

PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm 的合成及其 共混膜的环境响应性研究*

王建宇^{1,2} 徐又一^{1**} 易 砖¹ 朱利平¹ 朱宝库¹

(¹浙江大学高分子科学研究所 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

(²中国石油化工集团公司北京化工研究院 北京 100013)

摘 要 以氯甲基化双酚 A 型聚砜(PSF-CH₂Cl)为大分子引发剂,通过原子转移自由基聚合法(ATRP)合成了以聚砜(PSF)为疏水主链、分别以聚丙烯酸(PAA)和聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm)为亲水侧链的两种梳状两亲性共聚物 PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm.利用¹H-NMR 和 GPC 对合成产物进行表征.然后,分别将 PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm 与 PSF 进行共混,通过浸没沉淀相转化法制备了共混膜.研究发现,引入 20 wt% 的两亲性共聚物后,PSF-*g*-PAA/PSF 共混膜的水通量在 pH = 2 ~ 6 区间发生明显的变化,即膜的水通量显示出典型的 pH 响应性,而 PSF-*g*-PNIPAAm/PSF 共混膜的纯水通量在 20 ~ 60 °C 温度区间显示出典型的温度响应性.

关键词 ATRP, PSF-*g*-PAA, PSF-*g*-PNIPAAm, 共混, 环境响应膜

近 20 年来,一类能够根据外界环境条件(pH 值、温度、离子强度、电场等)的变化而自动对自身的分离行为做出适当调整的“智能”聚合物膜引起了研究人员的极大兴趣和关注^[1-5].“智能”膜的环境响应性是由于聚合物膜中大分子链段的构象和聚集态变化具有可逆性,从而使得某种物质在膜中的渗透、扩散和传输可随环境刺激信号的变化而变化^[6].由于具有特殊的膜分离行为,环境响应膜在药物控制释放^[7,8]、生物制品分离与纯化^[9]、传感器^[10]等领域具有广泛的应用前景.迄今,已研究的制备环境响应膜的方法主要有表面涂敷、表面接枝和物理共混等.例如, Nykanen 等^[11]合成了 PS-PNIPAAm-PS 三嵌段共聚物并将其旋涂于聚丙烯腈(PAN)微滤膜表面,所制得涂敷 PAN 膜的膜分离行为具有温度响应性.表面接枝法是首先通过化学(自由基引发剂、臭氧等)或物理手段(紫外光、等离子体、高能辐照等)在聚合物膜表面生成反应活性中心,然后引发丙烯酸(AA)^[12]、4-乙烯基吡啶(4-VP)^[13]、2-乙烯基吡啶(2-VP)^[14]、苯乙烯磺酸(SSA)^[15]、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)^[16]等功能性单体在膜表面发生接枝反应,从而赋予聚合物膜以 pH 响应或温度响应等性质.接枝法虽可制备环境响应膜,但接枝链长

和接枝密度难以控制,功能性接枝层在膜表面的分布不够均匀,且改性往往对膜结构和机械强度造成一些不利影响.此外,接枝法处理步骤较多、设备复杂、不易实现规模化工业生产.物理共混法是将功能性聚合物与膜材料进行共混,然后通过相转化法制备共混膜,成膜过程中,功能性聚合物发生表面迁移而富集在膜表面,最终赋予共混膜以环境响应功能^[17].共混法不仅可以充分发挥组分聚合物各自优异性能的协调效应,还可利用聚合物之间的相容性差异来对膜结构进行调控,改善和控制膜性能.这种方法简单易行且行之有效,极具工业化生产潜力.

PSF 是一种综合性能优异、应用广泛的膜材料^[18-20],迄今,基于 PSF 的环境响应膜仍主要通过接枝法进行制备^[21],通过物理共混制备 PSF 环境响应膜则鲜见报道.在本研究中,通过 ATRP 法合成了 PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm 两种梳状两亲性共聚物.将 PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm 分别与 PSF 共混并通过浸没沉淀相转化法制备 PSF 共混膜.实验结果发现,在适当的条件下, PSF-*g*-PAA/PSF 共混膜具有 pH 响应性, PSF-*g*-PNIPAAm/PSF 共混膜具有温度响应性.

* 2008-12-15 收稿, 2009-02-11 修稿. 国家重大基础研究发展计划(973 计划, 项目号 009CB623402)资助; ** 通讯联系人, E-mail:

opl-yxxu@zju.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

丙烯酸叔丁酯(*t*BA, 99%)、NIPAAm(99%)、SnCl₄、多聚甲醛, 试剂级, 购自美国 Aldrich 化学试剂公司; PSF 树脂(P3500), 上海苏威先进聚合物公司提供; (CH₃)₃SiCl、CHCl₃、CH₃OH、CuBr、2, 2'-联二吡啶(bpy)、浓盐酸(HCl, 36%)、NMP 及 THF, 分析纯, PEG2000; 购自国药集团化学试剂公司。*t*BA 经减压蒸馏后使用, NIPAAm 使用前经 3 次重结晶纯化, CuBr 经酸洗、醇洗、干燥后使用。

