

·研究简报·

PSF-*g*-P(PEGMA)的合成及其共混超滤膜的制备与性能研究*

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(ATRP)法合成了以聚砜(PSF)为疏水主链、聚(聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯)[P(PEGMA)]为亲水侧链的梳状两亲性共聚物 PSF-*g*-P(PEGMA)。FT-IR 和 ¹H-NMR 的表征结果证实了两亲性共聚物的生成。将 PSF-*g*-P(PEGMA)与 PSF 进行共混,通过浸没沉淀法制备了共混超滤膜。研究发现,引入 5 wt% 的 PSF-*g*-P(PEGMA),共混膜的孔隙率和平均孔径分别从 65.9% 和 0.08 μm 提高到 81.9% 和 0.18 μm;将共混膜于 90℃ 热水中浸泡 24 h 后,膜表面 O/S 从 14.63 提高到 17.16;共混膜的亲水性和抗牛血清蛋白(BSA)吸附性能显著提升。

关键词 PSF, ATRP, 梳状两亲性共聚物, 共混, 超滤膜

聚砜(PSF)是一种性能优良、应用广泛的膜材料^[1,2],但疏水的 PSF 膜通常面临渗透通量小和膜污染等问题,对 PSF 膜进行亲水化改性是提高其渗透通量和抗污染性能的有效途径^[3,4]。常见的改性方法有表面涂覆(吸附)^[5,6]、表面接枝^[7~9]、物理共混^[10~12]等。一种极具发展前景的改性方法是将两亲性共聚物与 PSF 共混,然后制备 PSF 膜。这样,两亲性共聚物在相转化成膜时发生表面迁移而富集在膜表面,共聚物的亲水链段均匀分布在膜表面(包括内表面和外表面),使膜的亲水性和抗污染性得到改善^[13~15]。这种改性方法的特点是膜制备与膜改性同步进行,改性后亲水层均匀分布在膜表面和膜孔表面,这是表面涂覆(吸附)和表面接枝难以做到的。

共混组分之间的相容性对高分子共混材料的性能具有重要影响^[16],目前,与 PSF 相容性良好的商品两亲性共聚物品种很少,文献报道的适用于共混改性 PSF 膜的少数几种聚合物(磺化聚砜^[12]、PEO/PSF 三嵌段和多嵌段共聚物^[14]、PSF-*g*-PEO^[17]等)也鲜见工业应用。因此,研究开发用于 PSF 膜改性的两亲性共聚物具有重要意义。

1 主要原料与试剂

PSF(P3500),购自苏威先进聚合物公司(上海);多聚甲醛、四氯化锡(SnCl₄)、聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA, $M_n = 475$),试剂级,购

自美国 Aldrich 公司;三甲基氯硅烷((CH₃)₃SiCl)、氯仿(CHCl₃)、甲醇(CH₃OH)、溴化亚铜(CuBr)、联二吡啶(bpy)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和四氢呋喃(THF),分析纯;牛血清蛋白(BSA, $M_w = 6.7 \times 10^4$),购自国药集团化学试剂公司;磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH = 7.4),北京索莱宝科技有限公司提供。

2 PSF-*g*-P(PEGMA)的合成及表征

PSF-*g*-P(PEGMA)的合成成分两步进行。(1)向反应瓶中加入 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,搅拌均匀后滴加 90 mL (CH₃)₃SiCl。加毕,升温至 60℃ 进行反应。反应 72 h,冷至室温,于 CH₃OH/H₂O 混合物(1/1, V/V)中沉淀,得到 PSF-CH₂Cl。(2)向反应瓶中加入 10 g PSF-CH₂Cl,100 mL NMP,搅拌至固体全溶后加入 20 mL PEGMA,0.1022 g CuBr、0.4 g bpy,搅匀,通高纯氩气 30 min 后升温至 90℃ 进行反应。反应 4.5 h,冷至室温,加 THF 稀释,过 Al₂O₃ 柱,于 CH₃OH/H₂O 混合物中沉淀,过滤、纯化、干燥后得到 PSF-*g*-P(PEGMA)。

