

氯化亚锡和纳米二氧化硅对 PET 材料表面亲水性影响

周圣文, 方亮, 赵欢, 吕晓璇, 王力

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 目的 提高 PET 材料的表面亲水性。方法 氯化亚锡与 PET 共混成膜后, 采用共混接枝法, 在共混膜表面接枝氨基改性的纳米二氧化硅, 制备出强亲水的 PET 材料。采用静态接触角、傅里叶变换红外光谱仪、原子力显微镜测试手段对 PET 材料表面进行表征。结果 氨基化改性的纳米二氧化硅能够成功接枝在氯化亚锡与 PET 共混材料表面。当氯化亚锡质量分数为 0.3% 时, 共混膜接触角由 98° 下降到 74.5°。共混膜接枝氨基化改性的纳米二氧化硅溶液 20 h 时, PET 材料表面接触角由 74.5° 下降到 7.8°, 亲水性得到了极大提高。接枝膜浸泡于蒸馏水 10 d 后, PET 材料表面接触角由 7.8° 上升至 34.9°。结论 氯化亚锡与 PET 材料共混, 接枝氨基化改性的纳米二氧化硅后极大地提高了 PET 材料表面的亲水性。

关键词: PET; 亲水性; 共混; 接枝; 改性纳米二氧化硅; 氯化亚锡; 接触角

中图分类号: TQ322.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0213-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.036

Effects of SnCl_2 and Nano-silica on Hydrophilicity of PET Materials

ZHOU Sheng-wen, FANG Liang, ZHAO Huan, LYU Xiao-xuan, WANG Li

(College of Chemical and Environmental, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the surface hydrophilicity of PET materials. **Methods** In this paper, highly hydrophilic PET materials were prepared by blending with SnCl_2 and then grafting amination-modified nano-silica on the surface of the blended film. The surface properties of PET materials were characterized by static contact angle measurement, Fourier transformed infrared spectroscopy and atomic force microscopy. **Results** The results showed that amination-modified nano-silica was successfully grafted on the surface of the SnCl_2 /PET blended materials. When the content of SnCl_2 was 0.3% in PET materials, the surface contact angle of blending membrane dropped from 98° to 74.5°. The surface contact angle of PET materials dropped from 74.5° to 7.8° after the blending membrane was grafted with amination-modified nano-silica for 20 h, and the hydrophilicity was increased dramatically. The surface contact angle of PET materials increased from 7.8° to 34.9° after the grafted membrane was soaked in distilled water for 10 d. **Conclusion** The surface hydrophilicity of PET materials was improved greatly by blending with SnCl_2 and then grafting amination-modified nano-silica.

KEY WORDS: PET; hydrophility; blend; graft; modified nano-silica; SnCl_2 ; contact angle

收稿日期: 2016-01-14; 修订日期: 2016-03-23

Received : 2016-01-14; Revised : 2016-03-23

作者简介: 周圣文(1990—), 女, 硕士研究生, 主要研究材料表面改性。

Biography: ZHOU Sheng-wen(1990—), Female, Master graduate student, Research focus: surface modification of materials.

通讯作者: 王力(1966—), 男, 博士, 教授, 主要从事煤炭加工。

Corresponding author: WANG Li(1966—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: coal processing.

PET是目前重要的合成材料,其生产成本较低和性价比较高,应用于机械设备、生物医学、纺织加工、食品包装、信息产业、光学材料等领域。PET大分子链结构规整,分子中无强极性基团,故表面亲和性较差^[1],很大程度上影响了PET材料的表面亲水性。目前PET膜在应用水处理工业中,由于膜表面疏水与溶液无氢键作用,疏水溶质在接近膜表面时是增熵自发的过程,膜表面容易沉积和吸附,膜孔阻塞造成膜污染,操作压力增大,增加污水处理成本^[2-5]。PET材料是一种重要的膜材料,表面的疏水性限制了进一步的应用,对其进行亲水改性很重要。

目前对PET材料亲水改性的研究并不多,大多借鉴PVDF膜亲水改性的方法。目前膜材料亲水改性方法主要从膜本体和膜表面进行改性。膜本体改性主要是通过对材料进行共混亲水物质,以此改善其亲水性能。膜本体改性主要包括共混有机物改性和共混无机物改性。疏水物质与两亲性聚合物共混制备出亲水性的材料,目前已经有很多相关报道^[6-10]。方少明等人^[7]将新型的聚氨酯丙烯酸酯类大分子单体与PVDF材料共混,测试结果表明,材料表面的亲水性从79°降至62°,有效地提高了PVDF材料表面的亲水性和耐污染性。

