

·研究简报·

超临界二氧化碳体系中 PVDF 微孔膜的表面接枝改性*

邱广明 朱宝库 王晓琴 徐又一**

(浙江大学高分子科学研究所 杭州 310027)

关键词 超临界二氧化碳, PVDF 微孔膜, 表面改性

超临界二氧化碳(SCCO₂)是一种 $T > 31.1^{\circ}\text{C}$, $P > 7.38\text{ MPa}$ 的二氧化碳流体,不仅具有类似于气体的粘度和类似于液体的密度,而且可以通过改变温度或压力控制 SCCO₂ 的密度及溶解性。SCCO₂ 对有机小分子具有优良的溶解、扩散和渗透性能,化学惰性,无污染,易于分离,作为一种聚合反应介质,受到学术界日益增多重视^[1-4]。SCCO₂ 极低的粘度使其具有良好的流动性和扩散渗透性能,零表面张力使其对聚合物具有良好的润湿和增塑性,这将促进引发剂和聚合单体向微孔膜的外表面及内表面扩散^[5]。利用温度和压力改变 SCCO₂ 的溶解性能调整单体在聚合物相和 SCCO₂ 相之间的分布,进而控制微孔膜内外表面的接枝程度。所以 SCCO₂ 接枝聚合反应对于聚合物膜的表面改性具有极其重要的意义。

聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面的强疏水性不仅使其具有低的吸液率、高的传质阻力和严重的膜污染,而且不易于进一步功能化,应用受到很大限制^[6-8]。膜表面接枝改性可以改变膜表面性质,同时对膜材料的本体影响甚小(如 PVDF 的耐热性等),拓展了其应用范围^[9,10]。苯乙烯和马来酸酐的共聚物(SMA)具有优良的亲水性和生物相容性,而且易于进一步的功能化,在膜表面改性领域具有广阔应用前景^[11,12]。用于表面改性的单体(特别是亲水性的功能单体)和引发剂难以扩散到 PVDF 膜的表面,使得膜面接枝非常困难。利用高能辐射可以实现膜表面的接枝改性,但是接枝不能深入到膜的深层次部分。特别是对于需要内表

面改性的中空纤维,传统的表面改性技术(高能辐射、UV 辐照或化学改性)难以奏效。本文以 SCCO₂ 为分散介质在聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜表面进行马来酸酐和苯乙烯的接枝聚合反应,接枝不仅发生在膜的外表面,而且深入至膜孔的内部表面,改善了膜的亲水性,提高了微孔膜的抗污染性能。

1 实验方法

PVDF 微孔膜(孔径约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 孔隙率约 70%, 膜厚约 $100\text{ }\mu\text{m}$),自制;苯乙烯(St),分析纯,减压蒸馏后分子筛纯化;马来酸酐(MAn),分析纯,用氯仿重结晶;偶氮异丁腈(AIBN),分析纯,直接使用;过氧化苯甲酰(BPO),氯仿-甲醇重结晶 3 次;牛血清蛋白,生化试剂;丙酮,分析纯。

将 $10\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 并经过二氧化碳予浸润的 PVDF 膜贴在两端半开口的圆柱型玻璃管外壁且周边密封,玻璃管内加入摩尔比为 1:1 的 St 和 MAn,同时加入 0.1% ~ 0.5% 的 AIBN。然后在二氧化碳气氛中把玻璃管移入 1 L 的圆柱型 SCCO₂ 聚合反应罐中,密闭聚合反应罐。通入高纯二氧化碳,加压、升温至 7.35 MPa 和 35°C ,溶胀平衡 4 h。继续加压、升温至 $7.35 \sim 31\text{ MPa}$ 和 65°C ,恒温、恒压反应 11 h。接枝聚合反应后,打开反应罐,取出接枝改性膜,用丙酮抽提 24 h 以除去附着在膜表面未接枝的聚合物和单体,然后真空干燥 4 h,密封在样品袋以备测试。重量法测定单体的转化率和在 PVDF 微孔膜上的接枝率。图 1 是 St 和 MAn 在 PVDF 微孔膜表面进行 SCCO₂ 接枝聚合的示意图。

