

## 丙烯腈-*N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的合成 及其对聚丙烯腈分离膜的改性\*

费正东<sup>1,2</sup> 万灵书<sup>1</sup> 钟明强<sup>2</sup> 徐志康<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验 杭州 310027)

(<sup>2</sup>浙江工业大学化材学院 杭州 310014)

**摘要** 以巯基乙胺盐酸盐(AESH)为链转移剂、2,2'-偶氮二异丁腈为引发剂,合成了具有端氨基的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm);与甲基丙烯酰氯反应,得到可聚合的PNIPAAm大分子单体;进而与丙烯腈共聚,合成了丙烯腈-*N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物(P(AN-*g*-NIPAAm)).基于浸没沉淀相转化法制备了聚丙烯腈/P(AN-*g*-NIPAAm)共混膜.红外及核磁分析表明,通过调控AESH的浓度可制备得到不同链长的PNIPAAm大分子单体;用激光光散射进一步测定了共聚物的重均分子量;采用鼓泡接触角及浊度测定考察了共聚物的温敏特性;XPS结果证实PNIPAAm链在膜表面发生富集;纯水压滤实验发现所制备的分离膜40℃(高于PNIPAAm的LCST)时的水通量是25℃(低于PNIPAAm的LCST)时的近2倍,具有较明显的温敏性.

**关键词** 聚丙烯腈,聚(*N*-异丙基丙烯酰胺),大分子单体,共混改性,温敏性分离膜

膜分离技术具有低能耗、易调控、易于集成等优点,在食品、冶金、生物、化工等领域得到了广泛应用.然而,日益多样化、多层次的需求对分离膜的功能与性能提出了更高的要求,促进了刺激响应性、分子识别、亲和分离膜的发展.刺激响应分离膜在诸如温度、pH等外界条件发生改变时,膜性质发生变化,从而可更精确、灵敏地达到分离、浓缩的目的,实现智能化分离.为实现上述功能,需要对膜材料进行设计与改性. Minko 课题组以海藻酸钠和酶为原料,制备了模拟皮肤的多重响应膜<sup>[1]</sup>;褚良银课题组通过*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)及冠醚共聚制备了具有“开关”功能的温敏性分离膜,用于金属离子的识别等<sup>[2,3]</sup>;本课题组采用原子转移自由基聚合方法在聚丙烯腈膜表面引发接枝NIPAAm,所得到膜的水通量具有明显的温敏性<sup>[4]</sup>;此外丙烯酸、甲基丙烯酸(2-*N*,*N*-二甲氨基乙酯)、偶氮苯等功能单体也被广泛用于pH、温敏性、光敏性分离膜材料的制备<sup>[5-7]</sup>.

PNIPAAm具有与人体温度接近的低临界转变温度(LCST,约为32℃),且可用与其它单体共聚等方式调节其LCST,以适应实际需要,在微凝胶、药物缓释、蛋白质分离等领域具有广阔的应用前景<sup>[8-10]</sup>.本文合成了聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)接枝聚丙烯腈共聚物,并以此作为成膜添加剂,用浸

没沉淀相转化法制备了温敏性聚丙烯腈分离膜.运用核磁(NMR)和红外光谱(IR)等表征所合成的接枝共聚物结构、X射线光电子能谱(XPS)分析膜表面组成、扫描电镜(SEM)观测所制备膜的形貌、纯水压滤实验考察膜的温敏特性.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂及原料

2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),上海试剂四赫维化工有限公司,95%乙醇重结晶;丙烯腈,天津永大化学试剂厂,常压蒸馏;NIPAAm,TCI公司,正己烷重结晶;甲基丙烯酰氯,上海凯赛化工有限公司,减压蒸馏;巯基乙胺盐酸盐(AESH),ACROS公司,直接使用;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),国药集团化学试剂有限公司,分子筛除水;四氢呋喃(THF),杭州化学试剂有限公司,钠/钾合金除水;甲醇和乙醚,杭州化学试剂有限公司,直接使用.

#### 1.2 丙烯腈-*N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的合成

以AIBN为引发剂、巯基乙胺盐酸盐为链转移剂、NIPAAm为单体、甲醇为溶剂,60℃下反应8h,然后在乙醚中沉淀分离得到端基为氨基的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm).其中NIPAAm的单体浓度为25 wt%,引发剂、链转移剂及单体

\* 2011-07-04 收稿,2011-09-19 修稿;国家自然科学基金(基金号21174124)资助项目;\*\* 通讯联系人,E-mail: xuzk@zju.edu.cn  
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11217

摩尔比分别为 1:4:100、1:6:100 和 1:8:100,下文分别以 P4、P6 和 P8 表示上述链转移剂浓度条件下得到的端氨基 PNIPAAm. 将其溶解于四氢呋喃,制成 25 wt% 的溶液,并加入等摩尔量的三乙胺及过量的甲基丙烯酰氯,冰水浴反应 4 h 后室温下继续反应 4 h,产物在乙醚中沉淀分离,相应得到不同分子量的大分子单体 (M, macromer),