1.2 PSF-CH₂Cl、PSF-*g*-PAA 及 PSF-*g*-PNIPAAm 的合成

PSF-CH₂Cl 的合成参照有关文献^[20]进行, 典型反应如下。向 3.0 L 圆底烧瓶中加入 1500 mL CHCl₃ 和 30 g PSF, 搅拌至 PSF 全溶。加入 20 g 多聚甲醛和 4.5 mL SnCl₄, 搅拌下缓慢滴加 90 mL (CH₃)₃SiCl。升温至 60℃ 反应 72 h, 冷至室温, 在 CH₃OH/H₂O 混合物(*V/V* = 1/1)中沉淀, 过滤后得到 PSF-CH₂Cl, 产物经纯化后于 50℃ 下真空干燥至恒重, 产率 98.1%。

PSF-*g*-PAA 的合成分两步进行。(1) 将一定量的 PSF-CH₂Cl 和 *t*BA 溶解于 NMP 中, 按比例向 PSF-CH₂Cl/*t*BA/NMP 溶液中加入 CuBr 和 bpy, 搅匀后通入高纯氩气, 通气 40 min 后将反应瓶密封并移入 80℃ 油浴, 反应 6 h 后将反应物冷至室温, 加 THF 进行稀释, 过 Al₂O₃ 柱除 Cu 后在 CH₃OH 中沉淀, 沉淀物经纯化后于 30℃ 下真空干燥 72 h, 得到 PSF-*g*-PtBA。(2) 将 PSF-*g*-PtBA 溶解于 NMP 中, 配成 ~10 wt% 的 PSF-*g*-PtBA 溶液, 加入少量浓盐酸后在 100℃ 下搅拌 48 h, 然后在 CH₃OH 中沉淀, 沉淀物经纯化后于 35℃ 下真空干燥至恒重, 得到 PSF-*g*-PAA, 产率 71.4%。

PSF-*g*-PNIPAAm 的合成方法和步骤与 PSF-*g*-PtBA 相似, 产率 87%。

1.3 聚合物的表征

聚合物的¹H-NMR 表征在 Avance DMX 500 MHz (Bruker Co., Germany) 核磁共振仪上进行, CDCl₃ 或 DMSO-*d*₆ 为溶剂, TMS 为内标; GPC 测量在 Waters 515 型凝胶渗透色谱仪 (Waters Co., USA) 上完成。

1.4 共混膜的制备、表征及性能考察

1.4.1 膜制备 按比例将 PSF-*g*-PAA 或 PSF-

g-PNIPAAm 与 PSF 共同溶解在 NMP 中, 加入一定量的 PEG2000(致孔剂), 得到铸膜液, 脱除气泡后将铸膜液均匀刮涂在洁净玻璃板上, 在空气中静置 35 s 后浸入凝胶浴(20℃, H₂O), 待铸膜液发生相转化成膜后取出薄膜并用去离子水反复漂洗, 贮存、备用。

1.4.2 膜表征 将膜样品在液氮中进行冷冻、脆断, 喷金处理后在 SIRION-100 型场发射扫描电镜(FEI Co., USA)下观察膜的断面形貌; 通过 Autopore IV 9500 型压汞仪(美国麦克科学仪器公司生产)对膜的平均孔径和孔径分布进行测量。膜的表面化学组成采用 XPS 进行分析, XPS 测量在 PHI 5000C ESCA 系统 (PHI Co., USA) 上完成, 以 C1s = 285 eV 为基准校正结合能。

1.4.3 膜性能考察 (1) 膜的亲水性以纯水接触角进行表征, 水接触角测量在 OCA 20 型接触角测量仪 (Dataphysics Instruments with GmbH, Germany) 上进行。测试条件: 温度(28 ± 1)℃, 相对湿度 70%, 每个样品测量 10 个不同位置的接触角, 取其平均值。(2) 不同 pH 值下水通量的测量是裁剪多张直径为 4.0 cm 的圆形膜片, 分别浸泡在不同 pH 值的水溶液中, 浸泡 24 h 后固定在过滤器中, 测量某一 pH 值的水通量时, 先在 0.1 MPa 下用该 pH 值的水溶液预压 30 min, 然后在相同压力下测量水通量, 水通量按 $J = V/(A \times \Delta t)$ 进行计算, 其中, *J* 为 0.1 MPa 下的水通量(L/m²·h), *V* 为 *t* 时间内透过膜的水总体积(L), *A* 为膜面积(m²), Δ*t* 为测量时间(h)。每个 pH 值条件下测量 3 次, 取平均值。(3) 不同温度下水通量测量的实验操作及通量计算方法与(2)相似, 不同的是采用恒温水浴系统对进水温度进行调控, 在不同的水温下测量纯水通量。

2 结果与讨论

2.1 PSF 的氯甲基化及 PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm 的合成

ATRP 的出现和发展, 为两亲性(功能性)共聚物的分子设计与合成提供了新的技术手段, 从分子设计出发, 通过 ATRP 反应, 可合成分子结构形态和性质各异的新型聚合物^[22]。然而, 通过 ATRP 合成含有 PSF 链段的两亲性(功能性)聚合物仍是高分子化学中具有挑战性的课题, 其原因是 PSF 的化学性质稳定, 分子链上没有可引发 ATRP 反应的卤族元素^[23]。为了能够通过 ATRP 合成含有

PSF 链段的两亲性(功能性)聚合物,必须向 PSF 分子链引入卤族元素. 本研究中,通过“Fridel-Craft”反应向 PSF 分子链上引入氯甲基($-\text{CH}_2\text{Cl}$)基团,然后以 $\text{PSF-CH}_2\text{Cl}$ 为大分子引发剂,通过 ATRP 合成了 $\text{PSF-}g\text{-PAA}$ 和 $\text{PSF-}g\text{-PNIPAAm}$. 图 1 是 PSF 和 $\text{PSF-CH}_2\text{Cl}$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(CDCl_3),PSF 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,化学位移为 $\delta = 1.69$ 的峰归属于双酚 A 单元上的 $-\text{CH}_3$, $\delta = 6.93 \sim 7.85$ 的峰

归属于 PSF 重复单元中的 Ar-H. 氯甲基化反应后,产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中出现了 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的信号峰($\delta = 4.55$ 处标记为 b 的峰)^[20],说明 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基团已接到 PSF 之上. 每个 PSF 结构单元中 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的含量(DS,取代度)可通过 $\delta = 4.55$ 处峰 b 和 7.88 处峰 i 两者的积分值之比计算得到,计算结果为 1.82.

