

· 专论 ·

两亲性共聚物的分子设计与合成及其共混膜性能^{*}

朱利平 王建宇 朱宝库 徐又一^{**}

(浙江大学材料与化学工程学院 高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 从分子结构设计出发,采用自由基聚合、醚化、酯化、原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)等方法合成了一系列具有不同分子结构(包括接枝、嵌段、交替、超支化等)和链形态(包括直链、梳状、哑铃状、链球状等)的两亲性共聚物,并对这些聚合物进行了谱学表征和性能测试.将这些两亲性共聚物与聚合物膜材料(包括聚偏氟乙烯、聚氯乙烯、聚砜、聚醚砜、聚醚砜酮等)进行溶液共混,通过相转化法制备共混膜,在成膜热力学和动力学分析的基础上,对共混膜的结构和性能进行调控.研究发现,两亲性共聚物在成膜过程中自发地向膜表面迁移富集,并进行自组装,在膜表面形成两亲性共聚物包膜,显著改善了聚合物多孔膜的亲水性和抗污染性能.此外,两亲性共聚物中的功能基团还可赋予共混膜某些功能特性,如生物相容性、环境响应性(pH、温度敏感性)、酶活性等.

关键词 两亲性共聚物, 分子设计, 共混膜, 表面迁移

目前,大多数的膜技术依赖于聚合物膜,高分子科学的发展开发出众多性能优良的膜材料,为分离膜的研究和发展提供了良好的条件.尽管如此,单一的某种聚合物通常难以满足膜材料的多方面性能要求.常用的膜材料,如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氯乙烯(PVC)、聚砜类(PSF)等,具有原料易得、容易成膜等优点,然而这些聚合物表面能较低,具有较强的疏水性,致使水需要克服较高的阻力才能透过膜,限制了其在水相分离体系的应用.疏水性也使膜容易遭受膜污染,劣化了膜的分离性能.此时,对膜进行改性就显得尤为重要.关于聚合物膜改性的报道有很多,其方法可以分为化学改性和物理改性两大类.化学改性有表面处理(如臭氧处理)、辐照、接枝、界面聚合和交联等,这类方法通常需要引入繁琐的后处理步骤,且易对膜的分离和机械性能造成影响,不适宜大规模应用.物理改性方法主要包括表面涂覆和共混.表面涂覆通常是将表面活性剂(如F127)或小分子有机质,如乙醇、甘油等涂覆在膜表面和膜孔壁,这些改性剂在膜使用过程中容易流失,得不到持久的改性效果.而共混是一种最简单,也是最常用的膜改性方法.相对于其它方法,共混改性具有以下优点,改性与成膜同步进行,工艺简单,不需要繁琐的后处理步骤.改性剂能同时覆盖膜表面和

膜孔内壁,尤其是中空纤维膜内壁.不会引起膜结构的破坏.近年来,将两亲性共聚物与传统聚合物膜材料共混,制备亲水性分离膜的方法引起人们的重视.两亲性共聚物分子中同时含有疏水链和亲水链,疏水链使其与膜本体材料具有良好的相容性,而亲水链则使膜具有更高的亲水性和更强的抗污染能力.经亲水改性的共混超滤、微滤膜在废水处理、蛋白质过滤、血液透析、生物分离等领域有着广泛的应用.本研究组从分子结构出发,设计并合成了一系列分别适用于PVDF、PVC、PSF、聚醚砜(PES)、聚醚砜酮(PPEK)等膜材料共混改性的两亲性共聚物,研究了这些共聚物对膜结构和性能的影响.研究结果表明两亲性共聚物的亲水链在成膜过程中自发地向膜表面富集、自组装,从而通过这种共混改性的手段实现了膜的表面改性.两亲性共聚物中的功能性基团还赋予共混膜生物相容性、环境响应性(pH、温度敏感性)、酶活性等性能.本文简要阐述这些工作.

1 基于膜材料的两亲性接枝共聚物

对于聚合物共混膜,不同组分之间的相容性对膜的性能,尤其是力学性能影响很大.两亲性共聚物中同时含有亲水链和疏水链,在作为聚合物膜改性剂的两亲性共聚物的分子设计中,必须同时考虑两亲性共聚物的亲水性以及憎水分子链段

^{*} 2007-11-27 收稿,2008-01-10 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2003CB 615705)和国家自然科学基金(基金号 50673084)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: zpl-yyxu@zju.edu.cn

与膜材料之间的相容性.为了使所合成的两亲性共聚物与膜材料具有良好的相容性,本研究组设计并合成了一系列以基膜材料为疏水链的两亲性接枝共聚物,并将其应用于相应膜材料的共混改性.

刘富和王建宇等以商品化的 PVDF 树脂为大分子引发剂,通过原子转移自由基聚合(ATRP)方法合成了以 PVDF 为主链,以聚(甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯)或聚(甲基丙烯酸葡萄糖酯)为侧链的两亲性刷状共聚物 PVDF-*g*-P(PEGMA)和 PVDF-*g*-PMAGlc,采用 FT-IR、¹H-NMR、GPC、DSC

和 TGA 等手段对合成共聚物的结构和性能进行了表征,FT-IR 和 ¹H-NMR 分析结果证实了产物的分子结构.载糖共聚物 PVDF-*g*-PMAGlc 的合成路线如图 1 所示.将这些共聚物与 PVDF 共混,制备共混超滤膜,并考察了两亲性共聚物对 PVDF 膜的结构和性能的影响.研究结果表明两亲性共聚物的表面含量显著地高于其在膜本体中的含量,膜的亲水性和抗污染能力明显提高(见图 2).同时,表面富集的刷状 PEG 和载糖分子链也改善了膜的生物相容性^[1,2].