聚合物的 FT-IR 分析在 Vector 22 型(Bruker Co., Germany)红外光谱仪上完成(涂膜法);¹H-NMR 分析在 Avance DMX 500 MHz(Bruker Co., Germany)核磁共振仪上进行,氘代氯仿(CDCl₃)或

* 2008-12-02 收稿,2009-01-31 修稿。国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2009CB623402)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

opl-yxyu@zju.edu.cn

氘代二甲亚砜(DMSO- d_6)为溶剂。

3 PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF 共混膜的制备、表征及性能测试

3.1 膜制备 按比例将 PSF-*g*-P(PEGMA) 和 PSF 溶解在 NMP 中,得到铸膜液,脱除气泡后均匀刮涂在洁净玻璃板上,于空气中静置 45 s 后浸入凝胶浴(H_2O),待聚合物溶液发生相转化成膜后将其从凝胶浴中取出,在去离子水中保存、备用。

3.2 膜表征 膜断面结构通过 FSEM (FEI Co., USA) 进行观察. 利用 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. 膜表面的化学组成通过 XPS 进行分析, XPS 分析在 PHI 5000C ESCA 系统 (PHI Co., USA) 上进行,以 $E(C1s) = 285 \text{ eV}$ 为基准进行结合能校正。

3.3 膜性能测试 水接触角通过 OCA 20 型接触角测量仪 (dataphysics instruments with GmbH, Germany) 测量. 测试条件为温度 $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$, 相对湿度 72%, 每个样品随机测量 10 个不同位置的接触角,取其平均值. BSA 静态等温吸附,裁剪 $4.0 \text{ cm} \times 4.0 \text{ cm}$ 的膜样品,用 PBS 缓冲溶液反复清洗后浸入 25.0 mL BSA 溶液(浓度 1.5 g/L)中,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴振荡 24 h. 利用 UV-1601 紫外分光光度计测量 BSA 溶液浓度,根据浸泡膜样品前后 BSA 的浓度变化,计算单位膜面积对 BSA 的吸附量. 每个样品测量 3 次,取其平均值。

4 PSF 的氯甲基化和 PSF-*g*-(PEGMA) 的 ^1H -NMR 及 IR 分析

图 1 是 PSF 和 PSF-*g*-P(PEGMA) 的 FT-IR 谱图,与 PSF 的谱图相比,PSF-*g*-P(PEGMA) 的谱图在 1727 cm^{-1} 处出现了 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (酯基) 振动吸收峰,而且, 1109 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团吸收峰的相对强度有所增强,表明 PEGMA 接枝到了 PSF 分子链之上,形成了 PSF-*g*-P(PEGMA)。

图 2 是 PSF 和 PSF- CH_2Cl 的 ^1H -NMR 谱图,对于 PSF,其 ^1H -NMR 谱图中化学位移为 $\delta = 1.69$ 的峰是双酚 A 单元上的 $-\text{CH}_3$, $\delta = 6.93 \sim 7.85$ 处的峰是 PSF 重复单元中的 $\text{Ar}-\text{H}$. 氯甲基化反应后,产物的 ^1H -NMR 谱图中出现了一 CH_2Cl 的信号峰 ($\delta = 4.55$ 处标记为 b 的峰)^[17],表明 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 已接到 PSF 分子链之上. 每个 PSF 结构单元中氯甲基的含量通过 $\delta = 4.55$ 处峰 b 和 $\delta = 7.88$ 处峰 i

两者的积分值之比计算得到,计算结果为 1.82。

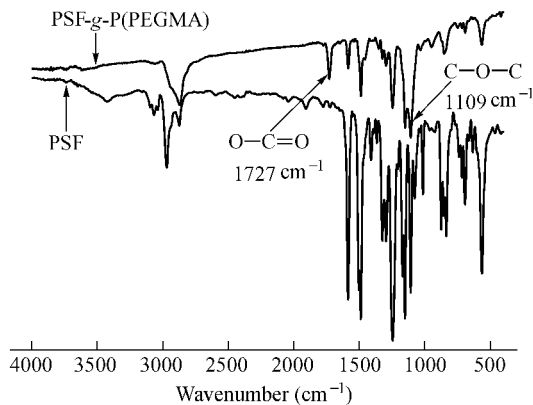


Fig. 1 FT-IR spectrum for PSF and PSF-*g*-P(PEGMA)