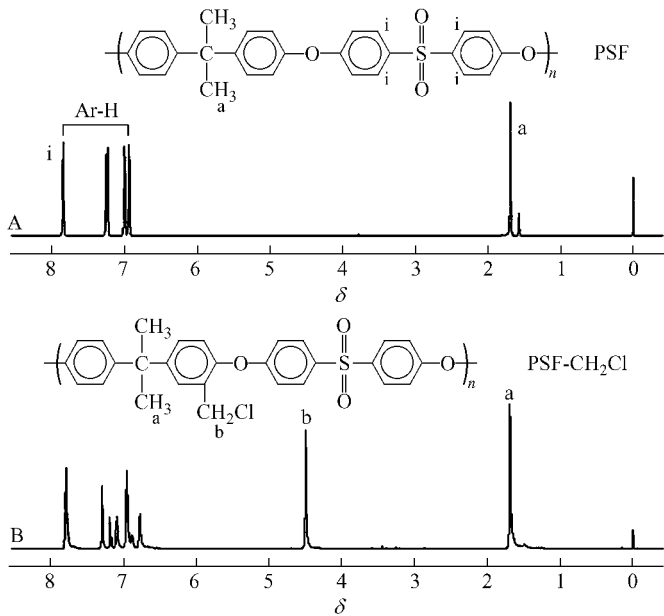


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra for PSF and $\text{PSF-CH}_2\text{Cl}$

$\text{PSF-}g\text{-PtBA}$ 和 $\text{PSF-}g\text{-PAA}$ 的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) 表征结果如图 2 所示. 从图中可见,通过 $\text{PSF-CH}_2\text{Cl}$ 大分子引发剂引发 $t\text{BA}$ 单体发生聚合反应之后,所得聚合产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中除了出现 $\text{PSF-CH}_2\text{Cl}$ 分子链上的各种特征核磁峰($\delta = 1.65$, 2CH_3 ; $\delta = 4.68$, CH_2Cl ; $\delta = 6.90 \sim 7.90$, Ar-H)^[20] 以外,还出现了 $t\text{BA}$ 单元中 3 个 CH_3 的特征核磁峰(e , $\delta = 1.17 \sim 1.36$)^[17],这一结果说明聚合产物为 $\text{PSF-}g\text{-PtBA}$. 对 $\text{PSF-}g\text{-PtBA}$ 进行水解处理之后, $\delta = 1.17 \sim 1.36$ 处的 CH_3 峰全部消失,表明 $\text{PSF-}g\text{-PtBA}$ 上的叔丁基已被全部脱除,从而得到两亲性共聚物 $\text{PSF-}g\text{-PAA}$. 根据图 2 谱线(c)中 $\delta = 1.92$ 处 d 和 7.90 处 i 两者峰面积的积分值计算出 PAA 在 $\text{PSF-}g\text{-PAA}$ 中的摩尔分数为 0.538. $\text{PSF-}g\text{-PAA}$ 中 PAA 摩尔分数明显低于氯甲基取代度的原因可能是一 CH_2Cl 未完全反应.

$\text{PSF-}g\text{-PNIPAAm}$ 的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) 谱见图 3,对比图中谱线(A)和(B)可发现,利用 PSF-

CH_2Cl 引发 NIPAAm 进行聚合反应之后,所得聚合产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中除了出现 $\text{PSF-CH}_2\text{Cl}$ 分子中的特征核磁峰以外,还新增了 PNIPAAm 的特征核磁峰:c, $\delta = 1.02$, 2CH_3 ; d, $\delta = 4.02$, $-\text{CH}-$ (CH_3); e, $\delta = 2.16$, $-\text{CH}_2-$; f, $\delta = 1.89$, $-\text{CH}-$ (Cl)-等,表明所得到的聚合产物为 $\text{PSF-}g\text{-PNIPAAm}$. 根据图 3 谱线(B)中 $\delta = 4.02$ 处 d 和 7.90 处 i 两者峰面积的积分值计算出 PNIPAAm 在 $\text{PSF-}g\text{-PNIPAAm}$ 中的摩尔分数为 0.896.

