

光接枝法制备新型 pH 开关核孔膜*

杨彪 杨万泰**

(教育部可控化学反应科学与技术基础重点实验室 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 用表面光接枝方法制备了具有 pH 开关特性的丙烯酸接枝 PET 核孔膜。XPS、SEM 和 AFM 的表征结果证明,接枝膜具有非对称结构,丙烯酸接枝层主要在膜的向光侧表面,膜背侧和膜孔内没有变化。膜孔周围的接枝链在湿态下沉入膜孔,接枝层对膜孔顶部产生封盖。接枝链的体积随环境 pH 值的不同而变化,从而控制接枝膜的滤过特性。在低接枝程度时,接枝链体积变化对膜孔径的影响小,不具有 pH 开关特性,但是接枝提高了膜的亲水性,通量得到提高;接枝程度达到一定程度时(如 0.5%),膜孔径受接枝链体积变化的影响显著,接枝膜表现出 pH 开关效应。在 pH 大于 5 时,接枝膜通量恒定,基本不受溶液 pH 值影响。当 pH 值小于 4 时,膜通量随溶液酸性的增加迅速升高。接枝膜的开关幅度 $J_{\text{pH}=2}/J_{\text{pH}=6.8}$ 随接枝程度的增加而增加。膜的通量和开关幅度可以通过接枝程度来调节。

关键词 pH 开关膜,孔封盖,光接枝,表面改性,核孔膜

近几年,智能型开关膜受到众多科研工作者的瞩目。由于这种膜可以依据不同的环境条件而改变通量或者截留效果,因此,在生物工程、制药、食品生产等领域具有很大的潜在用途,有些膜已成功用于药物控制释放体系。pH 值开关膜通常采用接枝方法制备。报道的 pH 开关膜主要依据的是孔内填充(Pore-filling)机理,即接枝发生在膜孔内。接枝聚合物含有弱酸或弱碱基团,这些聚合物在溶液中的链形态受自身离子化程度和溶液 pH 值的影响,接枝链的伸缩导致膜孔的张大与缩小,从而使膜具有开关效应。常用的接枝单体有丙烯酸^[1-5]、甲基丙烯酸^[6]、乙烯基吡啶^[7,8]等。采用等离子体^[1-3]、辉光放电^[4]和光化学^[5-8]等接枝方法,可以使多种膜材料具有 pH 开关特性,如 PP、PE、Nylon、PVDF 以及 PC、SBS 等。

本文选用的膜材料为 PET 核孔膜,与其它分离膜相比有许多独特之处。膜孔是圆柱状的直孔,孔径分布窄,膜厚度小且机械强度高,可抽提物含量低。作为微滤和超滤材料,核孔膜被广泛地应用在化工、食品、医药等需要精密分离的领域。核孔膜的接枝改性,见于报道的主要是高能辐射或等离子体接枝改性^[2,3,9-11],光接枝改性鲜见报道。

光接枝与其他方法相比具有简单、易行的特点。紫外光较高能辐射的穿透力差,对材料的本体性能影响小。光源及反应设备成本低,易于连续化

操作。正是因为光接枝方法这些优点,近年来在分离膜改性中的应用越来越广泛。如通过接枝亲水性单体可以提高膜的抗蛋白污染能力^[12,13]。

本文将光接枝用于核孔膜的功能化。利用 PET 膜对于紫外光的屏蔽效应和引发剂(二苯甲酮)对紫外的特征吸收,可以控制接枝只在膜的单侧进行,形成只对单侧膜孔有封堵作用的不对称膜,膜的背侧和孔内没有接枝。实验证明基于这种表面接枝封盖设计,核孔膜在接枝丙烯酸后不仅具有 pH 开关特性,而且还可以通过接枝程度来调节膜的通量。下面具体介绍光接枝的方法和原理,接枝膜结构以及通量随 pH 的变化情况。

1 实验部分

1.1 膜材料

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)核孔膜,购自中国原子能研究院。孔径为 0.2 μm 和 0.4 μm ,孔密度分别为 $1 \times 10^8/\text{cm}^2$ 和 $3 \times 10^7/\text{cm}^2$,膜厚均为 10 μm 。