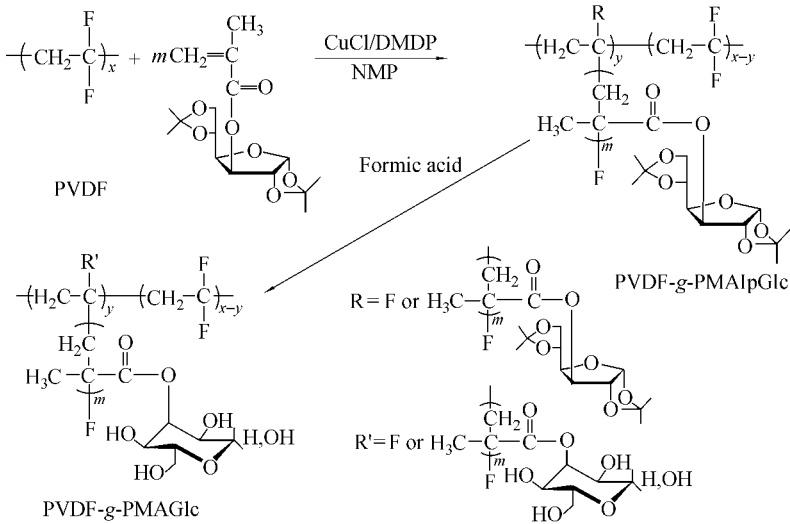


Fig. 1 The synthetic route of glucose-carrying amphiphilic graft copolymers^[1]

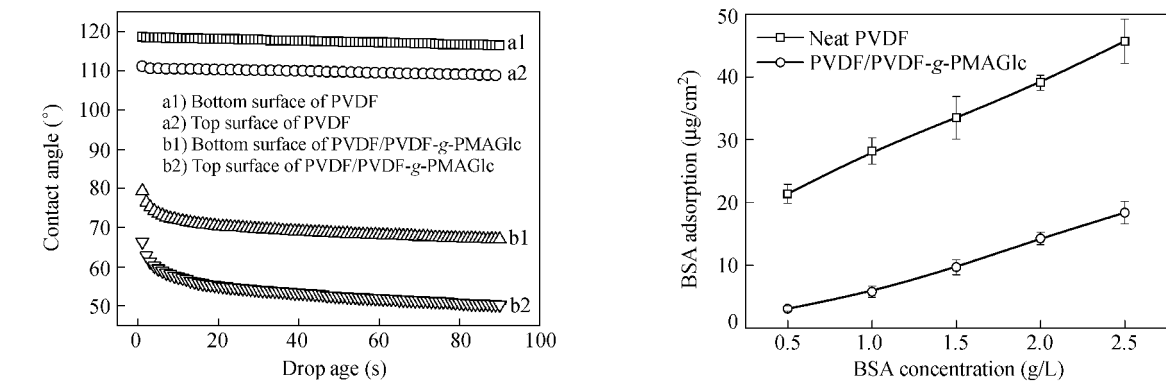


Fig. 2 Comparisons of water contact angle (left) and BSA adsorption (right) between the PVDF/PVDF-*g*-PMAGlc (4.7 wt%) blend membrane and the neat PVDF membrane

PPESK 是近年来发展的一种性能优良的膜材料.为了得到 PPESK 多孔膜的亲水改性添加剂,通过氯甲基化的 PPESK(CMPPEK)与聚乙二醇单甲醚(MPEG)醇盐之间的 Williamson 醚化反应合成了两亲性 PPESK-*g*-PEG 接枝共聚物,合成路线

见图 3.¹H-NMR 和 TGA 分析结果表明接枝共聚物中的 PEG 含量最高达到 37.2 wt%^[3,4].此外,还以 CMPPEK 为大分子引发剂,通过 ATRP 方法合成了两亲性 PPESK-*g*-P(PEGMA)刷状共聚物.将 PPESK-*g*-PEG 和 PPESK-*g*-P(PEGMA)用于 PPESK

膜的表面改性时,PEG 链在膜表面富集,构建了抵御膜污染的屏障,显著提高了 PPESK 膜的亲水性

和抗污染能力^[5].