目前共混无机物改性可共混的无机纳米粒子主要有SiO₂、TiO₂、CaCO₃和Al₂O₃等。Wu^[11]等用TiO₂纳米粒子作为添加剂制备PES/TiO₂复合膜。由于改性TiO₂纳米粒子含有大量羟基和氨基,使膜亲水性增强。陈雪丹等^[12]利用共混改性将纳米TiO₂颗粒加入铸膜液,通过溶胶凝胶法制备了改性PVDF中空纤维膜,其接触角由95°降低至83°,纯水通量由126.4 L/(m²·h)提高到657.3 L/(m²·h)。膜表面改性主要有表面涂覆、表面接枝、共混接枝。李瑞云^[13]用氧化石墨烯喷涂在PVDF膜表面,氧化石墨烯(GO)能够大大改善PVDF膜表面的亲水性,接触角由76.0°降到21.9°。

史真真^[14]通过在PET膜表面涂覆氧化石墨烯对PET进行亲水改性,使PET膜接触角下降到65°。表面涂覆所得到的PET膜接触角下降不明显且稳定性较差,难以在实际操作中应用。Y. L. Hsieh等^[15]用低温等离子体辐照PET材料,然后将PET在充满氮气的等离子体设备中,使PET与丙烯酸单体发生表面接枝反应,PET的接触角明显下降,亲水性增强。N. Blanehemai等^[16]在PET表面接枝了亲水性的环糊精(β-CDs和γ-CDs),提高了PET的亲水性。表面接枝

需要较高的能量,操作条件比较高。郭双祯^[17]通过共混氧化石墨烯后接枝改性的纳米二氧化硅制得PET改性膜,接触角下降到了14.7°,但改性中需要制备氧化石墨烯,过程比较复杂。

前期的研究已经论证了无机盐应用于PVDF膜改性研究的可行性,对于PET共混无机盐的研究至今还没有报道。本文利用氯化亚锡与PET材料共混,制得共混膜后配位氨基化改性的纳米二氧化硅制得强亲水的PET膜。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料主要有PET颗粒(BOPET)惠佳塑料,3-氨基丙基三甲氧基硅烷(国药集团化学试剂有限公司),纳米二氧化硅(30 nm)西亚试剂,苯酚(永大精细化工有限公司),四氯乙烷(巴斯夫化工有限公司),氯化亚锡。

主要仪器有DSA30接触角测量仪(大昌华嘉商业有限公司),MicroNanoD-5A扫描探针显微镜(上海卓伦微纳设备有限公司),Nicolet380红外光谱仪(赛默飞世尔科技有限公司)。

1.2 方法

首先用3-氨基丙基三甲氧基硅烷对纳米二氧化硅进行氨基化改性,将氯化亚锡的丙酮溶液与PET材料的铸膜液共混成膜,然后将混合膜浸泡在氨基化改性的纳米二氧化硅^[17]溶液中,得到强亲水性的PET接枝膜。实验原理如图1所示。