1.2 试剂

丙烯酸(AA),北京益利精细化学品有限公司,化学纯,减压蒸馏后使用;二苯甲酮(BP),上海试剂一厂,化学纯,直接使用;去离子水,用于反应液配制和通量测试。

1.3 接枝膜的制备

光接枝反应在如图 1 所示的装置中进行,光

* 2002-06-19 收稿,2002-08-16 修稿;教育部博士点基金资助项目(基金号 1999001005);** 通讯联系人

源为 1 kW 高压汞灯.将核孔膜固定在支架上,浸入一定浓度的丙烯酸和二苯甲酮的混合水溶液中,膜上保持一定的液层厚度.在氮气氛围下,照射一定时间后取出.将反应后的膜放在索氏提取器中用水抽提至少 15 h,以去掉未反应的单体和均聚物.抽提后的膜在 60℃下,真空干燥大约 10 h 至恒重.

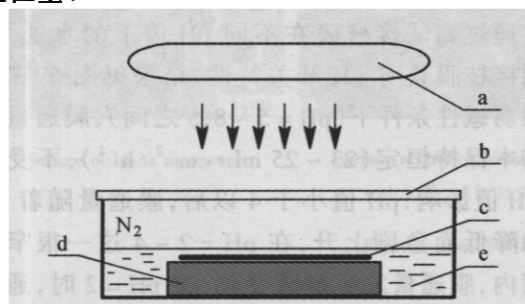


Fig. 1 The schematics of photografting device
a) High pressure mercury lamp; b) Quartz glass;
c) Membrane; d) Holder; e) Reaction solution

1.4 接枝膜的表征

膜的接枝程度(D_g)采用以下公式计算:

$$D_g(\%) = (m - m_0) / m_0 \times 100\%$$

其中 m_0 和 m 分别为接枝前后膜的质量.膜表面元素组成采用 ESCA Lab220i-XL(VG, UK)X 射线电子能谱(XPS)进行分析.接枝膜在干态和湿态下的表面形貌分别用扫描电镜(SEM)(Cambridge 250 Mk3, UK)和原子力显微镜(AFM)(Nano Scope III a, USA)进行观察.

膜的水通量(J)在自制的超滤评价池中进行测量,进液压力为 100 kPa. $J = V / (S \cdot t)$, 其中 V 是透过液的体积, S 为膜的有效面积, t 为时间;水的 pH 值用稀释的盐酸或 NaOH 水溶液来调节.

2 结果与讨论

2.1 光接枝聚合

光接枝聚合以二苯甲酮为光引发剂,其引发机理如图 2 所示.紫外光激发的二苯甲酮发生提氢型光还原反应,夺取膜表面的氢生成半频哪醇自由基,膜表面则在失去氢原子后产生表面自由基;表面自由基进一步引发丙烯酸的接枝聚合反应,最终在膜表面形成丙烯酸的接枝层.

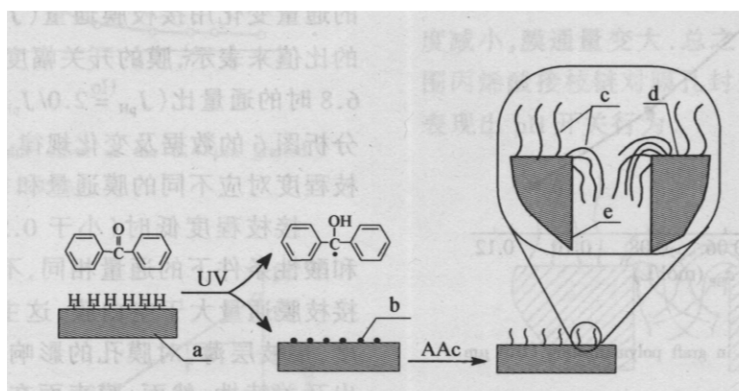


Fig. 2 The chemistry of graft polymerization on PET nucleopore membranes with BP as initiator
a) PET nucleopore membrane; b) Surface free radical; c) Grafted PAA brushes; d) Membrane surface; e) Pore wall

由于 PET 膜对远紫外光有强烈的屏蔽作用,而远紫外在 BP 引发的接枝聚合反应中起决定作用^[14].此外,核孔膜的孔径小且膜孔与表面不完全垂直,使得紫外光很难到达孔的深层,同时紫外光与孔壁的夹角小,也使孔壁上的紫外光强降低.因此,接枝被限定在膜的表面和膜孔的近表面进行,而膜孔内部和膜的背光侧不受影响,接枝后的膜如图 2 中所示.