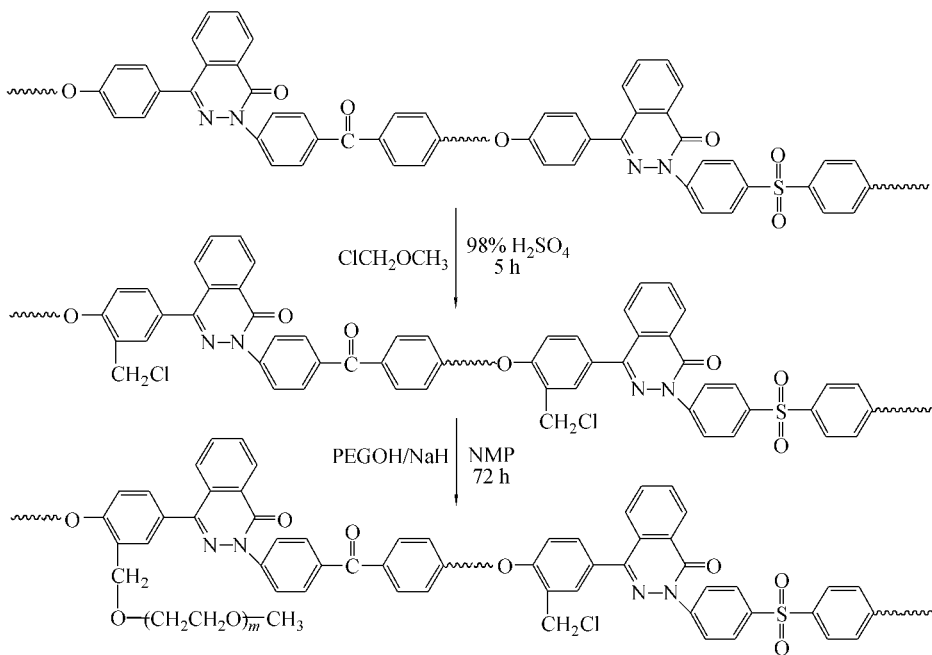


Fig. 3 Schematic diagram for the synthesis of PPESK-g-PEG graft copolymers^[5]

PVC 是一种具有高性价比的膜材料.刘富等采用低剂量电子束(20 kGy)辐照 PVC 树脂,产生的自由基引发丙烯酸(AA)在 PVC 树脂上接枝聚合,得到了两亲性 PVC-g-PAA 共聚物,合成机理示意图见图 4.所合成的 PVC-g-PAA 可以作为 PVC 膜的改性添加剂,也可直接用作成膜材料,制备 pH 敏感膜^[2,6].

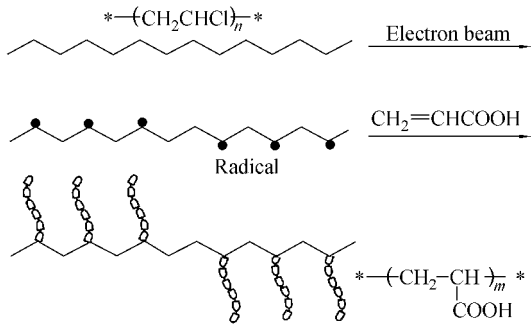


Fig. 4 Scheme of the mechanism of PVC grafted with AAc by the electron beam irradiation^[6]

2 两亲性嵌段共聚物

本研究组在两亲性嵌段共聚物的设计与合成,及其作为聚合物膜改性剂方面也做了较多的工作.考虑到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与 PVDF 具有良好的相容性,采用含 PMMA 链段的

两亲性嵌段共聚物作为 PVDF 膜的共混改性剂,将含 PSF 链段的两亲性嵌段共聚物作为 PSF 膜的共混改性添加剂.王建宇等通过 ATRP 方法合成了 PMMA-*b*-PEO 两嵌段共聚物、ABA 型“刷状-嵌段-刷状”三嵌段共聚物 P(PEGMA)-*b*-PSF-*b*-P(PEGMA)、PAAc-*b*-PSF-*b*-PAAc、PMAGlc-*b*-PSF-*b*-PMAGlc 和 PNiPAAm-*b*-PSF-*b*-PNiPAAm (PNiPAAm 为聚 *N*-异丙基丙烯酰胺).图 5 给出了 P(PEGMA)-*b*-PSF-*b*-P(PEGMA)的合成路线示意图.通过可逆加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)方法合成了 P(PEGMA)-*b*-PMMA-*b*-P(PEGMA)、PAA-*b*-PMMA-*b*-PAA 和 PNiPAAm-*b*-PMMA-*b*-PNiPAAm 等两亲性的哑铃状 ABA 型三嵌段共聚物,其中 P(PEGMA)-*b*-PMMA-*b*-P(PEGMA)的合成路线见图 6.实验结果表明,当作为膜改性剂时,这些两端为刷子状亲水链的嵌段共聚物比直链两亲性共聚物具有更好的改性效果.带电荷的刷状 PAA 链使共混膜具有 pH 敏感性,而 PNiPAAm 链使膜具有温度敏感性^[7,8].

针对现有的梳状两亲性共聚物合成困难、成本过高的问题,钱艳玲等合成了一种容易实现规模化生产的梳状两亲性共聚物(其化学结构见图 7a),其主链为疏水性的聚二甲基硅氧烷,侧链是亲水性的嵌段聚环氧丙烷-聚环氧乙烷共聚物,研