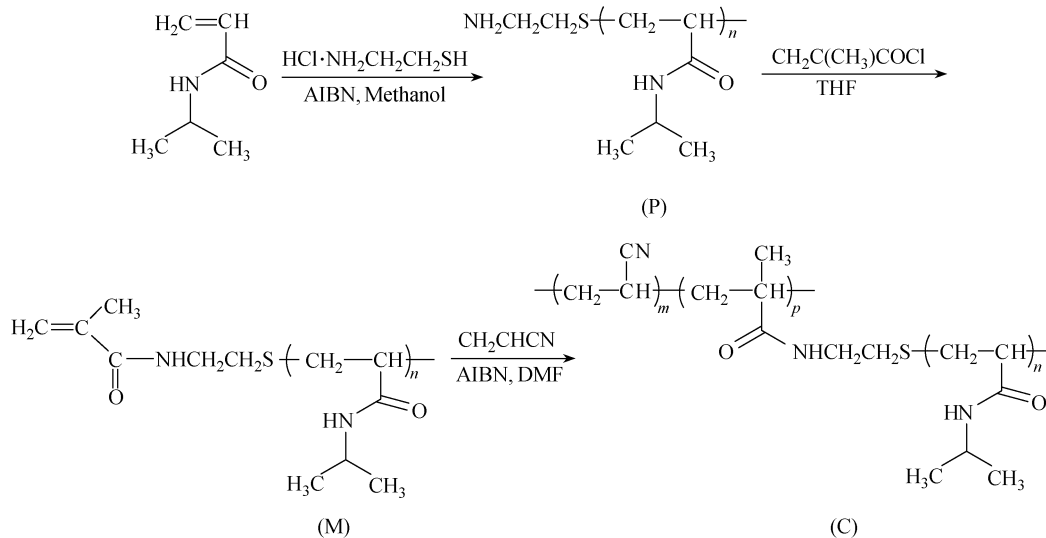


Fig. 1 Synthesis routes of P(AN-g-NIPAAm)

### 1.3 聚丙烯腈的合成

采用水相沉淀聚合合成聚丙烯腈. 以亚硫酸氢钠/过硫酸铵体系为引发剂,丙烯腈与引发剂摩尔比为 200:1,以水为反应介质,60℃下反应 8 h,最后水洗过滤提纯. 乌氏黏度计测得其黏均分子量约  $12 \times 10^4$ .

### 1.4 平板膜的制备

将聚丙烯腈和接枝共聚物(质量比 5:1)在 80℃下混溶于 DMF,配成 10 wt% 的制膜液,静置脱泡,用间距为 200  $\mu\text{m}$  的刮刀均匀地刮涂在玻璃板上,放置 10 min,然后置于 25℃凝固浴水中分相、固化,将所得到的膜存放于 5% 的甲醛水溶液中保存备用.

### 1.5 分析及表征

采用核磁共振仪(瑞士 Bruker, AVANCEIII500MHz),红外光谱仪(美国 TA, Nicolet 6700)及激光光散射仪(美国 Brookhaven, BI-200SM)分析接枝共聚物组成及分子量;XPS(日本 KRATOS, Kratos AXIS Ultra DLD)分析膜表面化学成份;扫描电子显微镜(日本 Hitachi S-4700II)观测样品形貌;将 0.5 g 共聚物溶于 10 mL DMF 中,然后滴加 5 mL 去离子水,用浊度计

以 M4、M6 和 M8 表示. 最后将丙烯腈、大分子单体及 AIBN(摩尔比为 300:6:1)溶解于 DMF,得到浓度为 15 wt% 的均一溶液,60℃下反应 20 h,以水为沉淀剂提纯分离产物,得到接枝共聚物 P(AN-g-NIPAAm)(C, copolymer),以 C4、C6 和 C8 表示. 合成路线如图 1 所示.

(美国 TA, AQ2010)测定其在 25℃及 40℃时的浊度值;将 15 wt% 的共聚物 DMF 溶液用旋涂成膜,用鼓泡法测定接触角(德国 Dataphysics, OCA30);将所制备的膜裁成直径为 25 mm 的圆片,在 0.2 MPa 压力下预压 30 min,然后在 0.1 MPa 下测量 25℃及 40℃时的纯水通量.

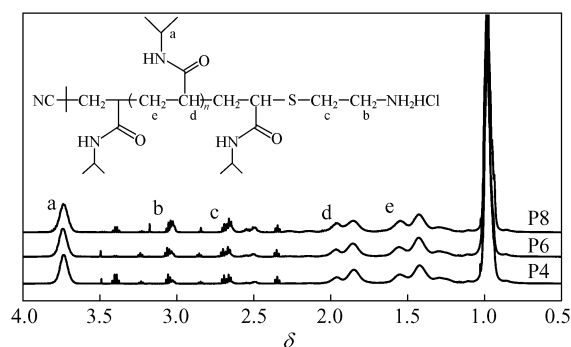
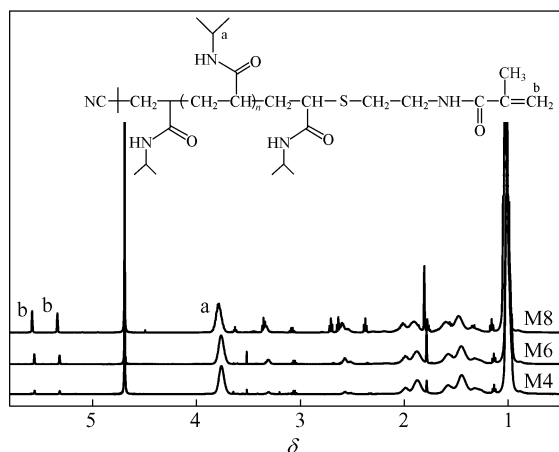
## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯腈-*N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的合成及温敏性