图 3 是接枝过程中的不同因素对接枝的影响.由图 3(a), (b)可以发现,接枝程度随着反应时间的延长和单体浓度的增加而增加.图 3(c)是

引发剂浓度对接枝的影响.随着引发剂浓度由低到高,接枝程度先升高然后下降;这是因为反应液中的引发剂对紫外光有强吸收,当浓度大时产生屏蔽效应,使到达膜表面的光强降低,不利于引发表面接枝.所以,引发剂浓度高接枝程度反而下降.由以上的这些结果可以知道,控制不同的反应条件,如反应液组成和反应时间,可以调节膜的接枝程度.

用 XPS 对接枝膜表面进行元素分析发现,接枝程度为 2.1% 的膜, O_{1s} 元素峰所占比例由接枝前的 25.5%, 升高到接枝后的 31.2%, C_{1s} 元素峰

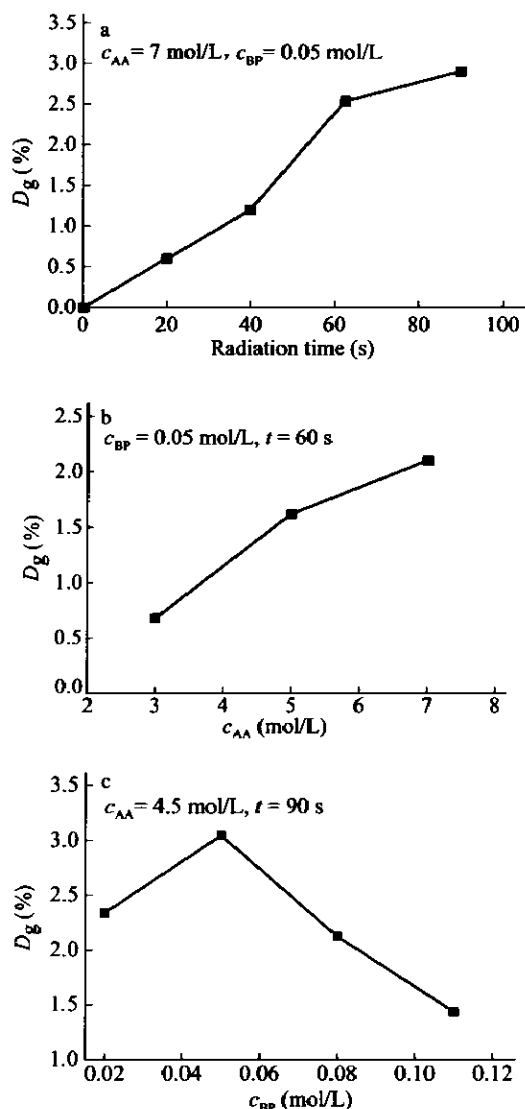


Fig. 3 Influencing factors in graft polymerization ($0.4 \mu\text{m}$ membrane)

a) D_g versus reaction time; b) D_g versus monomer concentration; c) D_g versus initiator concentration

所占比例则由接枝前的 74.5%, 下降为 68.8%。证明表面层中氧含量增加, 而碳的比例下降; 另外, 分析发现接枝膜表面的羰基氧和亚甲基碳的比例增加。这些均是膜接枝丙烯酸后, 表面元素相对比例发生变化的结果, 表明在接枝膜的表面生成了丙烯酸的接枝层。

2.2 接枝膜的不对称结构

空白膜和接枝膜的表面和断面形貌见图 4。图 4(a), (b) 显示, 膜在接枝后, 膜孔的外形轮廓变得模糊, 孔径略有减小, 并且可以观察到膜孔内有填充物, 但膜孔仍呈开放状态, 并未完全堵死。对比空白膜和接枝膜的剖面照片 (图 4c, d) 可以

发现, 接枝膜表面有约 $0.3 \mu\text{m}$ 厚的丙烯酸接枝层。膜孔内和膜的背侧与空白膜相似, 没有变化。这说明膜孔内的填充来源于膜表面接枝层对膜孔的覆盖, 而不是膜孔内接枝, 因此接枝膜具有非对称结构, 接枝集中在膜的表面, 膜背侧和膜孔内没有变化。