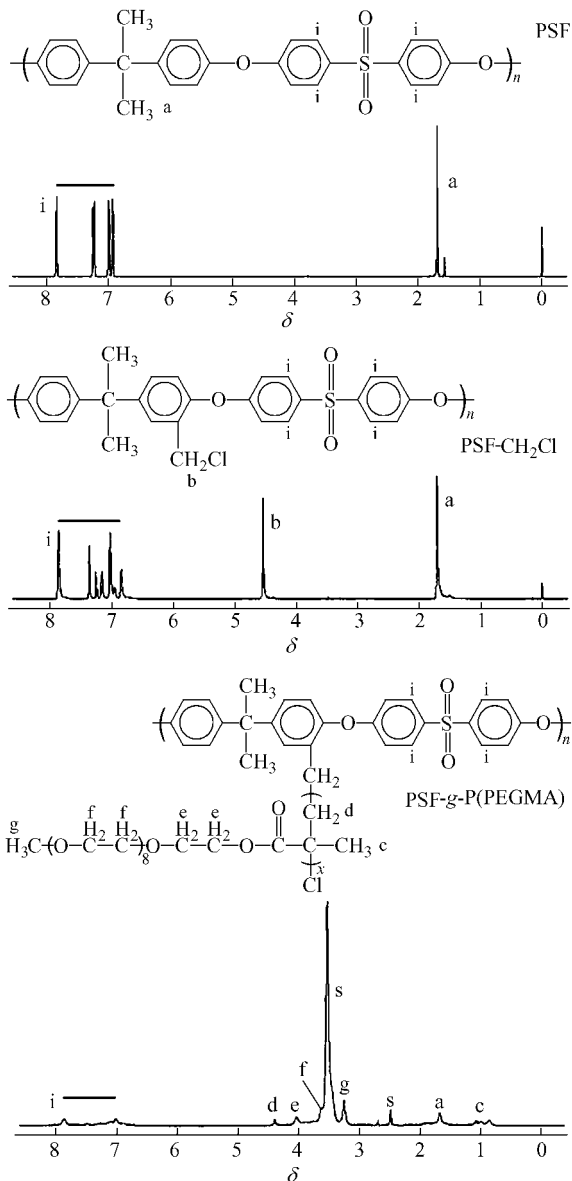


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum for PSF, PSF- CH_2Cl and PSF-*g*-P(PEGMA)

PSF-*g*-P(PEGMA)的¹H-NMR 谱见图 2,其中,标记为 s 的峰是 DMSO-*d*₆ 的信号峰;δ = 0.8 ~ 1.11 处的峰归属于 P(PEGMA)中的—CH₃ (c);δ = 3.28 处的峰归属于 P(PEGMA)中的—OCH₃ (g);δ = 3.75 处的峰归属于 P(PEGMA)中的—O—CH₂CH₂—O—(f);δ = 4.01 处的峰归属于 P(PEGMA)中的 COO—CH₂—(e)^[18],这些特征峰的出现,为 PSF-*g*-P(PEGMA)的生成提供了有力的证据.根据¹H-NMR 谱图中各特征峰峰面积的积分值之比,按照公式(1)计算出 PSF-*g*-P(PEGMA)中 P(PEGMA)的摩尔百分含量为 71.1%.

$$X_{\text{P(PEGMA)}} = \frac{I_e/2}{I_i/4 + I_e/2} \tag{1}$$

式中,*I*_e 和 *I*_i 分别为图 2 中标记为 e 和 i 的谱峰的积分值,系数 1/2 代表每个 PEGMA 单元中含有 2 个“e”H,1/4 代表每个 PSF 单元中有 4 个“i”H.