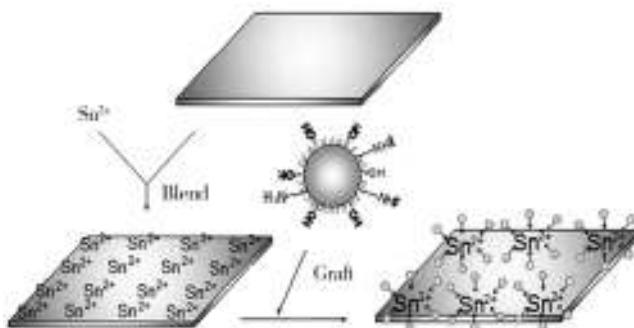


图1 实验原理

Fig. 1 The principle of experiment

1.3 测定及分析方法

接触角测定:PET材料表面亲水性由DSA30接

触角测量仪测定,每个样品测量 10 次,去除最大值和最小值后,求出平均值。

红外光谱分析:使用 Nicolet380 红外光谱仪对 PET 材料表面进行红外分析。

表面形态分析:选择 MicroNanoD-5A 扫描探针显微镜,采用接触模式对 PET 材料表面进行测试。

稳固性测定:将接枝膜浸泡于水中 10 d,每天对其进行接触角测试。

2 结果与讨论

2.1 PET 材料表面红外分析

将充分干燥后的 PET 原膜与接枝膜进行红外光谱分析。 $\text{N}-\text{H}$ 和 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰出现在 $3100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处,氨基化改性后的纳米二氧化硅表面存在大量的羟基、氨基。PET 原膜和接枝膜红外光谱如图 2 所示,PET 原膜材料表面在 3500 cm^{-1} 处无明显吸收峰,说明 PET 材料表面无亲水基团。接枝膜相比于原膜的红外光谱,在 3500 cm^{-1} 处有新峰出现,说明改性 PET 膜表面存在大量的亲水基团 $\text{N}-\text{H}$ 和 $-\text{OH}$ 。证明氨基化改性后的纳米二氧化硅成功配位到 PET 膜表面。

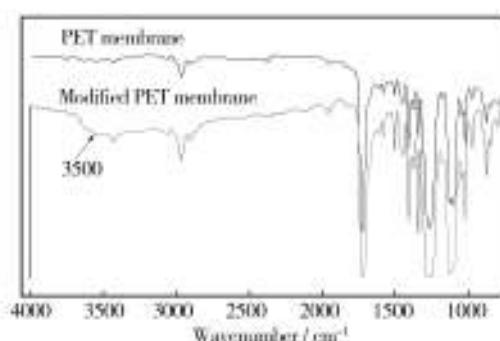


图 2 原膜和接枝膜红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of pristine membrane and grafted membrane

2.2 PET 材料表面形态分析

利用扫描探针显微镜对 PET 原膜、共混膜、接枝膜进行表面形貌分析。改性前后 PET 膜表面 AFM 的三维立体图如图 3 所示。从图 3a 可以看出 PET 原膜表面比较光滑无突起凹陷。图 3b 是氯化亚锡与 PET 材料的共混膜,与原膜相比,共混膜表面山峰起伏、凹凸不平,这是 PET 材料中共混氯化亚锡造成的。图 3c 接枝膜表面起伏不平,与共混膜相比,表面有更多的尖锐突起,这是配位氨基化改性纳米二氧化硅的结果。此结果与红外光谱图结论相一致,AFM 表征结果进一步证明了 PET 材料表面成功配位上了氨基化改性的纳米二氧化硅。

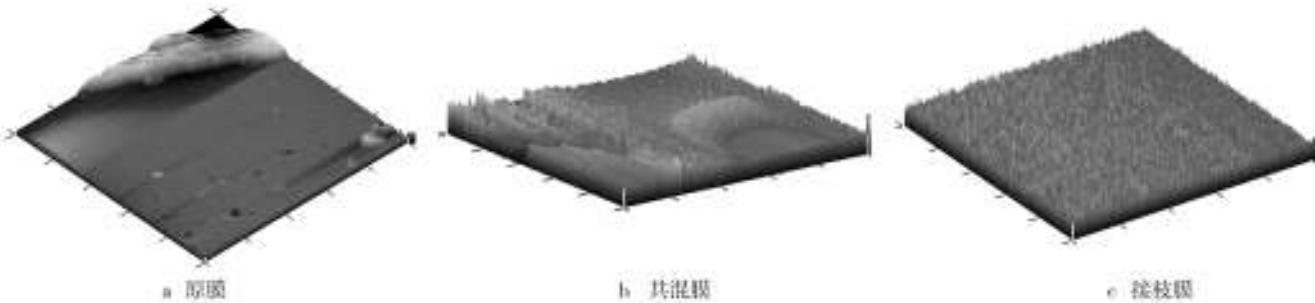


图 3 PET 膜表面 AFM 图

Fig. 3 AFM images of PET membrane surface:a) pristine membrane,b) blended membrane,c) grafted membrane)

2.3 改性 PET 材料表面亲水性研究

2.3.1 氯化亚锡质量分数对 PET 材料表面亲水性的影响

PET 膜是憎水的,共混氯化亚锡后亲水性增加,接枝氨基化改性后的纳米二氧化硅后,亲水性得到了极大的提高。将氯化亚锡的丙酮溶液与 PET 材料的铸膜液共混成膜,将得到的共混膜进行接触角测量。由图 4 所示氯化亚锡质量分数为 0.1% 时的膜表面接触角由 98° 下降到 81.3° ,接触角明显下降,亲水性增

