密度较大且分布较为均匀的 π 电子云可以与水分子的偶极矩发生

有效的相互作用,并且氮原子上的孤电子对能与水分子中的氢原子形成氢键,这种分子间作用力显著增强了芳香叔胺与水分子之间的相互吸引和结合能力,使其表现出明显的亲水性。因此,随着芳香叔胺基团含量的提高,共聚物 PPPH 中的极性基团数目也明显增多,使得亲水性能不断增强,当插入率达到 3.3% 时,接触角降低到了 76° 。由此表明,芳香叔胺基团的引入改善了 PP 中空纤维膜的亲水性能。

2.6 中空纤维膜的水通量

芳香叔胺基团的引入也会对外中空纤维膜的水通

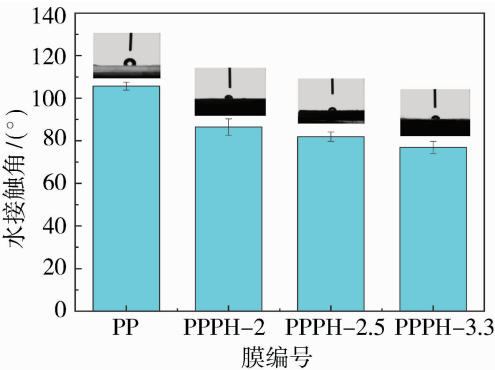


图 8 PP 以及不同芳香叔胺基团含量的 PPPH 中空纤维膜的水接触角

Fig. 8 Water contact angle of PP and PPPH hollow fiber membranes with different aromatic tertiary amine group content

量产生影响。图 9 展示了 PP 以及不同芳香叔胺基团含量的 PPPH 中空纤维膜的污染前后的水通量。在 0.1 MPa 下,PP 中空纤维膜的纯水通量为 245.0 L/(m² · h),而通过亲水改性的 PPPH 膜的水通量随着芳香叔胺基团含量的增加,相比于 PP 中空纤维膜有略微提升,当芳香叔胺基团含量为 3.3%时,纯水通量达到了 385.0 L/(m² · h),说明芳香叔胺基团能够提升 PP 膜的渗透性,PPPH 中的芳香叔胺基团的叔胺结构中的氮原子上的孤电子对可以和水分子形成氢键,使得亲水性能不断增强,叔胺基的亲水特性赋予了 PP 中空纤维膜的优异亲水能力。然后将 BSA 溶液作为污染样本模拟污染实验,来测试中空纤维膜的通量恢复率。在过滤的初始阶段,PP 膜和 PPPH 膜水通量都有一个急剧的下降,这是因为污染物在垂直于膜表面的方向以较快的流速通过膜表面的孔隙,容易在短时间内导致膜孔堵塞,形成滤饼层,使滤膜的阻力逐渐增大,通量衰减也愈加明显,随着时间的增加,通量达到稳定。然后,将中空纤维膜用纯水反冲洗 30 min 后,在 0.1 MPa 下测试水通量。表 1 为 PP 以及不同芳香叔胺含量的 PPPH 中空纤维膜的通量恢复率和 BSA 截留率。从表 1 中可以看到不同芳香叔胺基团含量的 PPPH 中空纤维膜的通量恢复率和 BSA 截留率高于 PP 中空纤维膜。当芳香叔胺基团的含量达到 3.3%时,通量恢复率达到 83.0%,是 PP 中空纤维膜的 1.7 倍。PPPH 中空纤维膜的 BSA 截留率为 85.4%,是 PP 中空纤维膜的 1.3 倍。这是由于芳香叔胺基团的引入改变了 PP 膜的表面性质,使其

具有更强的亲水性和抗污染性能。一方面,亲水性表面的形成有利于水分子的吸附和扩散,减少了污染物在膜表面的吸附和沉积;另一方面,芳香叔胺基团通过与污染物之间的相互作用,降低了膜表面与蛋白质间的吸附作用,有效阻止蛋白质在膜表面的吸附,使得 PPPH 中空纤维膜的通量恢复率和 BSA 截留率大幅度提升。