2.3 接枝膜的 pH 开关特性

通过测试接枝膜在不同 pH 值下的水通量, 证明接枝膜具有 pH 开关特性, 结果见图 5。在中性和弱碱性条件下 ($\text{pH} = 5 \sim 8.5$ 之间), 膜通量低且基本保持恒定 ($23 \sim 25 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 不受溶液 pH 值影响。pH 值小于 4 以后, 膜通量随着 pH 值的降低而急剧上升。在 $\text{pH} = 2 \sim 4$ 这一很窄的范围内, 膜通量发生显著变化。在 $\text{pH} = 2$ 时, 通量增加到 $335 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 接枝膜表现出明显的 pH 开关效应。

通过测定不同接枝程度的膜在中性 ($\text{pH} = 6.8$) 和酸性 ($\text{pH} = 2.0$) 条件下的通量, 我们进一步定量研究了这种开关特性与接枝程度的关系。图 6 是膜的通量和开关幅度与接枝程度的关系, 膜的通量变化用接枝膜通量 (J) 与空白膜通量 (J_0) 的比值来表示, 膜的开关幅度用 $\text{pH} = 2.0$ 和 $\text{pH} = 6.8$ 时的通量比 ($J_{\text{pH}=2.0}/J_{\text{pH}=6.8}$) 来表示。通过分析图 6 的数据及变化规律, 我们发现, 不同的接枝程度对应不同的膜通量和 pH 开关幅度。

接枝程度低时 (小于 0.5%), 接枝膜在中性和酸性条件下的通量相同, 不受 pH 影响。但此时接枝膜通量大于空白膜。这主要是由于低接枝程度, 接枝层薄, 对膜孔的影响不明显, 所以表现不出开关特性。然而, 膜表面在接枝丙烯酸后, 亲水性提高, 减少了水的流动阻力, 膜通量相应得到提高。当接枝程度大于 0.5% 时, 接枝膜开始表现出 pH 开关特性。接枝膜的开关幅度随接枝程度的升高而增大。接枝程度由 0.5% 增加到 2.95% 时, 通量比由 1 增加到 13.4。此外, 不论在酸性或中性条件下, 随着接枝程度的增加, 接枝膜通量很快降低且小于空白膜的通量。以接枝程度为 2.95% 的膜为例, 酸性和中性时的通量分别为空白膜的 25% 和 1.9%, 远低于空白膜通量。

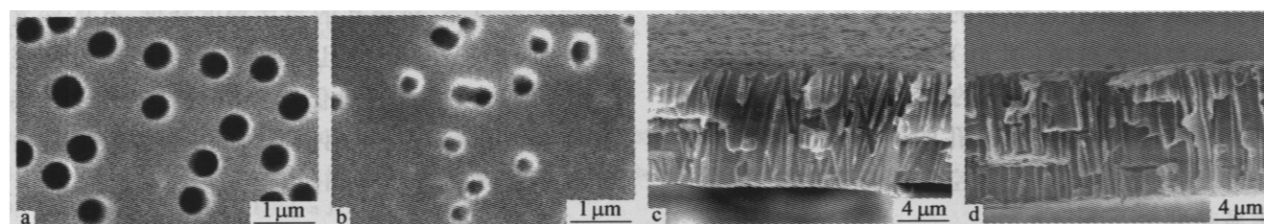
由此我们可以得出结论, 通过控制接枝程度, 可以有效地调节膜的通量以及膜的开关幅度。

2.4 AFM 研究及膜开关机理

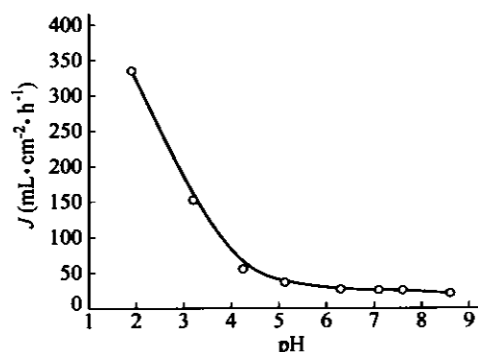
本文得到的接枝膜, 聚丙烯酸链主要接枝在膜的表面, 在水中接枝链呈单独或相互交错的

簇^[15],膜孔边缘的接枝链的活动空间要大于其它位置的接枝链.所以,湿态下接枝链会伸入膜孔内,将膜孔的上部封盖,接枝程度越大,接枝层的封盖程度越大;链伸展状态的不同,对膜孔的封盖

程度也不同,从而改变膜的有效孔径,调节通量.因此,本文得到的开关膜是基于表面接枝层孔封盖原理.