加。其后继续增加氯化亚锡,接触角由 81.3° 下降到 74.5° ,继续加大氯化亚锡的质量分数对 PET 材料的亲水性影响不大。共混膜接触角的下降是由于氯化亚锡的添加增加了 PET 材料表面的粗糙度,有利于改善材料表面的亲水性。

2.3.2 接枝氨基化改性的纳米二氧化硅对 PET 材料表面亲水性的影响

将添加不同量氯化亚锡的共混膜,浸泡于氨基化改性的纳米二氧化硅溶液中一定时间,取出用大量蒸馏水冲洗后自然晾干,测其接触角直至共混膜亲水性

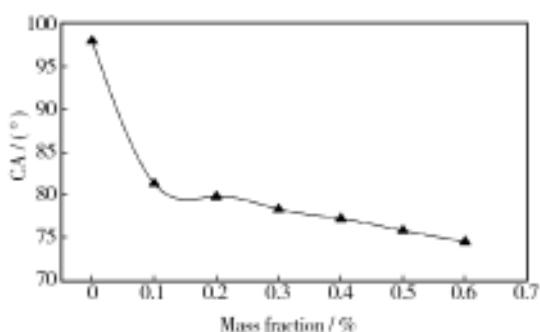


图4 氯化亚锡对PET材料表面亲水性的影响

Fig. 4 The influence of added content of SnCl_2 on surface hydrophilicity of PET materials

不再变化。图5为共混膜接枝氨基化改性的纳米二氧化硅后接触角的变化。可以看出接枝氨基化改性的纳米二氧化硅后,接触角从 74.5° 下降到 7.8° ,并且液滴与膜接触5 s后迅速铺展,亲水性得到了极大的提高。由于氨基化改性后的纳米二氧化硅与 Sn^{2+} 配位,使膜表面含有大量的亲水基团。氯化亚锡质量分数在0.1%~0.3%之间时,随着质量分数的增加,接枝膜表面接触角明显下降。质量分数超过0.3%时,接触角基本不再变化,则氯化亚锡的最大质量分数为0.3%。

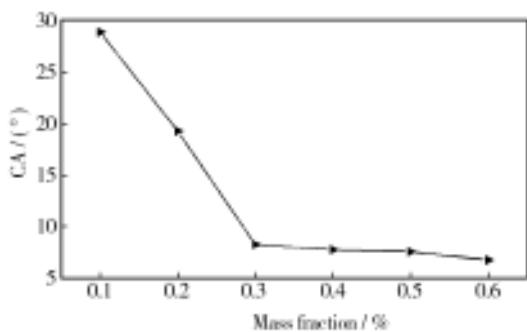


图5 接枝对PET材料表面亲水性的影响

Fig. 5 The influence of grafting on surface hydrophilicity of PET materials

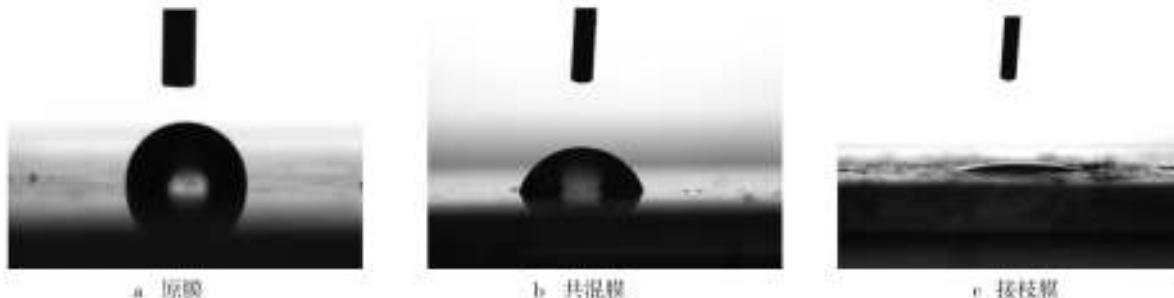


图7 液滴在膜表面铺展情况

Fig. 7 The spreading situation of droplets on surface of membrane:a) pristine membrane,b) blended membrane,c) grafted membrane