* 2004-12-31 收稿,2005-03-10 修稿;国家 973 研究计划(项目号 2003.CB615705)资助项目和国家自然科学基金(基金号 50433010)重点资助项目;** 通讯联系人, E-mail: opl-yyxu@zju.edu.cn

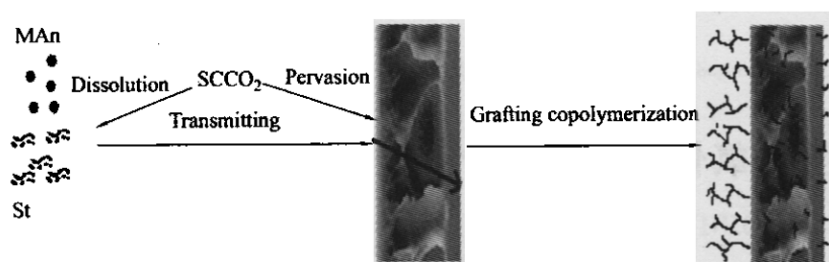


Fig. 1 The scheme of the grafting St/MAN onto PVDF porous membrane

接枝膜和 PVDF 底膜的表面结构、组成和性质通过 ATR-FTIR、XPS、SEM 和接触角分析仪进行分析。ATR-FTIR 在 Bruker Vector-22 型红外光谱仪上测定,内反射角为 45° ; XPS 在 PHI 5000C ESCA System 上测定,采用条件为铝靶(1486.6 eV),高压 14.0 kV ,功率 250 W ,通能 93.9 eV ,采集样品的 $0 \sim 1200 \text{ eV}$ 的全扫描谱;用双面胶把待测膜贴在样品台上,喷金,置于 Hitachi S-570 型扫描电镜下观察,膜的断面通过液氮冷冻脆断法获得。接触角用滴法在 OCA20 型接触角仪上测定, $10 \mu\text{L}$ 纯水滴在膜面,数码相机快速拍照,并采用椭圆法通过仪器软件计算接触角的大小。

2 PVDF 微孔膜表面的接枝聚合反应

SCCO_2 的零表面张力和对含氟化合物的亲和性^[13],使得溶解了单体和引发剂的超临界二氧化碳流体极易扩散到 PVDF 微孔膜的表面并深入到微孔内, PVDF 膜表面的吸附将有效地富集 St 和 MAN 单体及引发剂。随着温度升高,引发剂分解,自由基不仅会引发单体聚合;而且会夺取 PVDF 高分子链上的氢原子,在膜面形成大分子自由基,进而引发单体的接枝共聚。利用反应体系压力的变化,可以改变 SCCO_2 对单体的溶解度以及单体在 PVDF 膜面的浓度,控制膜面的接枝反应。表 1 说明, SCCO_2 压力升高,密度增大,对单体的溶解力增强,膜面单体浓度下降,因而接枝度下降;此

外,反应体系中加入的单体越多,膜面吸附的单体量也越大,接枝度随之升高。引发剂用量增大,膜面形成的接枝点增多,膜面接枝度增大。

3 PVDF 接枝膜的表征

用 Bruker Vector 22 全反射红外光谱和 Perkin Elmer X-射线光电子能谱分别测定接枝前后膜正、反表面的 ATR-FTIR 和 XPS,其中红外光内反射角为 45° , XPS 使用单色的 $\text{AlK}\alpha$ (X-射线源,光电子发射角为 45°)。图 2 的 ATR-FTIR 显示,接枝膜表面有马来酸酐 (1850 cm^{-1} , 1780 cm^{-1}) 和苯乙烯 (1633 cm^{-1} , 1080 cm^{-1}) 单元的特征吸收峰,而 PVDF 基膜则没有这些特征吸收峰。图 2 中,接枝膜正、反面红外光谱的特征吸收峰强度的变化则表示接枝发生在 PVDF 膜的正面,而且通过膜孔深入到了反面,并且存在接枝梯度。这一点可以结合实验方案,予以理解。由于 PVDF 底膜的周边被密封在玻璃管上,携带单体和引发剂的 SCCO_2 最