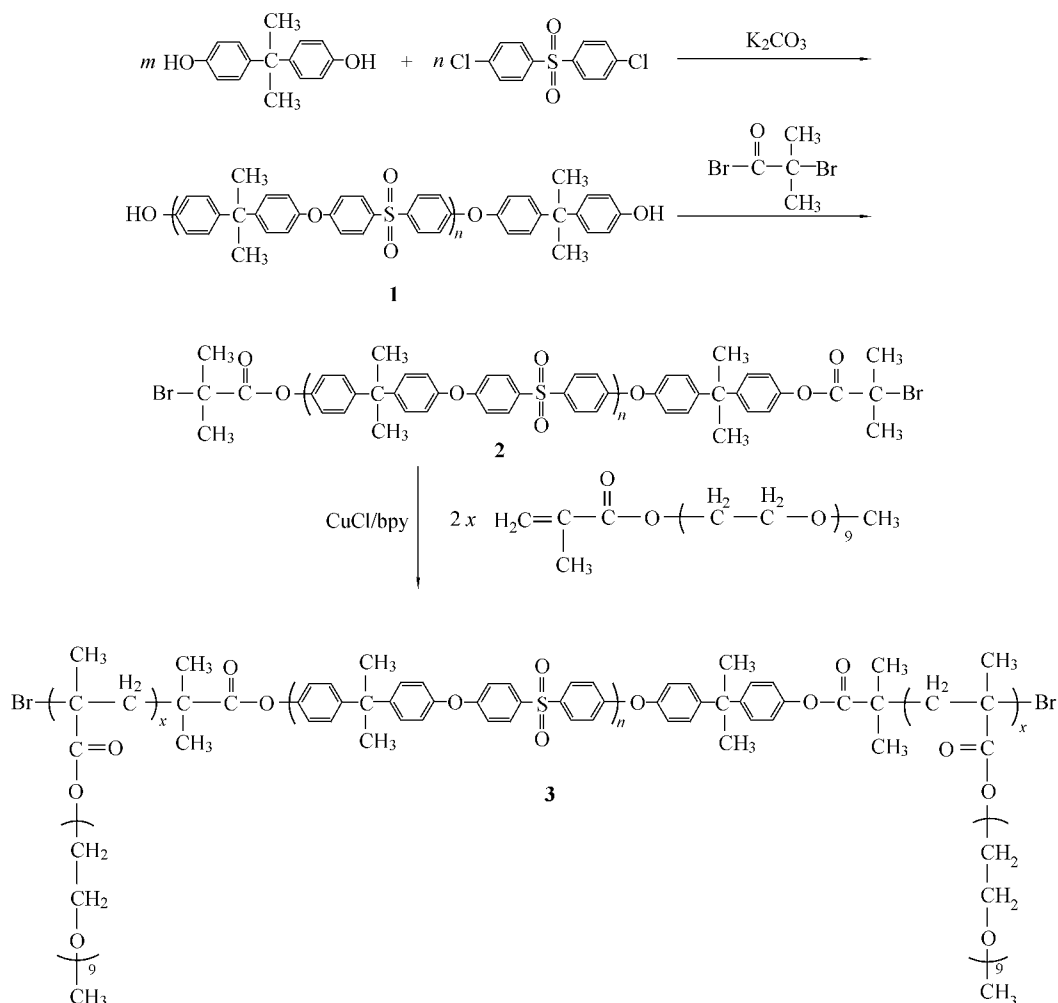


Fig. 5 Synthesis route of the amphoteric P(PEGMA)-*b*-PSF-*b*-P(PEGMA) triblock polymers by ATRP^[8]

究了该聚醚改性的硅氧烷(ACPS)对 PVDF 多孔膜的改性机理及共混膜的结构和性能.图 7(b)给出了不同 ACPS 含量的 PVDF/ACPS 共混膜的纯水通量和牛血清蛋白(BSA)截留率,可以看出 ACPS 的添加显著提升了 PVDF 膜的水通量,而溶质截留率得到了很好的保持.研究表明,这是由于亲水性聚环氧乙烷侧链在成膜过程中向膜-凝固浴界面伸展和迁移,而聚醚硅氧烷主链与 PVDF 分子的相互缠结,从而在膜表面层形成稳定的亲水性薄层^[9].

3 两亲性交替共聚物

由于苯乙烯(St)/马来酸酐(MAn)共聚物中含有反应性的酸酐基团,易于水解和进一步功能化,因此我们考虑采用高分子量的 St/MAn 共聚物作为 PVDF 等膜材料的共混改性剂.邱广明等以偶氮二异丁腈为引发剂,以超临界二氧化碳(SC CO₂)为反应介质,进行 St/MAn 的自由基共聚,实

验结果表明所得到的共聚物中 St/MAn 具有严格的交替结构,且分子量也远远高于传统的溶液和本体聚合所得到的结果,其重均分子量 $M_w > 10^6$ g/mol.在传统溶剂中合成的 St/MAn 共聚物还没发现具有环境响应性,而我们发现在 SC CO₂ 中合成的超高分子量 SMA 共聚物的低临界温度具有温度和 pH 敏感性(见图 8)^[10].SMA 作为 PVDF 和 PES 膜的改性添加剂时,可显著提高膜的亲水性,降低蛋白质在膜表面的吸附.我们进一步通过 SMA 中的反应性酸酐基团与聚乙二醇单甲醚(MPEG)之间的酯化反应合成了 SMA-*g*-PEG 接枝共聚物,这种两亲性接枝共聚物对 PES 膜的改性效果比 SMA 更佳^[11,12].