2.3.3 接枝时间对亲水性的影响

将共混膜浸泡于氨基化改性的纳米二氧化硅溶液中,每隔5 h 对接枝膜进行接触角测试,分析接枝时间对接枝膜亲水性的影响。如图6所示,随着浸泡时间的增加接触角明显下降,亲水性逐渐增加,达到20 h后,接触角基本不再变化。由于20 h后,膜表面的配位接枝位点已经饱和,继续增加接枝时间对接枝膜的亲水性影响不大。配位接枝氨基化改性的纳米二氧化硅所需最少时间为20 h。

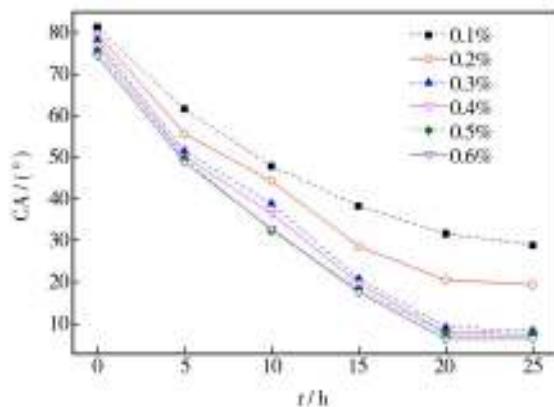


图6 接枝时间对PET材料表面亲水性的影响

Fig. 6 The influence of grafted time on surface hydrophilicity of PET materials

静态接触角可以表征PET材料表面与水的润湿程度。图7可以清楚地看到PET原膜、共混膜、接枝膜的接触角逐渐下降,说明PET膜材料表面亲水性逐渐增加。

2.3.4 接枝膜稳固度测试

将接枝膜浸泡于去离子水中,每天取出自然晾干对其进行接触角测量。接枝稳固度测试结果如图8所示,将接枝膜浸泡于去离子水中,随着浸泡时间的延长,由于接枝膜表面配位的氨基化改性的纳米二氧化硅脱落,膜表面接触角有增大的趋势,但随着浸泡时

间的增加,接触角增大趋势变缓。从图 8 中看出 PET 材料表面的 Sn^{2+} 与氨基化改性的纳米二氧化硅表面的羟基、氨基接枝稳固度并不理想,需进一步研究。

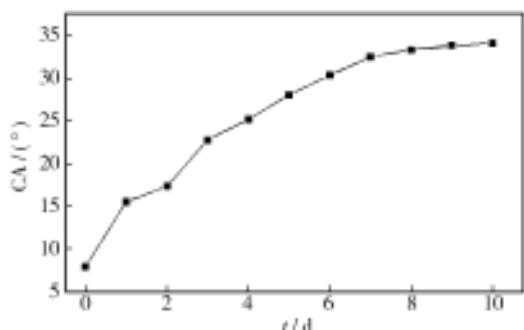


图 8 浸泡时间对 PET 材料表面亲水性的影响

Fig. 8 The influence of soaking time on surface hydrophobicity of PET materials

3 结论

1) PET 与氯化亚锡共混成膜,随着氯化亚锡质量分数的增加,共混膜接触角由 98° 下降到 74.5° ,亲水性增加。

2) 接枝膜随着接枝时间的增加,膜表面亲水性得到了极大的提高,接触角由 74.5° 下降到 7.8° ,配位接枝 20 h 后接触角不再下降,配位接枝的最少时间为 20 h。