Surface of blank membrane

Surface of grafted membrane
with a D_g of 2.95%Cross section of
blank membraneCross section of
membrane with a D_g of 2.95%Fig. 4 The SEM images of 0.4 μm nucleopore membranesFig. 5 The pH value effect of the 0.4 μm grafted membrane with a D_g of 2.95%

质,它的分子链的伸展状态受环境 pH 值的影响.在中性及弱碱性条件下,丙烯酸接枝链上的羧基大部分发生解离,链上的负电荷密度增大,静电排斥作用使链呈伸展状态,膜孔的封盖程度增大,相应的通量低;随着溶液酸度的增加,受 H^+ 的屏蔽,羧基解离程度降低,接枝链上的电荷密度降低,接枝链收缩呈自由卷曲状态,对膜孔的封盖程度减小,膜通量变大.总之,不同 pH 值下,膜孔周围丙烯酸接枝链对膜孔封盖程度的变化使接枝膜表现出 pH 开关行为.

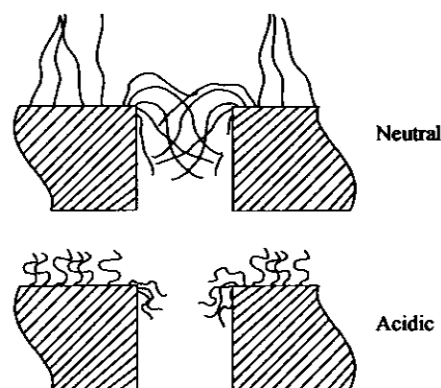
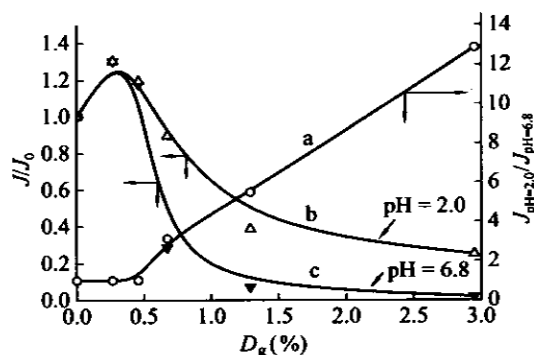


Fig. 7 The model of the PAA grafted nucleopore membrane as a pH switch

用原子力显微镜可以清楚地观察到膜的孔径和形态随 pH 值的变化.图 8 分别为 0.2 μm 和 0.4 μm 膜的 AFM 照片.其中图 8(a),(d)分别为 0.2 μm 和 0.4 μm 空白膜的干态照片,图 8(b),(c)为 0.2 μm 接枝膜的湿态形貌,接枝程度为 1.06%.图 8(e),(f)是接枝程度为 2.95%的 0.4 μm 膜的湿态形貌.由于这两种接枝膜有不同的开关幅度,

Fig. 6 The relationship of flux and grafting degree (pore size is 0.4 μm)

The curves are flux ratios (a) $J_{\text{pH}=2.0}/J_{\text{pH}=6.8}$; (b) $J_{\text{pH}=2.0}/J_0$ and (c) $J_{\text{pH}=6.8}/J_0$, where J_0 is the flux of blank membrane in neutral condition ($\text{pH}=6.8$), $J_{\text{pH}=6.8}$ and $J_{\text{pH}=2.0}$ are the flux of grafted membrane in neutral and acidic solution, respectively.

图 7 为开关膜的模型.聚丙烯酸属于聚电解

所以湿态形貌也不尽相同.

0.2 μm 样品膜在酸性条件下的通量是中性时的 2.5 倍. 在中性条件下 ($\text{pH} = 6.8$), 接枝的 PAA 处于溶胀伸展状态. 膜孔的边缘变得圆滑, 孔径明显减小, 膜孔被表面的接枝链填充, 个别的膜孔甚至被完全封堵 (图 8b). 在酸性条件下 ($\text{pH} = 2.0$), 接枝链收缩对膜孔的填充作用减弱, 膜孔径明显比中性条件下的大, 孔的外形轮廓清晰并且都呈开放状态 (图 8c), 与空白膜形态 (图 8a) 没有明显差别.