两亲性直链共聚物作为聚合物膜改性剂时的表面行为与梳状和刷状共聚物存在差别.梳状或刷状共聚物(如 ACPS)的分子结构中存在很多支链,它们与膜基材料分子链相互缠结(见图 9a),

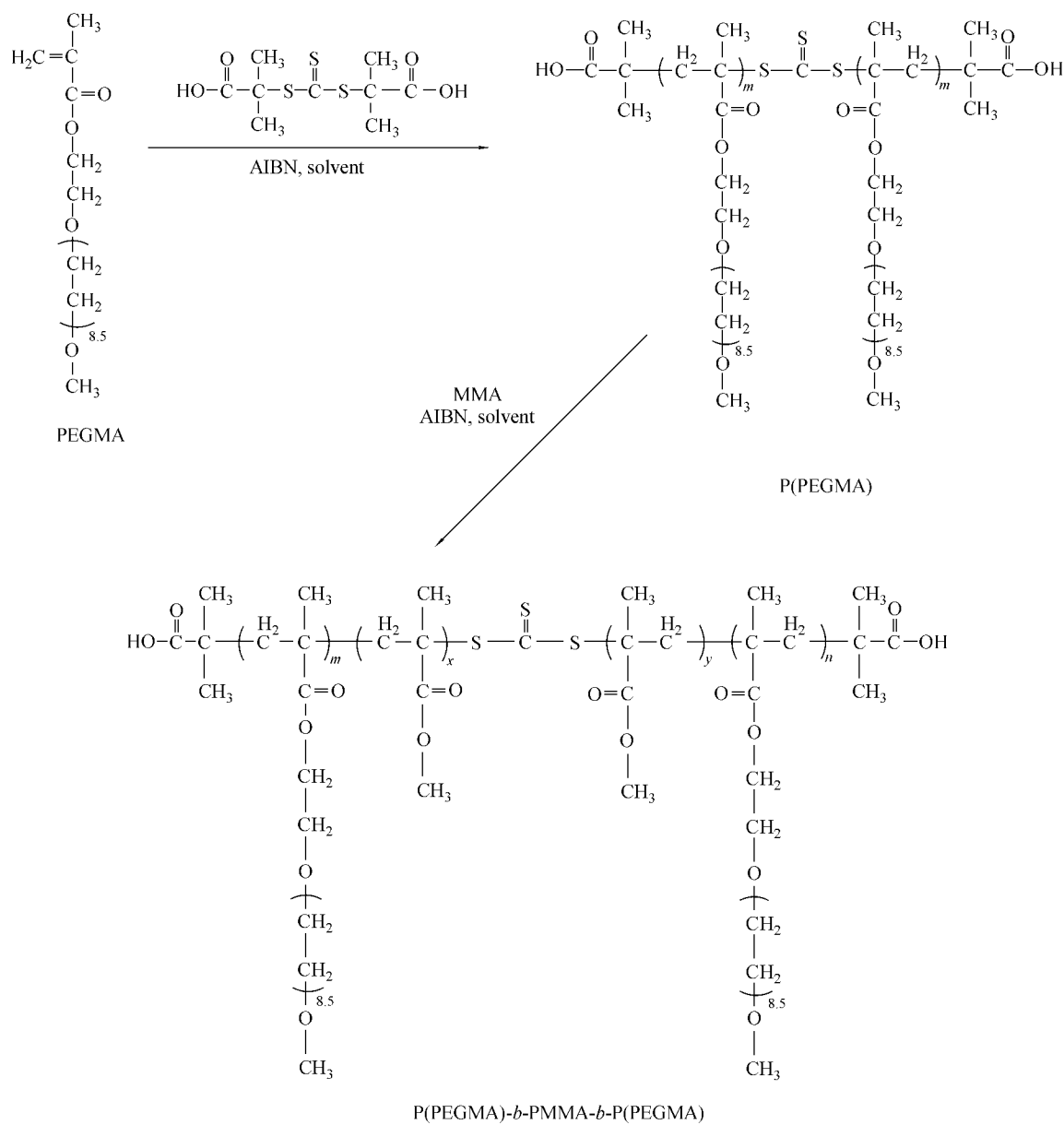


Fig. 6 Synthesis route of P(PEGMA)-*b*-PMMA-*b*-P(PEGMA) brush-like copolymers *via* RAFT

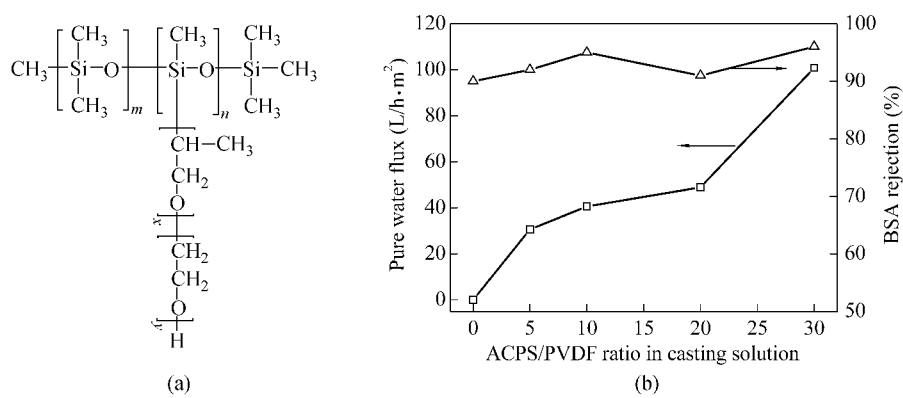


Fig. 7 Amphiphilic comb-like polysiloxane containing polyether side chains (ACPS, a) and its effects on pure water flux and BSA rejection ratio of PVDF/ACPS blend membranes (b)^[9]