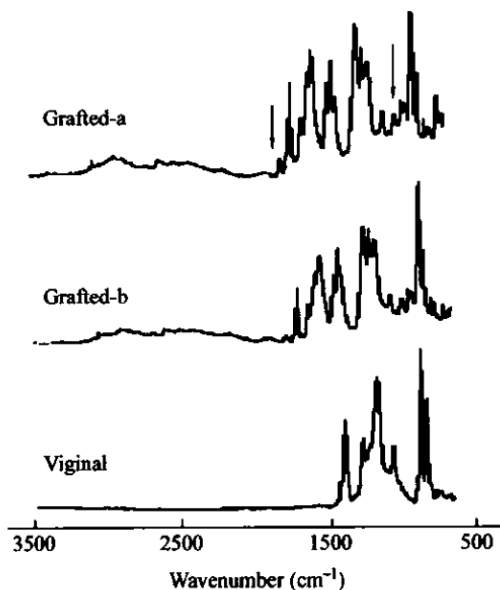


Fig. 2 ATR-FTIR spectra of the top (Grafted-a) and bottom (Grafted-b) surface of grafted membrane and virginal PVDF membrane

Table 1 The effects of reaction condition on grafting copolymerization on the surface of PVDF porous membrane

No.	Monomers (mol)	AIBN (%)	Pressure (MPa)	Conversion (%)	DG (%)
1	0.03	0.34	13.2	84.5	4.1
2	0.03	0.34	24.5	86.2	2.8
3	0.03	0.34	31.0	90.1	2.0
4	0.06	0.34	24.5	84.9	3.5
5	0.09	0.34	24.5	83.3	5.0
6	0.03	0.21	24.5	74.5	1.6

St:MAN = 1:1, temperature 65°C ; DG, degree of grafting

有可能通过膜孔扩散到底膜的反面,因此在膜孔内和膜的反面将有不同程度的接枝. PVDF 微孔膜的底膜以及接枝膜的正、反面的 XPS 也反映出了这一点(图 3).

从图 3 可以看出,在未接枝底膜的 XPS 谱图中只有碳和氟元素的化学位移,其结合能分别位于 286 eV 和 690 eV,而接枝膜则在 534 eV 处出现氧的化学位移,并且接枝膜正面的 O/F 比大于反面. 这说明接枝不仅发生在膜的正面,而且深入到其内部并到达反面.

用 Hitachi S-570 型扫描电镜观察接枝前后 PVDF 膜正面、反面和断面的形态. 图 4 表明,接枝前后膜的孔结构没有明显变化,只是孔径略有减小,特别是膜的正面孔径的减小尤为明显,这与红外光谱反映的信息是一致的. 比较接枝前后膜的断面图,可以发现接枝膜孔壁比较粗糙,这与孔内壁接枝有很大关系.

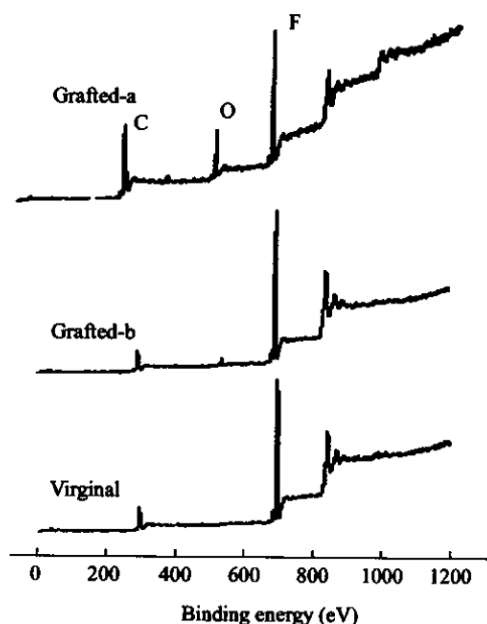


Fig. 3 XPS spectra of the top (Grafted-a) and bottom (Grafted-b) surface of grafted membrane and virginal PVDF membrane