3) 接枝膜浸泡于蒸馏水后,稳固性不理想,需要进一步探索研究。

参考文献

- [1] 王甜甜,王晓春,赵国樑. PET 表面改性研究进展 [J]. 合成纤维工业,2011,34(4):48—52.
WANG Tian-tian, WANG Xiao-chun, ZHAO Guo-liang. Research Progress on Surface Modification of PET [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2011, 34(4): 48—52.
- [2] GOMEZ-NAVARRO, MEYERS C. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide [J]. Nano Letter, 2010, 10: 1144—1148.
- [3] HIGGINBOTHAM A, KOSYNKIN D. Lower-defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. Nano, 2010, 4: 2059—2069.
- [4] LIANG S, XIAO K, MO Y H, et al. A novel ZnO Nanoparticle Blended Polyvinylidene Fluoride Membrane for Antiirreversible Fouling [J]. Journal Membrane Science, 2012, 394: 184—192.
- [5] XIAO K, WANG X M, HUANG X, et al. Combined Effect of Membrane and Foulant Hydrophobicity and Surface Charge on Adsorptive Fouling during Microfiltration [J]. Journal Membrane Science, 2011, 373: 140—151.
- [6] ZHAO Yong-hong, QIAN Yan-ling, ZHU Bao-ku, et al. Modification of Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane Using Amphiphilic Polymers with Different Structures in Phase Inversion Process [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 310(1/2): 567—576.
- [7] 方少明,王明花,张宏忠,等. 两亲聚合物的合成及其在聚偏氟乙烯膜改性中的应用 [J]. 膜科学与技术, 2007, 27(3): 25—29.
FANG Shao-ming, WANG Ming-hua, ZHANG Hong-zhong, et al. Synthesis of Amphiphilic Polymer and Its Application in Modification of Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes [J]. Membrane Science and Technology, 2007, 27(3): 25—29.
- [8] 王建宇,钱艳玲,章帆,等. 两亲性嵌段共聚物共混改性聚偏氟乙烯超滤膜的制备及性能研究 [J]. 功能材料, 2007, 38(S1): 2757—2761.
WANG Jian-yu, QIAN Yan-ling, ZHANG Fan, et al. Preparation and Performance of Amphiphile Block Copolymers Modified PVDF Ultra-filtration Membranes [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(S1): 2757—2761.
- [9] 赵永红,张梅,朱宝库,等. 两亲性超支化聚合物对 PVDF 膜的共混改性 [J]. 膜科学与技术, 2008, 28(4): 71—76.
ZHAO Yong-hong, ZHANG Mei, ZHU Bao-ku, et al. Modification of PVDF Porous Membrane by Blending with Amphiphilic Hyperbranched Polymer [J]. Membrane Science and Technology, 2008, 28(4): 71—76.
- [10] 钱艳玲,王建华,朱宝库,等. 两亲性梳状聚醚硅氧烷对相转化法聚偏氟乙烯多孔膜的共混改性作用研究 [J]. 高分子学报, 2007(12): 1168—1175.
QIAN Yan-ling, WANG Jian-hua, ZHU Bao-ku, et al. Modification Effects of Amphiphilic Comblike Polysiloxane Containing Polyether Side Chains on the PVDF Membranes Prepared via Phase Inversion Process [J]. Acta Polymerica Sinica, 2007(12): 1168—1175.
- [11] WU Gui-ping, GAN Shu-ying. Preparation and Characterization of PES/TiO₂ Composite Membranes [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254: 7080—7086.
- [12] 陈雪丹,魏永,董良飞. 纳米 TiO₂ 改性 PVDF 中空纤维膜的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(6): 175—183.
CHEN Xue-dan, WEI Yong, DONG Liang-fei. Research of Preparation and Characterization of PVDF Hollow Fiber Membrane Modified by Nano-TiO₂ [J]. New Chemical Materials, 2013, 41(6): 175—183.

(下转第 231 页)

- [14] 杜纪富,孙彩霞.预沉积Cu膜对不锈钢基体上沉积C-90%SiC涂层的影响[J].表面技术,2012,41(6):4—6.
DU Ji-fu, SUN Cai-xia. Effect of Cu Pre-depositionon C-90% SiC Coating Deposited on Stainless Steel [J]. Surface Technology ,2012,41(6):4—6.
- [15] 杨剑冰,杨阳,李伟洲等.施镀条件和热处理对铝合金Ni-P-SiO₂复合镀层微观结构及显微硬度的影响[J].表面技术,2014,43(2):6—12.
YANG Jian-bing, YANG Yang, LI Wei-zhou, et al. Effects of

Plating Conditions and Heat Treatment on Microstructures and Microhardness of Electroless Plating Ni-P-SiO₂ Coating on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology ,2014,43(2):6—12.

- [16] 向新华,穆晓冬,刘正义.Ni基自熔合金涂层与钢基材的界面形态及其作用[J].焊接,2002,23(6):45—47.
XIANG Xin-hua, MU Xiao-dong, LIU Zheng-yi. Transactions of the China Welding Institution [J]. Welding ,2002, 23 (6):45—47.