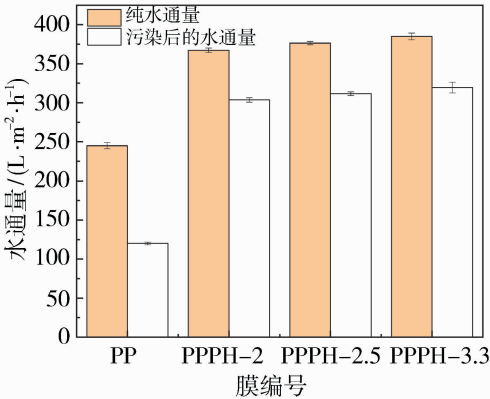


图 9 PP 以及不同芳香叔胺含量的 PPPH 中空纤维膜的污染前后水通量

Fig. 9 Water flux before and after contamination of PP and PPPH hollow fiber membranes with different aromatic tertiary amine content

表 1 PP 以及不同芳香叔胺含量的 PPPH 中空纤维膜的通量恢复率和 BSA 截留率

Table 1 Flux recovery rate and BSA rejection rate of PP and PPPH hollow fiber membranes with different aromatic tertiary amine content

项目	PP	PPPH-2	PPPH-2.5	PPPH-3.3
通量恢复率/%	49.0	82.7	82.8	83.0
BSA 截留率/%	66.6	78.4	80.2	85.4

2.7 中空纤维膜的化学稳定性

中空纤维膜在使用过程中面临着不同的工作环境,其使用寿命会受到影响。因此,本研究选择不同的 pH 溶液和高浓度的盐溶液来模拟中空纤维膜不同的工作环境,将 PPPH 中空纤维膜浸泡 48 h 后,测试水接触角和力学性能来探究其化学稳定性。图 10(a) 为不同溶液中的 PPPH 中空纤维膜的水接触角。如图 10(a)所示,在碱性和高浓度盐溶液中,PPPH 中空纤维膜的水接触角发生略微改变,但变化程度较小。在酸性环境中,PPPH 中空纤维膜的水接触角随着 pH 的减小而减小,主要原因可能是在酸性环境下芳香叔胺基团会与酸发生反应形成铵

盐,共聚物表面的亲水性增强,使得 PPPH 中空纤维膜的水接触角减小。图 10(b)为不同溶液中的 PPPH 中空纤维膜的应力-应变曲线,从 10(b)中可以发现,PPPH 中空纤维膜在碱性和高浓度盐溶液中断裂强度和断裂伸长率无明显变化,在酸性溶液中,断裂伸长率和断裂强度随着 pH 值降低呈现相反的趋势。在 pH=4 的弱酸溶液中,PPPH 中空纤维膜的断裂强度和断裂伸长率发生改变,但变化较小。而在 pH=2 的强酸溶液中,PPPH 中空纤维膜的断裂强度上升至 70.0 MPa,约为未处理前的 PP-PH 中空纤维膜断裂强度的 109.2%,断裂伸长率降低至 308.9%,约为未处理前的 PPPH 中空纤维膜断裂强度的 71.3%。究其原因,是由于强酸会与芳

香叔胺完全反应生成铵盐,增加了分子链间的离子相互作用,使分子链之间的缠绕程度增强,膜结构更加紧密和规整,断裂强度得到提高。同时,铵盐的生成降低了分子链的空间位阻,限制聚合物链的运动和旋转,使得膜在拉伸时链段的伸展和滑移变得困难,断裂伸长率进而发生下降。在 pH=4 的弱酸溶液中,由于弱酸的酸性较弱,不足以将芳香叔胺完全转化为铵盐,断裂强度和断裂伸长率虽然有所改变,但是相比于 pH=2 的强酸溶液来说,变化不太明显。因此,PPPH 中空纤维膜在高浓度盐溶液以及碱性溶液中的稳定性较好,在 pH=4 的弱酸溶液中稳定性有降低的趋势,在 pH=2 的强酸溶液中稳定性较差。