利用¹H-NMR 的分析结果对 PSF-*g*-P(PEGMA)的数均分子量进行计算(按公式 2 进行),计算结果为 6.33 × 10⁴.根据 PSF-*g*-P(PEGMA)的¹H-NMR 数均分子量和 PSF-CH₂Cl 的 GPC 数均分子量,计算出 PSF-*g*-P(PEGMA)中 P(PEGMA)的质量百分比为 39.6%.

$$M_{n,\text{PSF-}g\text{-P(PEGMA)}} = M_{n,\text{PSF-CH}_2\text{Cl}} \left(1 + X \frac{M_0^{\text{PEGMA}}}{M_0^{\text{PSF-CH}_2\text{Cl}}} \right) \tag{2}$$

式中,*M*_{*n*,PSF-*g*-P(PEGMA)} 为 PSF-*g*-P(PEGMA)的数均分子量;*M*_{*n*,PSF-CH₂Cl} 为 PSF-CH₂Cl 的数均分子量(GPC 实测值,3.98 × 10⁴);*X* 为 PSF-*g*-P(PEGMA)中 P(PEGMA)摩尔分数(其数值根据公式 1 计算为 0.711);*M*₀^{PEGMA} 为 PEGMA 单体的数均分子量;*M*₀^{PSF-CH₂Cl} 为 PSF-CH₂Cl 重复单元的分子量.

5 PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF 共混膜的结构和表面化学成分

配制铸膜液时,PSF 的浓度固定为 18 wt%,PSF-*g*-P(PEGMA)的含量分别为 0 wt% (F0)、5 wt% (F5)、10 wt% (F10)、15 wt% (F15)、20 wt% (F20).图 3 是膜 F0、F5、F10、F15 及 F20 的断面 FSEM 照片,从图中可见,无论是 PSF 膜(F0)还是 PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF 共混膜(F5 ~ F20),其断面都呈典型的不对称相转化膜的结构形态,膜的整体结构由很薄的皮层和多孔的指状亚层所构成.对比共混膜与 PSF 膜的 FSEM 照片发现,随着

PSF-*g*-P(PEGMA)添加量的增加,共混膜的指状孔从膜的分离皮层到下层之间的贯通性增加,其形状愈加规则,而且指状亚层的孔隙率逐渐变大.

膜的孔隙率和平均孔径测量结果列于表 1,如表所示,PSF 膜的孔隙率为 65.9%,平均孔径为 0.08 μm.添加少量 PSF-*g*-P(PEGMA) (约 5 wt%)后,膜(F5)的孔隙率和平均孔径分别提高到 81.9%和 0.18 μm.随着 PSF-*g*-P(PEGMA)添加量的增加,共混膜的孔隙率和平均孔径亦增加,当 PSF-*g*-P(PEGMA)添加量为 20 wt%时,膜(F20)的孔隙率上升为 83.2%,平均孔径提高到 0.30 μm.压汞仪的测量结果所反映出来的 PSF-*g*-P(PEGMA)对共混膜结构的影响规律与 FSEM 的观察结果是一致的.以上 FSEM 观察和压汞仪测量的综合结果表明,PSF-*g*-P(PEGMA)的引入可有效提高共混膜的孔隙率和平均孔径.

Table 1 Porosities and average pore diameters of PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF blend membranes

Membrane ID	F0	F5	F15	F20
Porosity (%)	65.9	81.9	81.2	83.2
Average pore diameter (μm)	0.08	0.18	0.23	0.30

由 XPS 测量所得的膜表面各种化学成分的摩尔百分含量列于表 2.根据膜表面 O/S 的变化可直观地反映出膜表面化学组成的变化规律^[19],O/S 可近似视为膜表面 P(PEGMA)与 PSF 两种聚合物链段的含量比.从表 2 可见,PSF 膜(F0)表面的 O/S 为 9.22,添加 5 wt% 的 PSF-*g*-P(PEGMA)后,共混膜(F5)表面的 O/S 上升为 14.63,继续提高 PSF-*g*-P(PEGMA)的添加量,共混膜表面的 O/S 进一步提高.值得注意的是,将膜 F5 置于 90℃ 去离子水中浸泡 24 h 后,其表面(F5a)的 O/S 上升至 17.16,表明对共混膜进行热处理可较大幅度地促使 PSF-*g*-P(PEGMA)向共混膜表面迁移.原因是,P(PEGMA)与 PSF 的不相容及与水的良好亲和性使其具有向膜表面迁移的倾向,在较高温度下,聚