由 GPC 所测量的 PSF 原料和各种合成产物的分子量及分子量分布列于表 1. 从表中可见,氯甲基化之后,PSF 的分子量略有降低,分子量分布略微变宽,这可能是由于氯甲基化反应使 PSF 发生了轻度降解. 进行聚合反应之后, $\text{PSF-}g\text{-PAA}$ 和 $\text{PSF-}g\text{-PNIPAAm}$ 的分子量比 $\text{PSF-CH}_2\text{Cl}$ 的分子量有所提高. 另外,与 $\text{PSF-CH}_2\text{Cl}$ 的分子量分布相比, $\text{PSF-}g\text{-PAA}$ 和 $\text{PSF-}g\text{-PNIPAAm}$ 的分子量分布没有出现变宽的趋势,这可归功于 ATRP 反应的

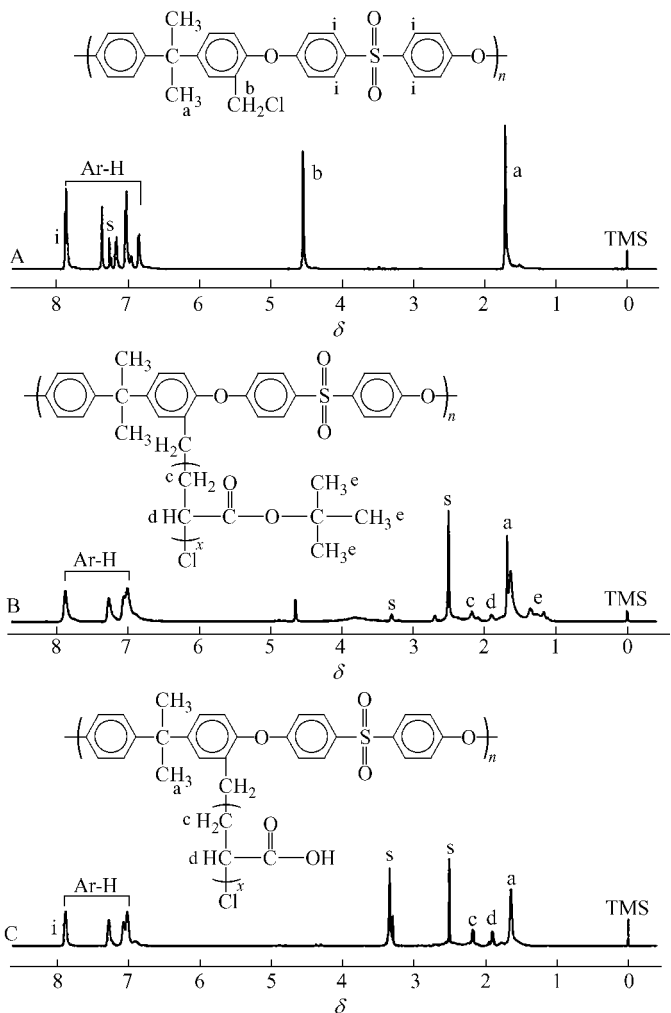


Fig. 2 ¹H-NMR spectra for (A) PSF-CH₂Cl, (B) PSF-*g*-PtBA and (C) PSF-*g*-PAA

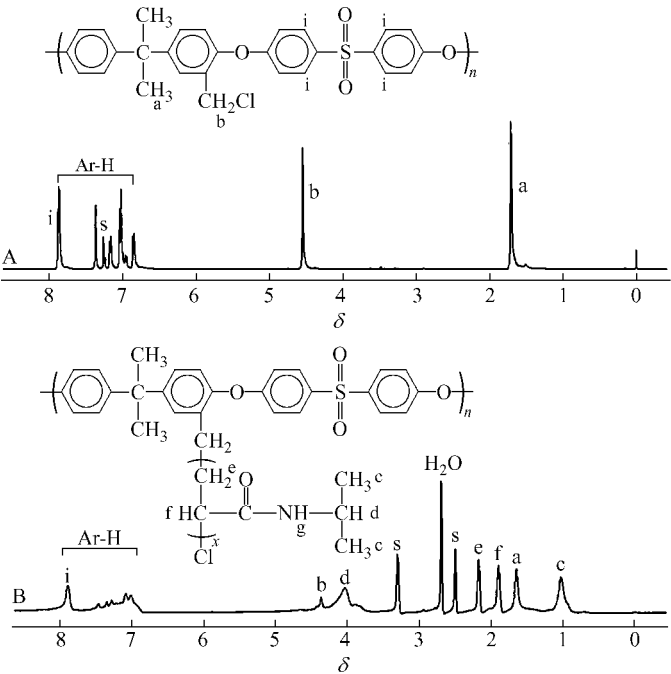


Fig. 3 ¹H-NMR spectra for (a) PSF-CH₂Cl and (b) PSF-*g*-PNIPAAm

“活性”可控性质.

Table 1 Molecular weights and polydispersity index (PDI) for PSF-CH₂Cl,PSF-*g*-PAA and PSF-*g*-PNIPAAm

Polymer	M_n^a	PDI ^a	M_n^d
PSF ^b	3.98×10^4	1.71	—
PSF-CH ₂ Cl ^b	3.82×10^4	2.16	—
PSF- <i>g</i> -PAA ^c	5.05×10^4	2.15	4.12×10^4
PSF- <i>g</i> -PNIPAAm ^c	5.58×10^4	2.10	4.58×10^4

^aDetermined by GPC, based on polystyrene (PS) standard; ^bTHF as effluent (30℃); ^cDMF containing 1% LiBr as effluent (50℃);

^dEstimated based on composition from ¹H-NMR using Eq. (1)