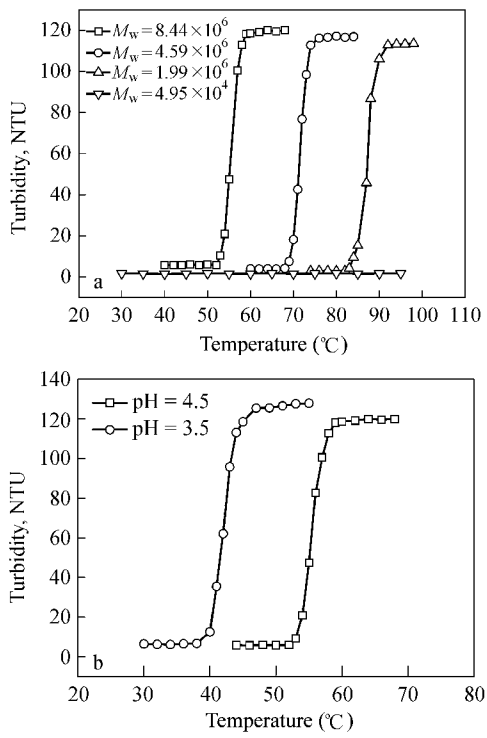


Fig. 8 Thermo-sensitive (a) and pH-sensitive (b) properties of SMA alternating copolymers^[10]

分子链在成膜过程中向膜表面伸展和迁移的动力学阻力较大,因此成膜动力学因素和后处理对膜的表面性能有很大影响.而对于直链的高分子量 SMA 共聚物,成膜过程中分子链在膜-浴界面能降低的推动力下向膜表面迁移,分子链末端伸出膜表面,热力学因素在这一过程中发挥更重要的作用(见图 9b).由于 SMA 共聚物具有高的分子量,

分子链很长,能穿插在膜本体中,与膜基材料分子相互缠结,因而不会溶解在凝固浴中而流失,改性效果同样持久而稳定^[12].

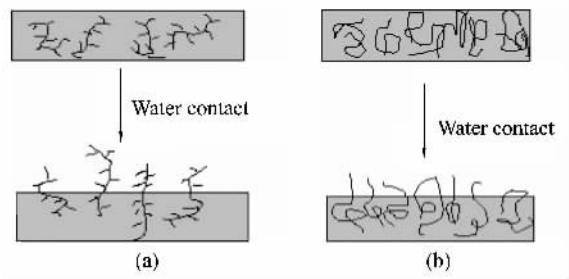


Fig. 9 Surface enrichment of amphiphilic comb-like (a) and linear (b) polymer additives^[12]

通过 SMA 中的反应性酸酐基团还可以在膜表面固定蛋白质、肝素、酶等生物分子.邱广明等将 β -半乳糖苷酶共价固载于 SMA 基 PVDF 微孔膜表面,制备出具有生物催化活性的功能性分离膜. β -半乳糖苷酶的固定化主要基于膜表面的酸酐基和酶分子的氨基之间的酰胺化反应,其反应过程示意图见图 10.固定化酶的催化动力学研究指出酶与膜的结合是不可逆的,是一种共价结合而非简单的吸附.固定化酶的米氏常数测定显示固定化酶很好地保持了自由酶的催化特性, β -半乳糖苷酶固载后仍然具有 80% 以上的相对活性,且温度和 pH 适应范围更广.酶膜在多次重复使用和酶活性的检测过程中未发现酶的流失,具有良好的操作稳定性和储存稳定性,显示出一定的应用前景^[13].

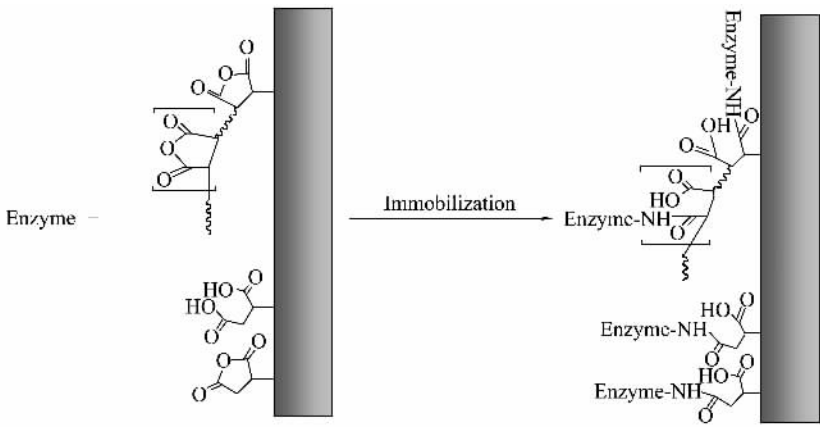


Fig. 10 Scheme for the immobilization of β -galactosidase on SMA-based PVDF membrane

4 两亲性超支化共聚物

超支化聚合物也是一种很有前景的膜改性添

加剂,通常的水溶性超支化聚合物易溶于水,在膜的使用过程中容易流失.为了解决这一问题,我们

设计并合成了具有疏水性核和亲水性臂的两亲性超支化共聚物,并将其用于 PVDF 膜的共混改性.赵永红等通过在超支化聚酯分子周围接枝聚乙二醇(PEG),合成了一种新型的链球型两亲性超支

化-星形聚合物(类似壳-核结构)——超支化聚酯接枝聚乙二醇单甲醚(HPE-*g*-MPEG),其合成路线见图 11.¹H-NMR 分析结果证实了这种聚合的分子结构.