图 8(e), (f) 中的 0.4 μm 接枝膜在酸性和中性条件下的通量比为 13.4, 中性时通量接近零. 图 8(e) 的照片证明, 膜孔被接枝物填充, 完全封堵, 膜表面仅留下膜孔的凹陷. 酸性时 (图 8f), 接枝层体积收缩, 对膜孔的封堵程度降低. 孔的深度增大, 表面孔径增大, 但孔仍呈闭合状态, 没有完全开放, 此时的水通量仍然较小. 这些均证明, 接枝层对膜孔有封盖作用, 膜通量的开关效应是由于封盖程度随着环境 pH 值的变化而引起的.

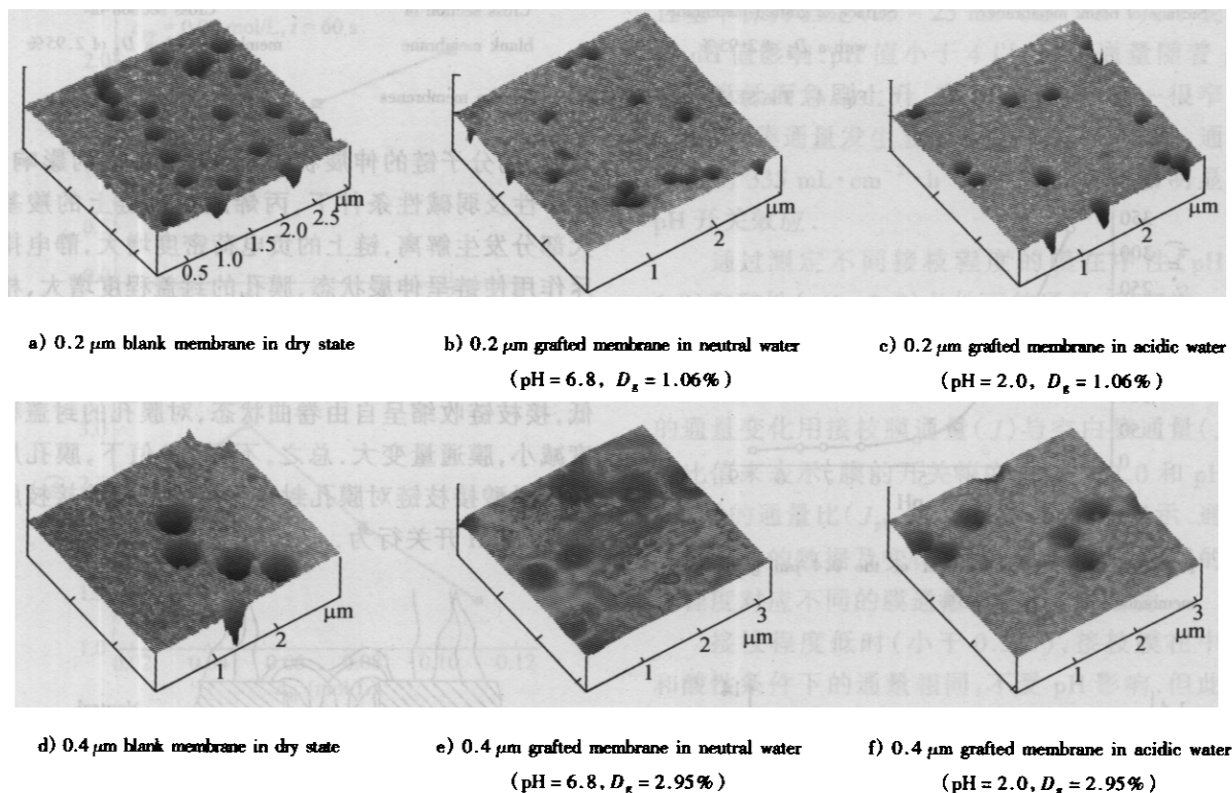


Fig. 8 The AFM images of nucleopore membrane

综上所述, 以二苯甲酮为引发剂, 采用光接枝的方法, 得到了具有 pH 值开关特性的丙烯酸接枝核孔膜. 接枝层主要在膜的向光侧表面, 膜的背侧和孔内没有变化. 位于膜孔周围的丙烯酸接枝链对膜孔有封盖作用, 从而影响膜通量并赋予膜 pH 开关特性. 低接枝程度时, 接枝层薄, 接枝链对