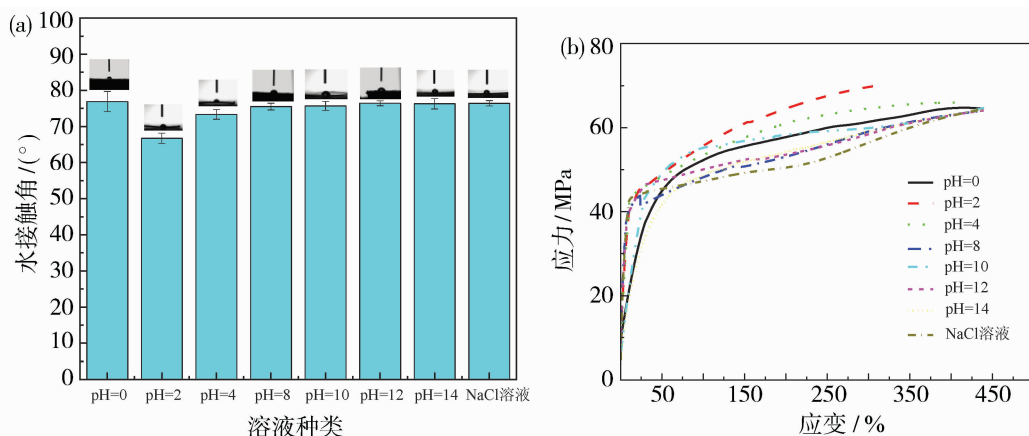


图 10 不同溶液中的 PPPH 中空纤维膜的水接触角(a)及应力-应变曲线(b)

Fig. 10 Water contact angle (a) and stress-strain curve (b) of PPPH hollow fiber membrane in different solutions

3 结论

1) 通过核磁氢谱、红外光谱分析表明了芳香叔胺基单体成功引入到 PP 分子链中,芳香叔胺基功能化聚丙烯共聚物 PPPH 成功聚合。

2) 随着芳香叔胺基团含量的提高,PPPH 中空纤维膜表面出现了不规则的起伏,孔径大小以及孔径分布发生改变。当芳香叔胺基团含量为 3.3% 时,PPPH 中空纤维膜的孔径为 125 nm,孔隙率为 38.7%;断裂强度为 65.0 MPa,断裂伸长率为 433.0%;在空气环境中,PPPH 中空纤维膜相比 PP 中空纤维膜热稳定性更佳。

3) 随着芳香叔胺基团含量的提高,亲水性能得到增强,当芳香叔胺基团的含量为 3.3% 时,PPPH 中空纤维膜的水接触角最低可到 76°。当芳香叔胺基团的含量为 3.3% 时,PPPH 中空纤维膜的纯水通量为 PP 中空纤维膜的 1.6 倍,纯水通量达到了

385.0 L/(m² · h);PPPH 中空纤维膜污染后的通量恢复率为 83.0%,是 PP 中空纤维膜的 1.7 倍;PPPH 中空纤维膜的 BSA 截留率为 85.4%,是 PP 中空纤维膜的 1.3 倍。

4) 在高浓度盐溶液以及碱性溶液环境中,PPPH 中空纤维膜的水接触角、断裂强度和断裂伸长率没有发生改变,保持良好的稳定性,而在酸性溶液中芳香叔胺会与酸性溶液发生反应,在弱酸溶液中稳定性有降低的趋势,在强酸溶液中水接触角和断裂伸长率下降,稳定性较差。

参考文献:

- [1] 肖长发,何本桥,武春瑞,等. 我国中空纤维膜技术与产业发展战略研究[J]. 中国工程科学,2021,(2):153-160.
- [2] 邱中勇,何春菊. DIP 法聚丙烯中空纤维纳滤膜[J]. 膜科学与技术,2022,42(3):7-14.
- [3] 李玉懂,张晶,李妍妍,等. 基于多巴胺亲水改性的聚