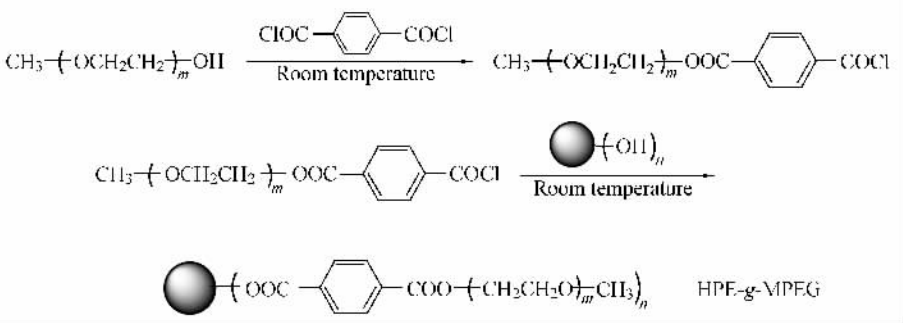


Fig. 11 Synthesis route of amphiphilic hyperbranched-star polymer^[14]

将合成的两亲性超支化-星形共聚物 HPE-*g*-MPEG 与 PVDF 共混,通过相转化法制备共混膜.实验结果表明两亲性超支化共聚物的亲水性支臂经过分子构象的转变后能在膜表面富集,而疏水性的核将两亲性聚合物分子固定在膜表面,形成一种浮萍状的结构(见图 12).表面富集的亲水性链段使 PVDF 膜的亲水性明显增强,膜的抗污染能力得到显著提高.膜在热水中经过长时间的振荡清洗后,膜的水接触角基本保持不变,表明两亲性超支化-星形聚合物在膜本体中具有良好的稳定^[14].

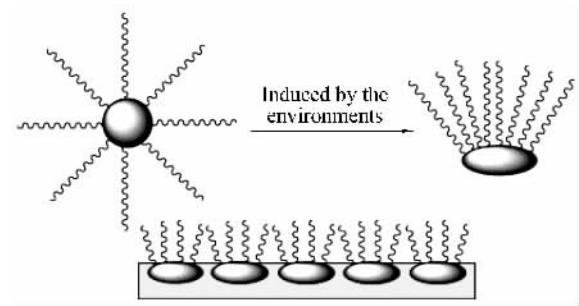


Fig. 12 Deformation of the HEP-*g*-MPEG molecule during immersion precipitation^[14]

赵永红等进一步研究了两亲性超支化共聚物 HPE-*g*-MPEG 中亲水性支臂的长度对 PVDF/HPE-*g*-MPEG 合金膜的结构与性能的影响.图 13(a)是不同 MPEG 臂长的 HPE-*g*-MPEG 对 PVDF 膜的水接触角曲线的影响,从图中可以看出,亲水臂越长,水接触角越小,下降速率更快,这表明长的亲水臂对提高膜的亲水性更为有利.图 13(b)是不同 MPEG 臂长的 PVDF/HPE-*g*-MPEG 合金膜的牛

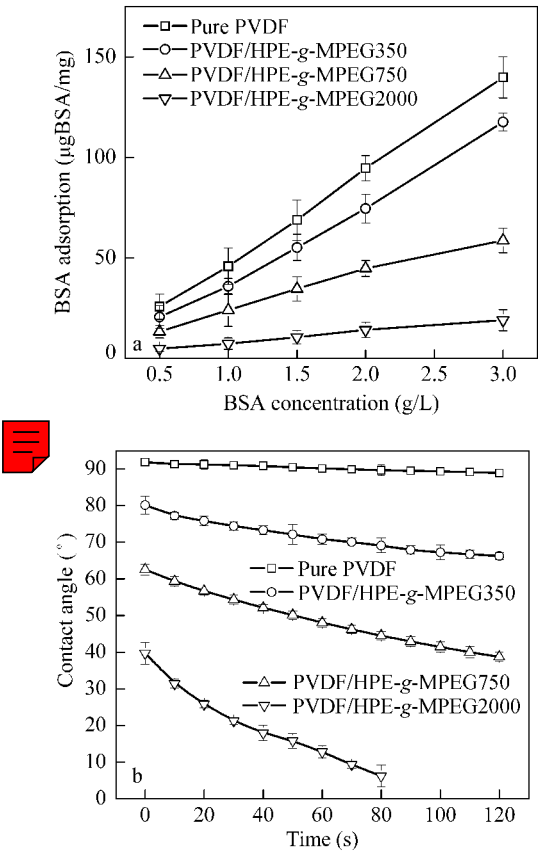


Fig. 13 Effects of the arm length of HPE-*g*-MPEG on the water contact angle (a) and the BSA adsorption (b) of PVDF/HPE-*g*-MPEG blend membranes^[16]

血清蛋白(BSA)吸附量,从图中可以看出,具有更长的 MPEG 亲水臂的 PVDF/HPE-*g*-MPEG2000 膜的蛋白质吸附量下降更为显著.这些结果表明,增加两亲性超支化共聚物的亲水臂长是增强其对 PVDF 膜改性效果的重要手段^[15,16].