膜孔的封盖程度有限, 膜通量不受溶液 pH 值的影响, 但高于空白膜通量. 接枝膜在达到一定接枝程度时表现出 pH 值阀效应, 酸性和中性条件下的通量比随接枝程度的增加而增加. 通过控制不同的接枝程度, 可以调节膜的开关幅度.

REFERENCES

- 1 Kontturi K, Mafé S, Manzanares J A, Svarfvar B L, Viinikka P. *Macromolecules*, 1996, 29: 5740 ~ 5746
- 2 Iwata H, Hirata I, Ikada Y. *Langmuir*, 1997, 13: 3063 ~ 3066
- 3 Iwata H, Hirata I, Ikada Y. *Macromolecules*, 1998, 31: 3671 ~ 3678
- 4 Ito Y, Inaba M, Chung D J, Imanish Y. *Macromolecules*, 1992, 25: 7313 ~ 7316
- 5 Ulbricht M. *Reactive & Functional Polymers*, 1996, 31: 165 ~ 177
- 6 Peng T, Cheng Y L. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76: 778 ~ 786
- 7 Yang J M, Wang M C, Hsu Y G, Chang C H. *J Membr Sci*, 1997, 128: 133 ~ 140
- 8 Mika A M, Childs R F, Dickson J M, McCarry B E, Gagnon D R. *J Membr Sci*, 1995, 108: 37 ~ 56
- 9 Zhitariuk N I, Shtanko N I. *Polym J*, 1990, 26(8): 847 ~ 851
- 10 Shtanko N I, Kabanov V Ya, Apel P Yu, Yoshida M. *Nuclear Instrument and Methods*, 1999, 151: 416 ~ 422
- 11 Pang Deling(庞德聆), Zhang Jinhua(张晋华), Ren Lihua(任礼华), Qian Zhilin(钱志林), Huang Gang(黄刚). *Nuclear Techniques(核技术)*, 1999, 22(7): 389 ~ 391
- 12 Oechel A, Ulbricht M, Tomaschewski G, Hicke H G. *J Inf Rec Mater*, 1994, 21: 633 ~ 634
- 13 Ulbricht M, Matuschewski H, Oechel A, Hicke H G. *J Membr Sci*, 1996, 115: 31 ~ 47
- 14 Yang W T, Rånby B. *Polymer Bulletin*, 1996, 37: 89 ~ 96
- 15 Uchida E, Ikada Y. *Macromolecules*, 1997, 30: 5464 ~ 5469

NEW pH-SWITCH NUCLEOPORE MEMBRANES PREPARED BY PHOTOGRAFTING

YANG Biao, YANG Wantai

(Key Laboratory of Science & Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education,
Department of Polymer Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract PET nucleopore membranes with pH value effect were prepared by surface photografting polyacrylic acid with BP as initiator. The grafting degree D_g increased with the rise of monomer concentration and prolongation of irradiation time. With the increase of initiator concentration, the grafting degree has a maximum, which results from the counterbalance between initiating species and self-screening of BP in the reaction solution. Membranes were characterized with XPS, SEM and AFM analysis. The grafted PAA brushes are mainly located on the top surface of the membrane exposed to UV irradiation. No grafting was observed on the back surface and inside the membrane pores. The graft chains around the membrane pores have pore-covering effect. The filtration properties of the membranes are regulated by volume change of the graft brushes that comes from the response to external stimulation of pH value. At low D_g , the permeability of the membranes becomes high as compared to that of the original ungrafted ones because of the improvement in membrane hydrophilicity, but it is not dependent on the pH value of feed solutions. With the increase of D_g , the grafted membrane may act as a pH value. When the pH value varies from 4 to 2, the flux has a leap. The ratio of flux in acidic solution to that in neutral solution rises with the increase of D_g and can be adjusted by controlling D_g values.

Key words pH switch membrane, Pore-covering, Photografting, Surface modification, Nucleopore membrane