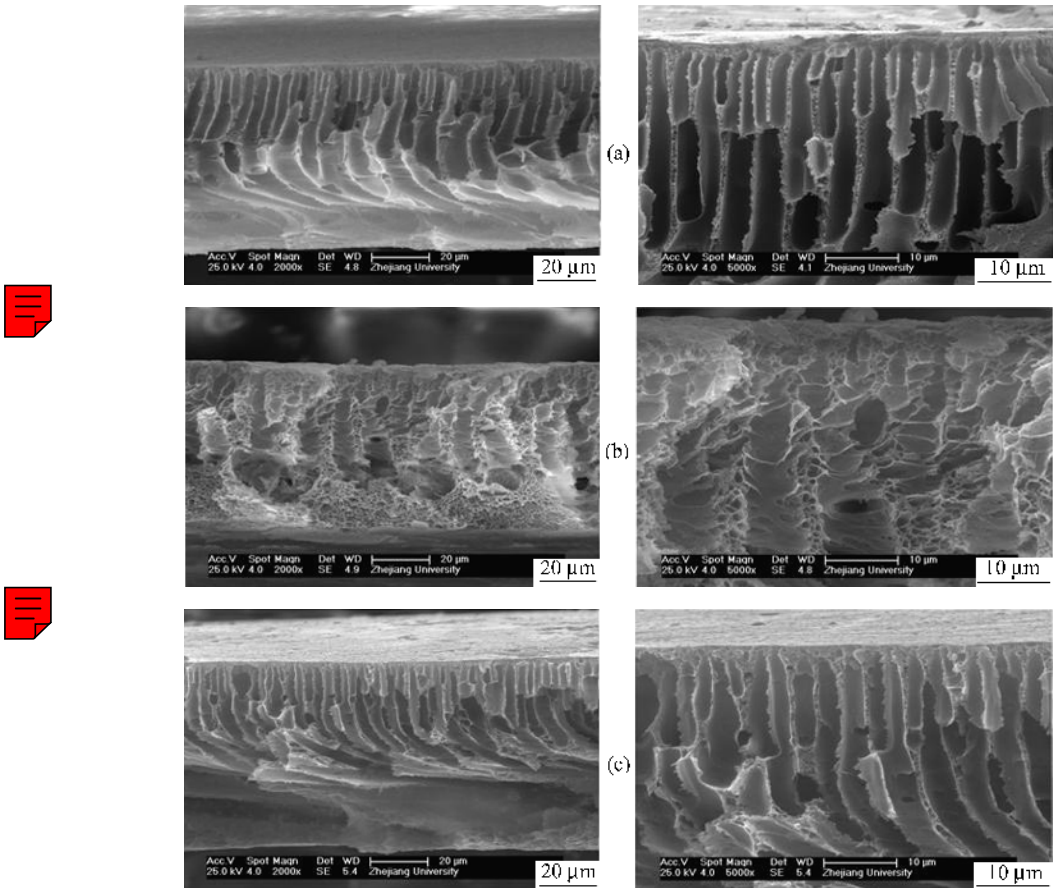
由于以 PS (线形分子) 为标样计算非线性聚合物的分子量会有一定的误差,因此进一步根据¹H-NMR 的表征结果和公式(1)对 PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm 的数均分子量进行计算,计算结果见表 1.

$$M_{n, \text{graft copolymer}} = M_{n, \text{PSF-CH}_2\text{Cl}} \left(1 + X \frac{M_0^{\text{monomer}}}{M_0^{\text{PSF-CH}_2\text{Cl}}} \right) \quad (1)$$
式(1)中, $M_{n, \text{graft copolymer}}$ 为接枝共聚物的数均分子量; $M_{n, \text{PSF-CH}_2\text{Cl}}$ 为 PSF-CH₂Cl 的数均分子量; X 为共聚物中 PAA 或 PNIPAAm 的摩尔分数; M_0^{monomer} 为 AA 或 NIPAAm 单体的分子量; $M_0^{\text{PSF-CH}_2\text{Cl}}$ 为 PSF-

CH₂Cl 重复单元的分子量.

2.2 共混膜的断面形貌和表面化学组成

制备共混膜时,两亲性共聚物与 PSF 的比例为 2:8,铸膜液中聚合物浓度为 18 wt%,PEG2000 含量为 5 wt%. 图 4 是共混膜的断面 FSEM 照片(左列,放大 2000 倍;右列,靠近分离皮层一侧放大 5000 倍),从图中可见,PSF 膜(图 4a)的断面呈经典的不对称相转化膜结构,膜整体由很薄的皮层和具有指状孔结构的支撑层组成.引入两亲性共聚物后,共混膜形貌发生了较明显的变化.对于 PSF-*g*-PAA/PSF 膜(图 4b),指状大孔明显萎缩,形成疏松海绵孔和部分指状孔交错混杂的膜结构,原因可能是由于 PSF-*g*-PAA 中的 PAA 链段具有很强的亲水性,PSF-*g*-PAA 的引入使铸膜液对水的亲和性增加,在成膜过程中发生延时分相,有利于溶剂(NMP)和凝胶浴(H₂O)之间的相互扩散和交换,抑制了指状大孔的形成,同时形成部分海绵孔.从 FSEM 照片看,PSF-*g*-PNIPAAm/PSF 膜(图 4c)的形貌与 PSF 膜相似,两者的区别有待通过孔隙率和平均孔径的测量结果来进行对比.