Table 2 Chemical compositions of PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF blend membranes (calculated based on the XPS survey scan spectra)

Membrane ID	Chemical of the membrane surface (XPS), atom percent (mol%)					
	Cl1s	O1s	S2p3	Si2p3	N1s	O/S
F0	75.61	18.91	2.05	0.87	2.56	9.22
F5	72.39	24.72	1.69	0.84	0.37	14.63
F5a*	72.54	25.39	1.48	0.46	0.13	17.16
F20	72.30	25.7	1.49	0.25	0.25	17.25

* Annealed in 90℃ water for 24 h

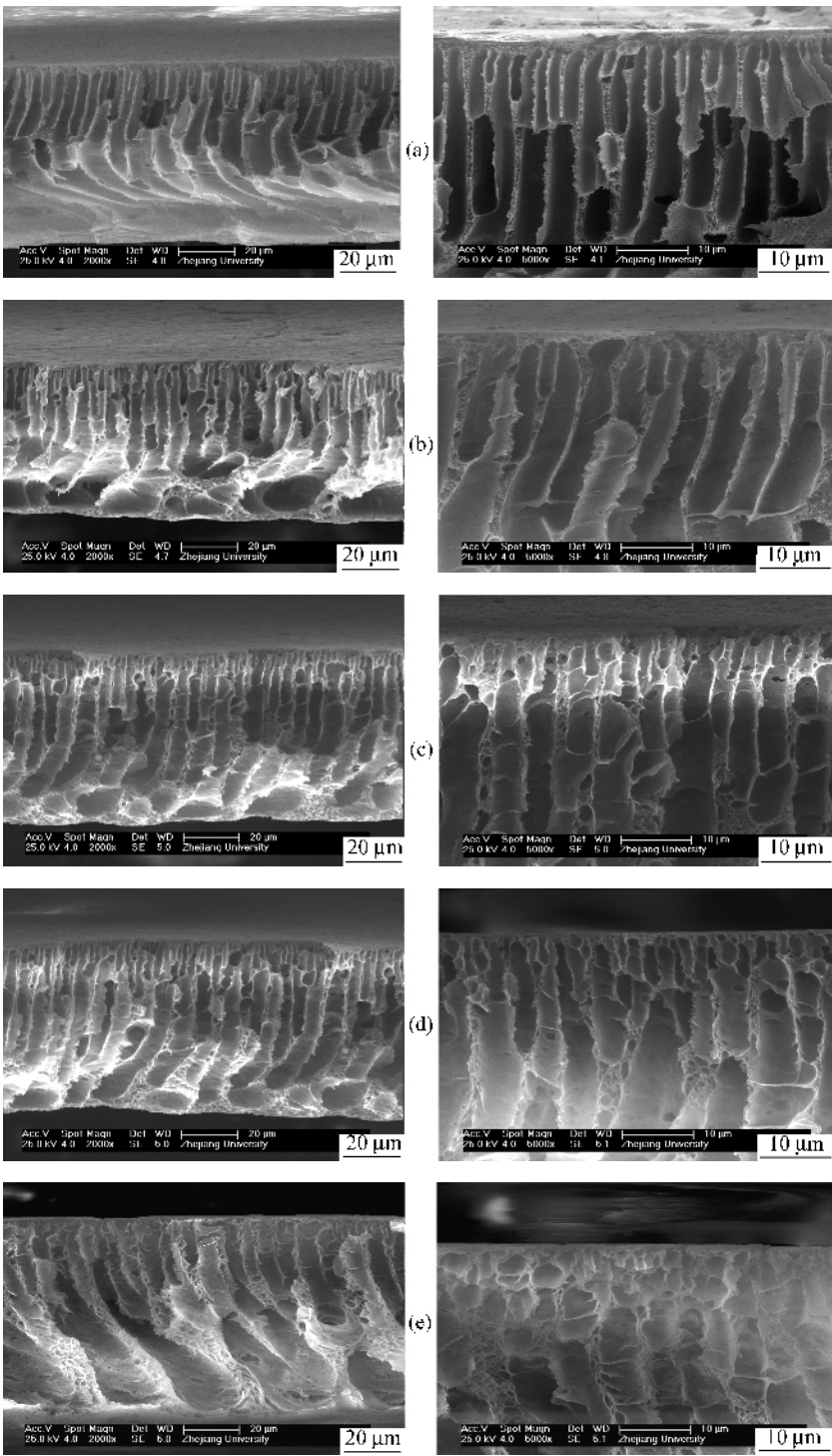


图 3 FSEM 图像 of the cross sections (left, $\times 2000$;right, $\times 5000$) of (a) a pure PSF membrane and membranes containing (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15 wt% and (e) 20 wt% PSF-*g*-P(PEGMA)