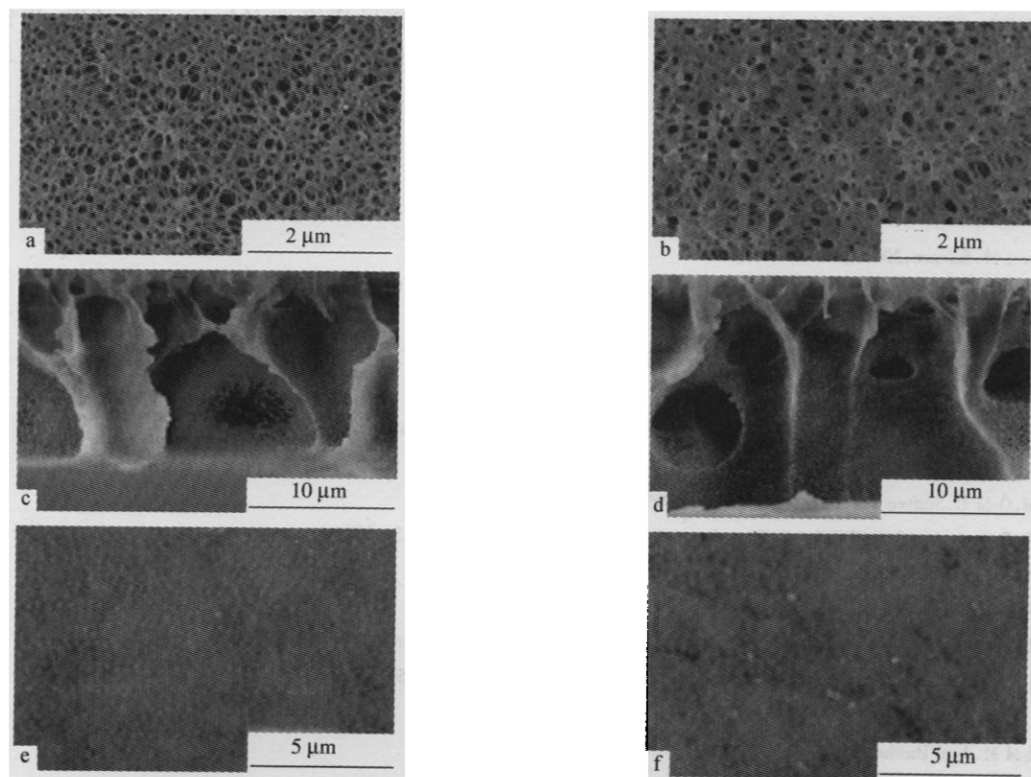


Fig. 4 SEM photographs of the top, cross section and bottom surfaces of grafted and virginal PVDF membrane
a, b) Top surface; c, d) Cross section; e, f) Bottom surface

4 PVDF 接枝膜的亲水性和抗污染性

用躺滴法在 OCA20 型接触角仪上测定接枝前后 PVDF 膜的纯水静态接触角. 表 2 表明, SMA 在 PVDF 微孔膜表面的接枝可以降低膜面的纯水

静态接触角,改善膜表面的亲水性. 而且随着接枝率的增大,接枝膜正面的接触角显著下降,反面接触角下降比较平缓,这也说明 SMA 在 PVDF 膜孔内的接枝是存在梯度的.

Table 2 The effects of the grafting degree on the water contact angle of the top and bottom surface of the membranes

Degree of grafting (%)	Contact angle(°)	
	Top surface	Bottom surface
0	95.3	92.8
3.5	66.2	86.5
5.0	58.1	82.1

通过测试接枝前后 PVDF 膜对 BSA 的吸附性能,考察接枝膜的抗污染性变化.用 pH = 8.0 的 PBS 缓冲溶液配制不同浓度的 BSA 溶液(0.5、0.7、1.0、1.5 和 2.0 mg/mL),分别向其中加入 20 cm² 的待测膜,在 30℃ 下恒温 24 h.待吸附平衡后,取出薄膜,在 280 nm 处用紫外分光光度计测定 BSA 溶液的浓度,计算单位膜面积吸附的 BSA 量^[14].

图 5 指出,接枝率提高,接枝膜对 BSA 的吸附减少,特别是在高 BSA 浓度时,吸附量减少更为明显.这说明 SMA 的接枝可以明显改善 PVDF 微孔膜的抗蛋白污染性.