综上所述,本研究组在聚合物膜改性剂的两亲性共聚物的分子设计、合成及与性能方面进行了许多的研究工作,提出了“通过共混改性的手段实现对聚物膜的表面改性”这一理念,为解决传统的表面改性方法(如表面接枝、辐照处理等)中存在的过程复杂、改性不均匀、损害膜性能等问题提出了新的思路.本研究组在热力学和动力学分析的

基础上,研究了聚合物共混膜制备过程中膜结构控制的手段和方法,这些基础研究工作对实现聚合物多孔膜的结构和性能可控制备具有重要意义.我们在应用两亲性共聚物实现聚合物膜的功能化(如生物相容性、生物催化、环境响应性等)方面进行了一些探索性的工作,这是我们下一步的主要研究方向.

REFERENCES

1 Wang J Y,Zhang F,Qian Y L,Zhu B K,Xu Y Y. Polymer Preprints,2007,48(2) 148 ~ 149

2 Liu Fu(刘富). Study on the Hydrophilic Modification of PVDF and PVC Membranes(PVDF、PVC 微孔膜亲水化改性的研究). Doctroal Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文),2007

3 Zhu Liping(朱利平),Zhu Baoku(朱宝库),Feng Yongxiang(冯勇祥),Xu Youyi(徐又一). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(3) 301 ~ 304

4 Zhu L P,Du C H,Xu L,Feng Y X,Zhu B K,Xu Y Y. Eurp Polym J,2007,43 1383 ~ 1393

5 Zhu L P,Xu L,Zhu B K,Feng Y X,Xu Y Y. J Membr Sci,2007,294 196 ~ 206

6 Liu F,Zhu B K,Xu Y Y. J Appl Polym Sci,2007,105 291 ~ 296

7 Xu Y Y,Wang J Y,Qian Y L,Zhang F,Zhu B K. Polymer Preprints,2007,48(2) 356 ~ 357

8 Wang J Y,Qian Y L,Zhang F,Zhu B K,Xu Y Y. Chin Sci Bull,2008,53(9) 1343 ~ 1351

9 Qian Yanling(钱艳玲),Wang Jianhua(王建华),Zhu Baoku(朱宝库),Zhang Mei(张梅),Du Chunhui(杜春慧),Xu Youyi(徐又一). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(12) 1168 ~ 1175

10 Qiu G M,Zhu B K,Xu Y Y,Geckeler K E. Macromolecules,2006,39 3231 ~ 3237

11 Zhu L P,Zhu B K,Xu L,Xu Y Y. Colloids & Surf B Biointerf,2007,57 189 ~ 197

12 Zhu L P(朱利平). Structure-Controllable Fabrication and Surface Modification of PES and PPESK Porous Membranes(聚醚砜、聚醚砜酮多孔膜的结构可控制备及其表面改性). Doctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文),2007

13 Qiu Guangming(邱广明),Zhu Baoku(朱宝库),Xu Youyi(徐又一). Study on Synthesis of Poly(styrene-co-maleic anhydride) and Their Functionalization for Membranes and Microspheres(苯乙烯和马来酸酐共聚物的合成、及其功能化膜与微球的研究). Doctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文),2006

14 Zhao Y H,Zhu B K,Kong L,Xu Y Y. Langmuir,2007,23 5779 ~ 5786

15 Zhao Y H,Zhu B K,Ma X T,Xu Y Y. J Membr Sci,2007,290 222 ~ 229

16 Zhao Y H,Qian Y L,Pang D X,Zhu B K,Xu Y Y. J Membr Sci,2007,304 138 ~ 147

MOLECULAR DESIGN AND SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC COPOLYMERS,
AND THE PERFORMANCES OF THEIR BLEND MEMBRANES

ZHU Liping, WANG Jianyu, ZHU Baoku, XU Youyi
(Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Based on molecular design, a series of amphiphilic copolymers with different molecular structures and morphologies were synthesized via various methods such as free radical polymerization, etherification, esterification, atomic transfer radical polymerization (ATRP) and reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, etc. The synthesis process, reaction conditions, and mechanisms were studied in detail. The structures of the resultant copolymers (including graft, block, alternate and super-branched etc.) were characterized by spectroscopy, and their properties were examined. These amphiphilic copolymers have various morphologies, such as linear, comb-like, dumbbell-like, and chain-sphere-like etc. On basis of the structure characters of the amphiphilic copolymers and polymer membrane materials, the synthesized copolymers were selected and used as additives to prepare blend membranes. The effects of amphiphilic copolymers on membrane structure and properties were investigated detailedly. The hydrophobic chains in amphiphilic copolymers are generally miscible with special membrane materials, while hydrophilic chains provide the blend membranes with enhanced hydrophilicity and fouling resistance. The studied membrane materials in this work include poly(vinylidene fluoride) (PVDF), polyvinyl chloride (PVC), polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) etc. The structures and properties of the blend membranes were controlled via tuning the thermodynamics and kinetics of membrane-forming systems. It was found that, during the course of membrane formation, amphiphilic copolymer additives accumulated spontaneously and self-organized on membrane surface. The coatings of amphiphilic copolymers on membrane surface promoted notably the hydrophilicity and anti-fouling ability of porous polymeric membranes. Based on these results, a new methodology for membrane modification that “surface modification is achieved by simple blending” was put forward. In addition, the functional groups in amphiphilic copolymers could endow the blend membranes with some special functions, such as biocompatibility, environmental responsivity, enzyme immobilization, etc.

Keywords Amphiphilic copolymers, Molecular design, Blend membranes, Surface segregation