合物链段的运动自由度较大,因而有利于 PSF-*g*-P(PEGMA)分子向膜表面运动.

对膜 F0 和 F20 的 C_{1s} 分峰结果见图 4,对于 PSF 膜(F0),其表面仅存在 3 种化学结合状态的 C,即电子结合能分别为 284.7、285.3 及 286.34 eV 的 C—C/C—H、C—S 及 C—O—C^[19].引入 PSF-*g*-

P(PEGMA)之后,共混膜(F20)表面除了上述 3 种化学结合状态的 C 外,还出现了结合能分别为 285.72 eV 和 287.5 eV 的 C—COO 和 C=O 两种化学结合状态的 C^[20],这两种化学结合态 C 的出现为 PSF-*g*-P(PEGMA)在 PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF 共混膜表面的富集提供了有力的证据.

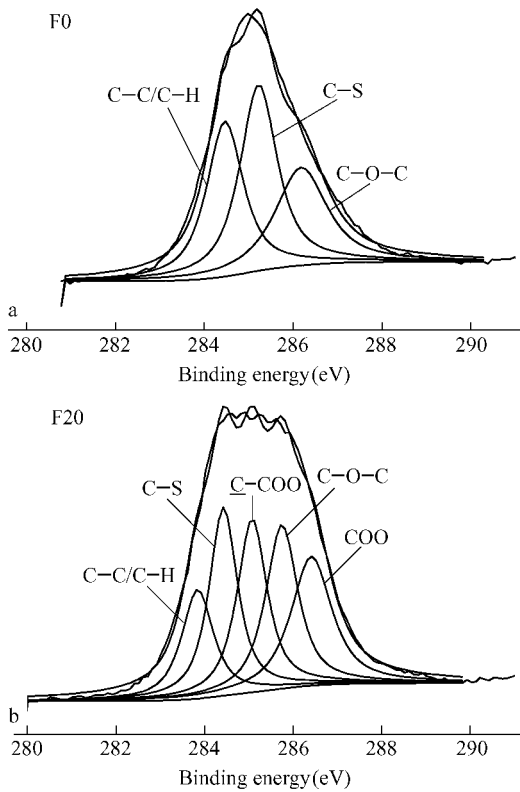


Fig. 4 XPS C1s core-level spectra for PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF blend membranes

6 PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF 共混膜的亲水性和抗BSA 吸附性能

图 5 是不同 PSF-*g*-P(PEGMA) 含量的共混膜的表面纯水接触角. 如图 5(a) 所示, 对于 PSF 膜 (F0), 上表面的初始接触角为 83°, 120 s 后, 接触角为 77° 左右, 变化很小. 膜 F5 的初始接触角为 56.2°, 表明引入 5 wt% 的 PSF-*g*-P(PEGMA) 后, 共混膜的初始接触角下降了 26.8°. PSF-*g*-P(PEGMA) 含量增加到 20 wt% 时, 共混膜的初始接触角仅为 43.5°, 100 s 后下降到 26.5°. 对于共混膜的下表面 (图 5b), 接触角随 PSF-*g*-P(PEGMA) 含量的增加而降低的程度也很明显. 图 5(c) 是膜 F5 及 F20 进行热处理前后上表面水接触角变化的对比, 从图中可见, 经热处理后, 膜表面的水接触角显著下降. 以 F20 为例, 热处理前, 水接触角在 120 s 内由 43.5° 下降到 26.5°. 热处理后, 接触角在 50 s 左右下降到 0°, 即膜 F20a 可在 50 s 内被水完全浸润.