(上接第217页)

- [13] 李瑞云.氧化石墨烯对聚合物分离膜的亲水改性研究[D].大连:大连理工大学,2012.
LI Rui-yun. Hydropilically Modification of Polymer Membrane with Graphene Oxide [D]. Dalian: Dalian University of Technology ,2012.
- [14] 史真真.氧化石墨烯对PET聚酯膜亲水性改性的研究[D].青岛:山东科技大学,2014.
SHI Zhen-zhen. The Study on Hydrophilic Modification of Graphene Oxide to PET Polyester Film [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology ,2014.
- [15] HSIEH Y L, PUGH C, ELLISON M S. The Effects of Selected Organic Solvents on the Polymerization of Acrylic Acid to

Poly(Ethylenene, Phthalate) by Glow Discharge [J]. J Appl Polym Sci ,1984,29(11):3547—3560.

- [16] BLANCHEMAIN N, HAULONS, MARTEL B, et al. Vascular Pet Prostheses Surface Modification with Cyclodextrin Coating; Development of a New Drug Delivey System [J]. Eur J Vasc Endovasc Surg ,2005,29(6):628—32.
- [17] 郭双祯.氧化石墨烯和纳米二氧化硅对PET聚酯膜亲水性改性的研究[D].青岛:山东科技大学,2015.
GUO Shuang-zhen. The Study on Hydrophilic Modification of Graphene Oxide and Nano-silica to PET Polyester Membrane [D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology ,2015.

(上接第225页)

- [50] 马壮,张焱鑫,韦宝权,等.氩弧重熔Q235钢B-C-N共渗层的组织结构及耐磨性[J].金属热处理,2015,40(8):92—95.
MA Zhuang, ZHANG Yan-xin, WEI Bao-quan, et al. Microstructure and Wear Resistance of Boron-carbonitrided Layer on Q235 Steel by Argon Arc Remelting [J]. Heat Treatment of Metals ,2015,40(8):92—95.
- [51] 马壮,张焱鑫,李玲,等.氩弧重熔对Q235钢B-C-N渗层冲蚀磨损性能的影响[J].材料导报,2015,29(7):116—119.
MA Zhuang, ZHANG Yan-xin, LI Ling, et al. Effect of Argon Arc Remelting on Erosive Wear of B-C-N Boride on Q235 Iron [J]. Materials Review ,2015,29(7):116—119.
- [52] MADADI F, ASHRAFIZADEH F, SHAMANIAN M. Optimization of Pulsed TIG Cladding Process of Stellite Alloy on Carbon Steel Using RSM [J]. Journal of Alloys and Compounds ,2012,510(1):71—77.
- [53] 杨庆祥,赵斌,员霄,等.纳米Y₂O₃对过共晶Fe-Cr-C堆焊合金表面微观组织与耐磨性的影响[J].表面技术,2015,44(4):42—53.
YANG Qing-xiang, ZHAO Bin, YUAN Xiao, et al. Influence of Nano-Y₂O₃ on Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-C Hardfacing Alloy Surface [J]. Surface Technology ,

2015,44(4):42—53.

- [54] 彭军波,陈冰泉,邓旅成.45#钢氩弧表面强化及其灰关联分析[J].武汉交通科技大学学报,2000,24(1):86—88.
PENG Jun-bo, CHEN Bing-quan, DENG Lyu-cheng. Ar-arc Surface Hardening and Its Grey Relational Interval Analysis of 45 Steel [J]. Journal of Wuhan Transportation University ,2000,24(1):86—88.
- [55] 徐桂芳,秦敏明,雷玉成,等.Fe-Cr-Ni-Co合金堆焊和重熔层的空蚀性能[J].材料研究学报,2011,25(1):61—66.
XU Gui-fang, QIN Min-ming, LEI Yu-cheng, et al. Cavitation Erosion Resistance of Fe-Cr-Ni-Co Overlaying and Remelting Layer [J]. Chinese Journal of Materials Research ,2011,25(1):61—66.
- [56] 藏伟,徐桂芳,吴浩,等.热处理对新型Fe-Cr-Mn-Co合金堆焊层磨粒磨损性能的影响[J].热加工工艺,2014,43(20):164—169.
ZANG Wei, XU Gui-fang, WU Hao, et al. Effects of Heat Treatment on Abrasive Wear Performance of New Type of Fe-Cr-Mn-Co Alloy Welding Layer [J]. Hot Working Technology ,2014,43(20):164—169.