4 FSEM images of the cross sections of (a) a pure PSF membrane and membranes containing (b) 20 wt% PSF-*g*-PAA, (c) 20 wt% PSF-*g*-PNIPAAm

表 2 是膜的孔隙率和平均孔径测量结果,从表 2 可见,PSF 膜的孔隙率为 65.9%,平均孔径为 0.08 μm 。引入 PSF-*g*-PAA 或 PSF-*g*-PNIPAAm 之后,共混膜的孔隙率和平均孔径均有所提高,其变化原因和机理有待进一步深入研究。

Table 2 Porosities and average pore diameters of pure PSF membrane and blend PSF membranes

Membrane composition	PSF	20 wt % PSF- <i>g</i> -PAA/PSF	20 wt % PSF- <i>g</i> -PNIPAAm/PSF
Porosity (%)	65.9	77.9	76.6
Average pore diameter(μm)	0.08	0.16	0.19

图 5 是 PSF、PSF-*g*-PAA/PSF 及 PSF-*g*-PNIPAAm/

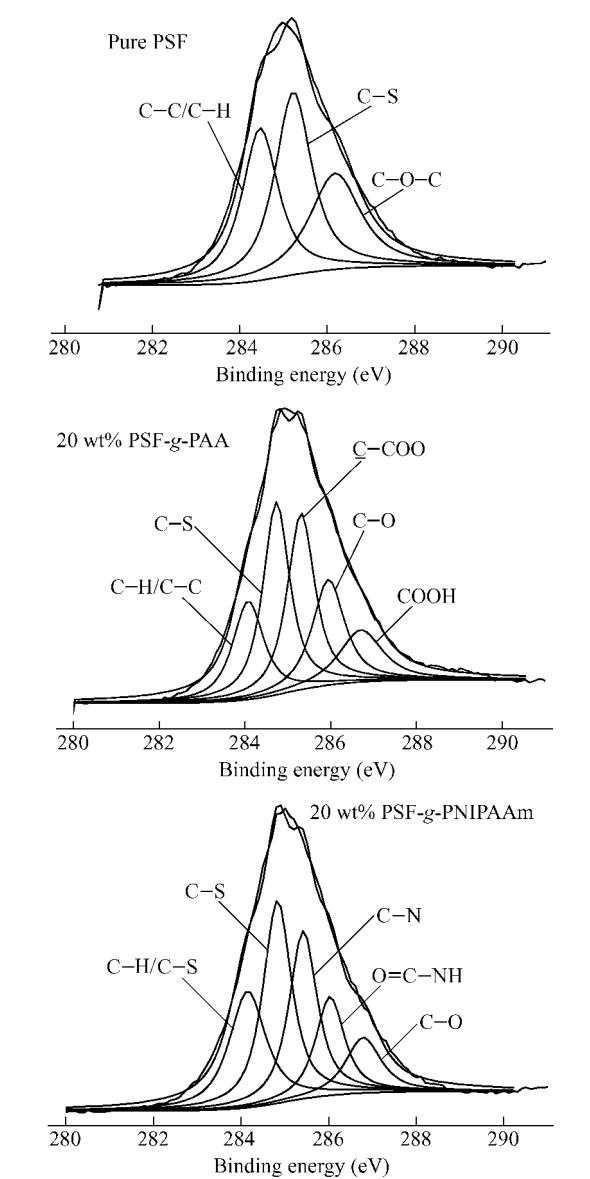


图 5 XPS C1s core-level spectra for a pure PSF membrane and PSF membranes containing various amounts of PSF-*g*-PAA or PSF-*g*-PNIPAAm

PSF 3 种膜的 XPS C1s 分峰处理结果,图 5 显示,PSF 膜的表面只有 3 种化学结合状态的 C,即化学结合能分别为 284.7、285.3 和 286.3 eV 的 C—C/C—H、C—S 和 C—O—C;对于 PSF-*g*-PAA/PSF 共混膜,其表面除了含有以上属于 PSF 的 3 种 C 以外,还出现了 COOH(287.1 eV)和 C—COO(285.7 eV) 2 种 C^[24],表明共混膜表面分布有 PSF-*g*-PAA 类似地,PSF-*g*-PNIPAAm/PSF 共混膜表面也出现了 PNIPAAm 链段中的特征化学结合 C,即 C—N(285.3 eV)和 O=C—NH(286.4 eV)^[25]。

2.3 共混膜的亲水性和环境响应性

图 6 是 PSF 及其共混膜的表面纯水接触角,图 6 指出,PSF 膜的初始接触角为 83°,120 s 后降为 76.8°,接触角随时间的变化很小,表明 PSF 膜的疏水性很强;引入 20 wt % PSF-*g*-PNIPAAm 后,共混膜的初始接触角为 55.4°,89 s 后接触角下降到 5.2°,90 s 时下降到 0°;对于含有 20 wt % PSF-*g*-PAA 的共混膜,其初始接触角仅为 38°,33 s 后下降到 3.8°,35 s 后接触角为 0°,即该膜可在 35 s 之内被 H₂O 完全浸润,具有良好的亲水性。共混膜表面亲水性变化为 PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm 在膜表面的富集提供了一定的证据。

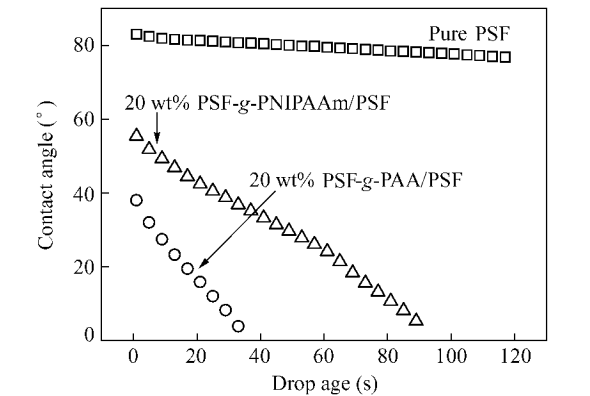


图 6 Water contact angles of the separation surfaces of a pure PSF membrane and membranes containing PSF-*g*-PAA or PSF-*g*-PNIPAAm as additives