图 6 是不同 PSF-*g*-P(PEGMA) 含量的共混膜在溶液 pH = 7.4 的条件下对 BSA 的静态等温吸附实验结果, 由图中可见, 共混膜的 BSA 吸附量随膜中 PSF-*g*-P(PEGMA) 含量的增加而降低. PSF

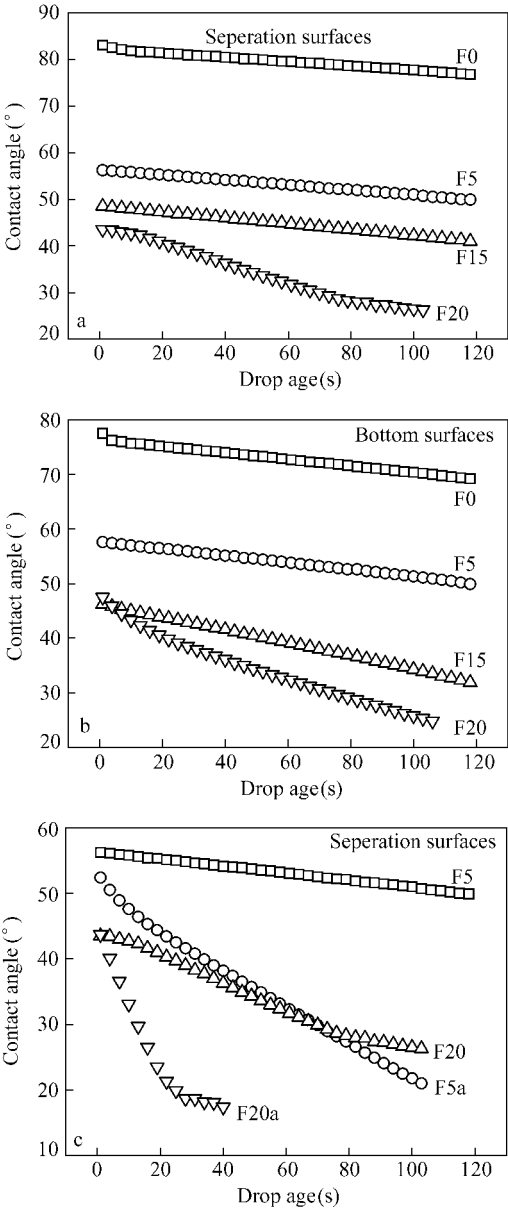


Fig. 5 Water contact angles of the PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF blend membranes

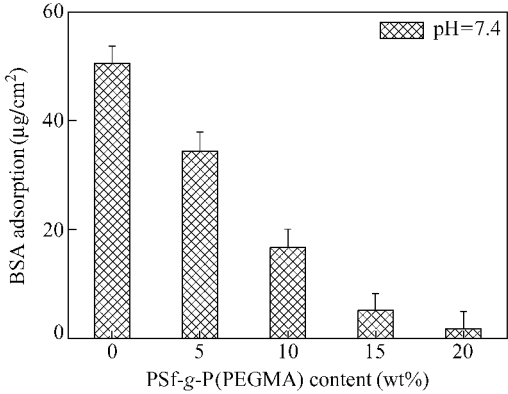


Fig. 6 BSA adsorptions on the PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF blend membranes with various PSF-*g*-P(PEGMA) content (pH = 7.4)

膜(F0)对 BSA 的吸附量为 50.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,当 PSF-*g*-P(PEGMA)添加量为 20 wt%时,膜(F20)对 BSA 的吸附量为 1.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,下降十分明显. PSF-*g*-P(PEGMA)/PSF共混膜表面亲水性的改善是导致其 BSA 静态等温吸附量显著降低的主要原因.

7 结论

以 PSF-CH₂Cl 为大分子引发剂,在较温和的

反应条件下通过 ATRP 法合成了两亲性梳状共聚物 PSF-*g*-P(PEGMA). 与纯的 PSF 膜相比,将 PSF-*g*-P(PEGMA)与 PSF 共混所制备的共混膜不仅具有更高的孔隙率和平均孔径,其亲水性和抗蛋白质(BSA)吸附性能也得到了明显的提高.