- 丙烯中空纤维膜及油水分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 20-31.
- [4] Ojstršek A, Chemelli A, Osmic A, *et al.* Dopamine-assisted modification of polypropylene film to attain hydrophilic mineral-rich surfaces[J]. *Polymers*, 2023, 15(4): 902.
- [5] Alaburdaite R, Krylova V. Polypropylene film surface modification for improving its hydrophilicity for innovative applications[J]. *Polym Degrad Stab*, 2023, 211:110334.
- [6] 李思诺, 刘 静, 孙 凯, 等. 贻贝仿生矿化超亲水表面膜的制备及其油-水分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 65-74.
- [7] Dai J, Liang M, Ren P, *et al.* Surface modification of polypropylene with porous polyacrylamide coating[J]. *Mater Lett*, 2020, 266(10): 127-131.
- [8] Li A, Gu K, Zheng H, *et al.* Preparation of the hydrophilic coating layer on polypropylene microporous membrane surface by dip-coating the hydrophilic agent[J]. *J Coat Technol Res*, 2022, 19(6): 1655-1664.
- [9] 尹艳红, 王 辉, 刘玉霞, 等. 聚丙烯微孔膜表面接枝聚合丙烯酰胺的改性研究[J]. 膜科学与技术, 2008, 28(1): 55-59.
- [10] Wang Y, Kim J H, Choo K H, *et al.* Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization[J]. *J Membr Sci*, 2000, 169(2): 269-276.
- [11] Yang Q, Xu Z K, Dai Z W, *et al.* Surface modification of polypropylene microporous membranes with a novel glycopolymer[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(11): 3050-3058.
- [12] Guo H, Ulbricht M. The effects of (macro) molecular structure on hydrophilic surface modification of polypropylene membranes via entrapment[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 350(1): 99-109.
- [13] Saffar A, Carreau P J, Aji A, *et al.* Development of polypropylene microporous hydrophilic membranes by blending with PP-g-MA and PP-g-AA[J]. *J Membr Sci*, 2014, 462(28): 50-61.
- [14] 王 芳, 王 娟, 赵雅静, 等. 热致相分离法制备亲水性聚丙烯中空纤维膜[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(3): 68-74.
- [15] Xie M, Wang L C. Construction of porous and hydrophilic polypropylene-based membrane with microphase separation in amorphous region[J]. *Polymer*, 2024, 298: 126888.
- [16] 张一鸣. 改性聚丙烯合成、表征及其作为共混增容剂的研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2014.
- [17] 段克尧. 羟基化聚丙烯中空纤维膜的研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
- [18] Shang R N, Gao H, Luo F L, *et al.* Functional isotactic polypropylenes via efficient direct copolymerizations of propylene with various amino-functionalized α -olefins[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(23): 9280-9290.
- [19] 范舒阳, 李 浩, 张先明, 等. 氨基功能化聚丙烯的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(8): 167-171.
- [20] Baranov D S, Uvarov M N, Kazantsev M S, *et al.* Di-aza-analogs of benzopyrene and perylene containing thienyl and 4-(phenylamino) phenyl groups: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties[J]. *Dyes Pigm*, 2017, 136: 707-714.
- [21] 许晓洲, 刘 仪, 何民辉, 等. 共聚结构和分子量对热塑性聚酰胺树脂熔融与耐热性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(3): 919-928.
- [22] Brendan W, Egan B, Janani S, *et al.* Evolution of free volume elements in amorphous polymers undergoing uniaxial deformation: a molecular dynamics simulations study[J]. *Mol Syst Des Eng*, 2024, 9(12): 214-225.
- [23] 马松峰, 刘 超, 孙晓伟, 等. 咪唑基团功能化全同聚丙烯抗紫外老化性能研究[J]. 高分子学报, 2022, 53(12): 1523-1533.

Preparation and study of aromatic tertiary amine functionalized polypropylene hollow fiber membrane

LI Hao¹, YANG Jinghao¹, ZHANG Shitao², LIU Heng²,
LI Mingyuan¹, CAI Zhengguo¹, CHEN Long¹, SUN Junfen¹

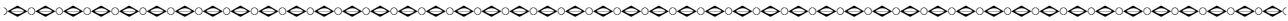
(1. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Hubei Botao Synthetic Fiber Co., Ltd., Jingmen 448002, China)