图 7 是 pH 值对 PSF-*g*-PAA/PSF 共混膜水通量的影响,从图中可见,PSF 膜的水通量没有随着溶液 pH 值的变化而发生明显变化,在 pH 值 1~8 范围内,水通量基本稳定在 $(60 \pm 5) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;对于 20 wt % PSF-*g*-PAA/PSF 共混膜,其水通量随着 pH 值的逐渐升高而逐渐下降,在 pH 值 2~6 范围内,水通量的变化尤其明显,即共混膜对水通量的控制呈现明显的“开/关”效应。PSF-*g*-PAA/PSF 共

混膜水通量随 pH 值变化而变化的原因是由于分布在膜表面和膜孔表面的 PSF-*g*-PAA 中的 PAA 链段在不同 pH 值下发生构象变化而引起的. 在较低的 pH 值 (pH < 3) 下, PAA 链段呈螺旋状构象, 膜孔通畅, 因而水通量较高; 随着 pH 值的逐渐升高, PAA 的离解度逐渐升高, 在 COO⁻ 的静电排斥作用下, PAA 链段逐渐呈伸展的链构象, 对膜表面的孔和膜内部的孔通道形成空间位阻作用, 因而水通量较小. 从图 7 还发现, 当 pH 值从 8 逐渐下降到 1 时, 共混膜的水通量逐渐增加, 即膜的水通量随 pH 值的变化具有可逆性, 原因是 pH 值由低至高或由高至低变化时, PAA 链段的构象变化具有可逆性^[12].

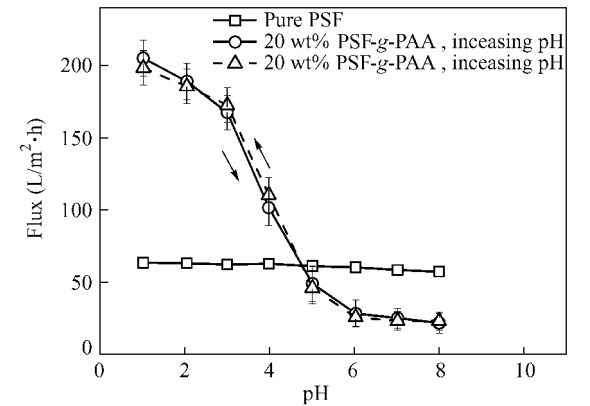


图 7 The pH-dependent water permeability through a pure PSF and a 20 wt% PSF-*g*-PAA/PSF blend membrane

图 8 是 PSF-*g*-PNIPAAm/PSF 共混膜水通量与温度的关系, 图 8 显示, 在 5 ~ 60℃ 范围内, PSF 膜的水通量随水温变化而变化的幅度不太明显; PSF-*g*-PNIPAAm/PSF 共混膜的水通量则随水温的升高而增加, 尤其在 30℃ 附近, 水通量变化十分明显, 膜对水通量的控制呈明显的“开/关”效应. 众所周知, PNIPAAm 是一种具有最低临界溶解温度 (LCST) 的温敏性聚合物, 在水溶液中其临界溶解温度约为 32℃. 当溶液温度低于 LCST 时, PNIPAAm 分子链被溶剂化而呈伸展链构象; 反

之, 当溶液温度高于 LCST 时, PNIPAAm 对水的亲和性降低, 其分子呈蜷缩链构象. 而且, PNIPAAm 分子链构象随温度的变化具有可逆性^[16]. 由于上述原因, 当水温低于 32℃ 时, PNIPAAm 分子链被溶剂化而充分伸展, 在膜孔中形成位阻效应, PSF-*g*-PNIPAAm/PSF 共混膜的水通量较低; 随着水温的升高, PNIPAAm 的分子链逐渐蜷缩, 膜孔逐渐变得畅通, 水通量上升. 此外, 从图 8 还发现, PSF-*g*-PNIPAAm/PSF 共混膜的水通量随温度的变化具有可逆性.

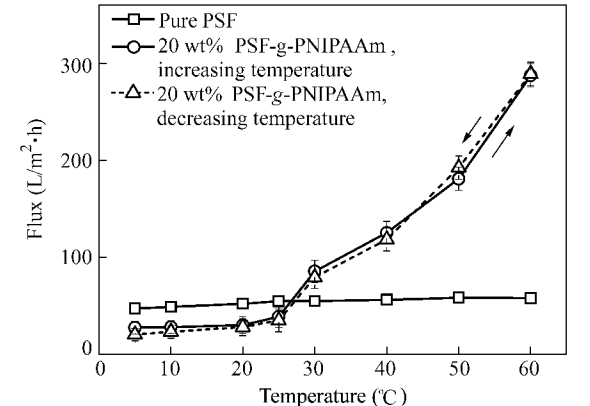


图 8 The temperature-dependent water permeability through a pure PSF and 20 wt% PSF-*g*-PNIPAAm/PSF blend membrane

3 结论

以 PSF-CH₂Cl 为大分子引发剂, CuBr/bpy 为催化体系, 在较温和的反应条件下通过 ATRP 法成功合成了以 PSF 为疏水主链的梳状两亲性共聚物 PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm. 与纯的 PSF 膜相比, PSF-*g*-PAA/PSF 和 PSF-*g*-PNIPAAm/PSF 共混膜的孔隙率、平均孔径及亲水性均得到显著提高. 与表面接枝等传统方法不同, 本研究通过将 PSF-*g*-PAA 和 PSF-*g*-PNIPAAm 与 PSF 进行共混的方法, 也制备出了具有环境刺激响应功能的 PSF 膜.