利用超临界二氧化碳极低的表面张力和粘度,及其优良的聚合物溶胀力和单体的溶解力,可以有效地在多孔分离膜的表面及内孔进行接枝改

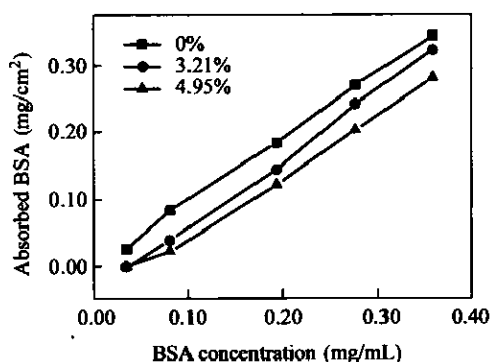


Fig. 5 The effects of the grafting degree on the protein adsorption of the PVDF membranes

性.对于高能辐射和传统的化学改性,由于较大的扩散阻力很难实现膜孔内的接枝.这一点对于中空纤维膜的改性,特别是用于血液分离时,显得尤为重要. FTIR/ATR、XPS 和 SEM 的分析证明这一改性方法是可行有效的.利用 MAn/St 二元单体进行接枝共聚,不仅可提高马来酸酐的接枝率,而且会在膜面形成柔性 MAn/St 共聚链段,提供一个易于进一步生物功能化且具有一定生物相容性的表面.

REFERENCES

- DeSimone J M. *Science*, 2002, 297: 799 ~ 803
- Galia A, De Gregorio R, Spadaro G, Scialdone O, Filardo G. *Macromolecules*, 2004, 37(12): 4580 ~ 4589
- Shaffer K A, DeSimone J M. *Trends in Polymer Science*, 1995, 3(5): 148 ~ 153
- He Tao (何涛), Hu Hongqi (胡红旗), Chen Mingcai (陈铭才), Lü Shehui (吕社辉), Liu Hongbo (刘洪波). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, (2): 228 ~ 231
- Chapman B R, Gochanour C R, Paulaitis M E. *Macromolecules*, 1996, 29(17): 5635 ~ 5694
- Mansouri J, Burford R P. *Polymer*, 1997, 38(24): 6055 ~ 6069
- Müller M, Oehr C. *Surface and Coating Technology*, 1999, 116-119: 802 ~ 807
- Dargaville T R, George G A, Hill D J T, Whittaker A K. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 1355 ~ 1376
- Uyama Y, Kato K, Ikada Y. *Prog Polym Sci*, 2003, 22: 1 ~ 40
- Gupta B, Anjum N. *Advances in Polymer Science*, 2003, 162: 36 ~ 61
- Pompe T, Zschoche S, Herold N, Salchert K, Couzy M F, Sperling C, Werner C. *Biomacromolecules*, 2003, 4(4): 1072 ~ 1079
- Donati I, Gamini A, Vetere A, Campa C, Paoletti S. *Biomacromolecules*, 2002, 3(4): 805 ~ 812
- Canelas D A, Betts D E, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1996, 29(8): 2818 ~ 2821
- Bradford M M. *Anal Biochem*, 1976, 72: 248 ~ 253

SURFACE MODIFICATION OF PVDF POROUS MEMBRANE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE FLUIDS

QIU Guangming, ZHU Baoku, WANG Xiaoqing, XU Youyi

(*Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Grafting of maleic anhydride/styrene onto PVDF porous membrane was performed in the presence of supercritical carbon dioxide (SCCO_2) as a solvent and swelling fluid. The copolymer of maleic anhydride and styrene (SMA) was grafted onto the out and inner surface of PVDF pores membrane by passing through the membrane pores, which was confirmed by ATR-FTIR and XPS measurements. The SEM photographs of the grafted membrane showed that the membrane structure was hardly changed, except for some jams of the out surface. It was found that the water contact angle of the out surface was reduced more than the inner surface. The membrane biocompatibility corresponding to protein adsorption was improved significantly with the grafting of SMA onto the surface of the PVDF membrane. The effects of SCCO_2 pressure and the comonomer and initiator concentrations were investigated.

Key words Supercritical carbon dioxide, PVDF porous membrane, Surface modification