REFERENCES

1 Tweddle T A,Kutowy O,Thayer W L,Sourlajan S.Ind Eng Chem Prod Res Dev,1983,22 320 ~ 326

2 Kim I C,Lee K H.J Appl Polym Sci,2003,89 2562 ~ 2566

3 Steen M L,Hymas L,Havey E D,Capps N E,Castner D G,Fischer E R.J Membr Sci,1995,106 49 ~ 56

4 Roux S P,Jacobs E P,Reenen A J,Morkel C,Meincken M.J Membr Sci,2006,276 8 ~ 15

5 Higuchi A,Sugiyama K,Yoon B O,Sakurai M,Hara M,Sumita M.Biomaterials,2003,24 3235 ~ 45

6 Brink L E S,Elbers S J G,Robbertsen T,Both P.J Membr Sci,1993,76 281 ~ 291

7 Song Y Q,Sheng J,Wei M,Yuan X B.J Appl Polym Sci,2000,78 979 ~ 85

8 Ulbricht M,Belfort G.J Membr Sci,1996,111 193 ~ 215

9 Iwata H,Ivanchenko M I,Miyaki Y.J Appl Polym Sci,1994,54 125 ~ 128

10 Aerts P,Kuypers S,Genne I,Leysen R,Mewis J,Vankelecom I F J,Jacobs P A.J Phys Chem B,2006,110 7425 ~ 7430

11 Kim J H,Kim C K.J Membr Sci,2005,262 60 ~ 68

12 Chen M H,Chiao T C,Tseng T W.J Appl Polym Sci,1996,61 1205 ~ 1209

13 Hasegawa T,Iwasaki Y,Ishihara K.Biomaterials,2001,22 243 ~ 251

14 Hancock L F.J Appl Polym Sci,1997,66 1353 ~ 1358

15 Wang Y Q,Wang T,Su Y L,Peng F B,Wu H,Jiang Z Y.Langmuir,2005,21 11856 ~ 11862

16 Deimede V,Voyiatzis G A,Kallitsis J K,Li Q F,Bjerrum N J.Macromolecules,2000,33 7609 ~ 7617

17 Park,J Y,Acar M H,Akthakul A,Kuhlman W,Mayes A M.Biomaterials,2006,27 856 ~ 865

18 Hester J F,Banerjee P,Won Y Y,Akthakul A,Acar M H,Mayes A M.Macromolecules,2002,35 7652 ~ 7661

19 Wavhal S D,Fisher E R.Desalination,2005,172 189 ~ 205

20 Hester J F,Banerjee P,Mayes A M.Macromolecules,1999,32 1643 ~ 1650

SYNTHESIS OF PSF-*g*-P(PEGMA) AND FABRICATION AND PERFORMANCE OF ITS BLEND ULTRAFILTRATION MEMBRANES

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

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

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

Abstract A novel amphiphilic copolymer having polysulfone (PSF) backbone and poly[poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate] side chains [PSF-*g*-P(PEGMA)] was synthesized by ATRP, using chloromethylated polysulfone as macroinitiator. The resultant copolymer was characterized by FT-IR and ¹H-NMR. The molecular weight of PSF-*g*-P(PEGMA) was calculated as 6.34×10^4 based on ¹H-NMR analysis, the molar fraction and weight fraction of P(PEGMA) in the copolymer was 0.711 and 39.6 wt%, respectively. A series of PSF blend membranes containing various amounts of PSF-*g*-P(PEGMA) were prepared by the wet phase inversion process and were characterized by SEM, XPS, water contact angle and bovin serum albumin (BSA) adsorption. The experimental results showed that the introduction of PSF-*g*-P(PEGMA) can significantly improve the hydrophilicity and fouling-resistance of PSF membranes. For instance, the initial water contact angle of the PSF membrane containing 20 wt% PSF-*g*-P(PEGMA) was 43.5°. After 50 s, the blend membrane was completely wetted by water. The apparent BSA adsorption amount of the same membrane was extremely low compared to that of the pure PSF membrane.

Keywords PSF, ATRP, Comb-like amphiphilic copolymer, Blend, Ultrafiltration membrane