REFERENCES

- 1 Peng T, Cheng Y L. J Appl Polym Sci, 2000, 76 : 778 ~ 786
- 2 Mika A M, Childs R F. J Membr Sci, 1999, 152 : 129 ~ 140
- 3 Okahata Y, Noguchi H, Seki T. Macromolecules, 1987, 20 : 15 ~ 21
- 4 Okahata Y, Noguchi H, Seki T. Macromolecules, 1987, 19 : 493 ~ 494
- 5 Ishihara K, Muramoto N, Shinohara I. J Appl Polym Sci, 1984, 29 : 211 ~ 217
- 6 Yao Kangde (姚康德), Cheng Guoxiang (成国祥). Intelligent Materials (智能材料), Beijing (北京) : Industry Press (化学工业出版社), 2002. 129 ~ 145

- 7 Mario G, Soon H Y, Sun H C. *J Membr Sci*, 1999, 152: 241 ~ 249
- 8 Patricio R, Antonio A, Salvador M. *J Membr Sci*, 1999, 161: 143 ~ 155
- 9 Choi Y J, Yamaguchi T, Nakao S I. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 2491 ~ 2495
- 10 Iiyama S, Kuga H, Hayashi S. *Sens Actuators B*, 2003, 91(1): 191 ~ 194
- 11 Nykanen A, Nuopponen M, Laukkanen A, Hirvonen S P, Rytela M, Turunen O, Tenhu H, Mezzenga R, Ikkala O, Ruokolainen J. *Macromolecules*, 2007, 40(16): 5827 ~ 5834
- 12 Lei Ying, Peng Wang, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules*, 2002, 35: 673 ~ 679
- 13 Guangqun Zhai, Lei Ying, Kang E T, Neoh K G. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3508 ~ 3515
- 14 Guangqun Zhai, Kang E T, Neoh K G. *J Membr Sci*, 2003, 217: 243 ~ 259
- 15 Guangqun Zhai, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules*, 2004, 37: 7240 ~ 7249
- 16 Lei Ying, Kang E T, Neoh K G. *Langmuir*, 2002, 18: 6416 ~ 6423
- 17 Hester J F, Banerjee P, Won Y Y, Akthakul A, Acar M H, Mayes A M. *Macromolecules*, 2002, 35: 7652 ~ 7661
- 18 Kim I C, Lee K H. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 2562 ~ 2566
- 19 Tweddle T A, Kutowy O, Thayer W L, Sourirajan S. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1983, 22: 320 ~ 326
- 20 Park J Y, Acar M H, Akthakul A, Kuhlman W, Mayes A M. *Biomaterials*, 2006, 27: 856 ~ 865
- 21 Shim J K, Lee Y B, Lee Y M. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 75 ~ 82
- 22 Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- 23 Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 4241 ~ 4243
- 24 Wavhal S D, Fisher E R. *Desalination*, 2005, 172: 189 ~ 205
- 25 Alem H, Duwez A S, Lussis P, Lipnik P, Jonas A M, Champagne S D. *J Membr Sci*, 2008, 308: 75 ~ 86

SYNTHESIS OF PSF-*g*-PAA AND PSF-*g*-PNIPAAm AND THE ENVIRONMENTALLY RESPONSIVE PROPERTIES OF THEIR BLEND MEMBRANES

WANG Jianyu^{1,2}, XU Youyi¹, YI Zhuan¹, ZHU Liping¹, ZHU Baoku¹

⁽¹⁾ *Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Key Laboratory, Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Hangzhou 310027*

⁽²⁾ *SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013*

Abstract To prepare environmentally responsive (ER) copolymers which are suitable for fabrication of ER polysulfone (PSF) membranes, we designed and synthesized the PSF copolymers with poly(acrylic acid) (PAA) and poly(*N*-isopropylacrylamide (PNIPAAm) side chains, *i. e.* PSF-*g*-PAA and PSF-*g*-PNIPAAm, respectively. These two comb-like copolymers were synthesized *via* ATRP by using a chloromethylated polysulfone as macroinitiator. The molar fraction of PAA and PNIPAAm in the resultant copolymers estimated from ¹H-NMR is 0.538 and 0.896, respectively. In using as additives for PSF membranes prepared by the phase inversion process, the comb-like copolymers segregate to the membrane surfaces, delivering improved porosity, average pore diameters, hydrophilicity, and ER properties compared to pure PSF membranes. For instance, 20 wt% PSF-*g*-PAA/PSF and 20 wt% PSF-*g*-PNIPAAm/PSF blend membranes can be completely wet by water within 35 s and 90 s, respectively. The flux of the aqueous solution through the 20 wt% PSF-*g*-PAA/PSF membrane decreases with increasing the solution pH value from 1 to 6. The water permeation rate through the 20 wt% PSF-*g*-PNIPAAm/PSF membrane increases with increasing water temperature from 25 °C to 60 °C.

Keywords ATRP, PSF-*g*-PAA, PSF-*g*-PNIPAAm, Blend, Environmentally responsive membranes