Abstract: In this study, polypropylene copolymer PP[N(hexenol)]Ph₂ (PPPH) with aromatic tertiary

amine group contents (mole fraction) of 2%, 2.5% and 3.3% were synthesized by bulk modification strategy, and PPPH hollow fiber membranes with hydrophilic properties were synthesized by introducing aromatic tertiary amine groups into polypropylene (PP). Nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the chemical structure and surface morphology of the membranes. At the same time, thermogravimetric analysis (TGA), contact angle measurement and mechanical property test were used to systematically evaluate the comprehensive properties of the membranes. The results showed that the introduction of aromatic tertiary amine groups improved the hydrophilic performance and thermal stability of PP hollow fiber membranes. When the content of the aromatic tertiary amine group was 3.3%, the water contact angle was reduced to 76 °C, the thermal decomposition temperature of PPPH hollow fiber membrane was increased to 450 °C, the pore size of PPPH hollow fiber membrane was 125 nm, the porosity was 38.7 %, the breaking strength was 65.0 MPa, and the elongation at break was 433.0%. The pure water flux of the modified hollow fiber membrane reached 385.0 L/(m² · h), which was 1.6 times that of the PP hollow fiber membrane. In addition, PPPH hollow fiber membranes exhibit good chemical stability in both high-concentration salt solution and alkaline solution environments.

Key words: bulk modification; hydrophilic modification; polypropylene hollow fiber membrane; aromatic tertiary amine



华南理工大学韩宇教授等 Science: 精准调控二维材料缺陷结构实现高效水/盐分离

2025 年 2 月 13 日,华南理工大学前沿软物质学院和电子显微中心韩宇教授领导的国际合作团队在 Science 上以“Engineering grain boundaries in monolayer molybdenum disulfide for efficient water-ion separation”为题发表研究论文,展示了通过精确调控二维材料中的缺陷结构,实现高效水/盐(水合离子)分离的可行性。这一研究为高性能分离膜的设计提供了新思路,在能源与环境领域展现出应用前景。华南理工大学为本文的第一通讯单位。华南理工大学韩宇教授为本文的主要通讯作者,其他通讯作者包括香港大学 Lain-Jong Li、阿卜杜拉国王科技大学 Ingo Pinnau、上海大学石国升以及东京大学 Vincent Tung。

选择性分子输运是许多关键分离与纯化过程的核心。例如,通过使用膜材料对含盐水(如卤水、海水等)进行水与水合离子的分离,是低能耗获得纯水的重要途径,对能源和环境领域具有重要意义。

二维材料因其极小的厚度,可极大提升分子输运效率,被认为是高性能分离膜的理想平台。然而,在二维材料上精确生成用于分子筛分的孔洞,尤其是在大面积范围内实现均匀制备,仍然是材料科学和工程领域的重大挑战。现有方法在孔径控制和孔洞生成效率方面仍存在较大局限。

尽管结构缺陷(如晶界, Grain Boundaries)通常被视为削弱二维材料性能的不利因素,但本研究表明,通过精确控制二维材料的缺陷结构,可以将其转化为高效分离的功能性通道。研究团队在单层二硫化钼(MoS₂)薄膜中,成功引入了大量预先设计的多孔晶界结构,从而实现了高效的水分子和水合离子分离。该研究采用化学气相沉积(CVD)方法,精准控制 MoS₂ 晶粒的取向与尺寸,使其在生长过程中形成两种固定的优选取向(互成 60° 角)。这一取向关系生成了多种可预测的晶界结构,其中 8 元环(8-MR)结构占主导地位。

理论计算与实验研究表明,8-MR 孔径(4.2×2.4 Å)适合水分子快速通过,同时有效阻挡多种水合离子。因此,当这些单层 MoS₂ 薄膜用于分离膜时,获得的水分子对水合离子的选择性极高,同时水通量大幅提升,远超当前最先进的海水淡化膜。相比之下,未经取向控制的 MoS₂ 仅形成少量 8-MR 结构,主要由更小且不可渗透的 7-MR 结构组成,导致水通量下降,水/离子选择性也较低。

单层 MoS₂ 的 8-MR 孔道所表现的“单链水”输运行为与生物水通道蛋白(Aquaporins)高度相似。但不同于生物膜材料,无机 MoS₂ 膜更易实现大规模制备(本研究已实现晶圆级制备),并且可广泛应用于各种非生物相容性环境。

本研究提出了一种高效构筑二维材料亚纳米级孔洞的新策略,不仅显著提升了水/离子分离性能,还揭示了一个有趣的悖论——通过精心设计的“缺陷”结构,可以实现近乎“完美”的水/离子分离。该策略有望拓展至更广泛的应用领域,如气体分离、催化及其他功能性膜材料,为可持续发展提供新的技术支撑。