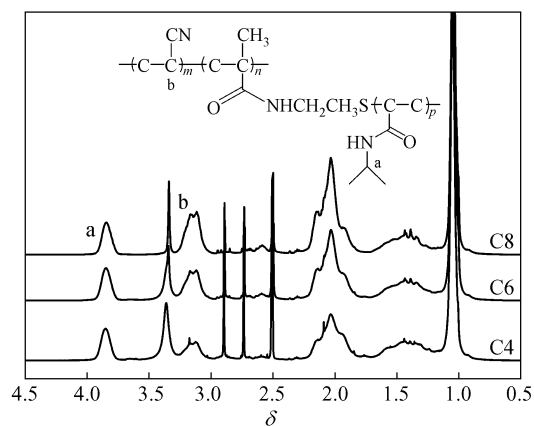
所合成的端氨基聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)核磁谱图见图 2,溶剂为重水.  $\delta = 3.8$  对应异丙基叔碳上的氢,  $\delta = 2.6$  和  $\delta = 3.1$  则归属为链端亚甲基氢. 根据  $H_a/H_b$  峰面积比可确定 P4、P6 和 P8 聚合度约为 45、30 和 20,即随着链转移剂 AESH 浓度的增加,分子量逐渐减小,表明通过调控链转移剂的浓度可制备得到不同分子量的 PNIPAAm.

图 3 是端氨基 PNIPAAm 与甲基丙烯酰氯反应得到大分子单体的核磁谱图,溶剂为重水.  $\delta = 5.3$  和  $5.6$  归属为末端不饱和双键的氢. 同理,根据  $H_a$  及  $H_b$  的峰面积之比计算得到 M4、M6 和 M8 的分子量,与前述结果一致,即聚合度分别为 45、

30 和 20.

Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PNIPAAm with amino end-groupFig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PNIPAAm macromers

丙烯腈-*N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的核磁共振谱见图 4, 溶剂为氘代 DMSO. 根据酰胺键及丙烯腈单元叔碳氢峰面积之比 (即  $H_a$  和  $H_b$  的峰面积之比), 可计算得 C4、C6 和 C8 共聚物中 NIPAAm 摩尔含量依次为 62%, 47%, 33%. 图 5 所示的红外吸收光谱表明, 1658 和  $1538\text{ cm}^{-1}$  为 PNIPAAm 中酰胺基团的特征吸收峰;  $2246\text{ cm}^{-1}$

Fig. 4  $^1\text{H NMR}$  spectra of P(AN-g-NIPAAm)

处为氰基特征吸收峰. 上述结果说明已制得了丙烯腈-*N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物.

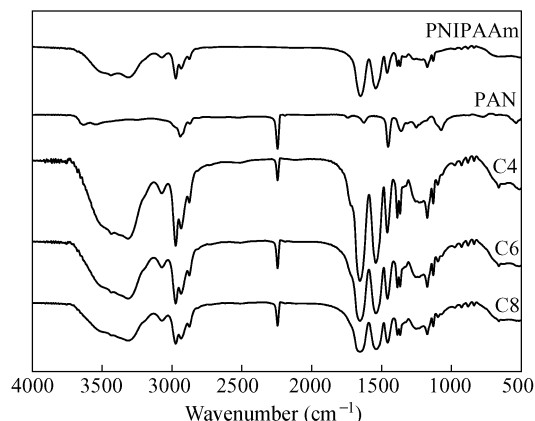


Fig. 5 FTIR spectra of P(AN-g-NIPAAm)

丙烯腈-*N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物的分子量、接触角及浊度值见表 1 及图 6. 由结果可知, 所合成的共聚物仍具有温敏特性, 即在高于 LCST 时, 共聚物中的 PNIPAAm 链因氢键破坏发生卷缩呈疏水性, 浊度增大, 且共聚物中 PNIPAAm 含量越高, 其温敏性愈明显.

Table 1 Molecular weight, contact angle and turbidity of P(AN-g-NIPAAm)

Copolymers	$M_w \times 10^{-4}$	CA ( $^\circ$ )		Turbidity (NTU)	
		25 ( $^\circ\text{C}$ )	40 ( $^\circ\text{C}$ )	25 ( $^\circ\text{C}$ )	40 ( $^\circ\text{C}$ )
C4	2.7	68	72	43	463
C6	5.5	71	75	91	215
C8	7.2	72	77	120	324

## 2.2 聚丙烯腈/P(AN-g-NIPAAm) 分离膜的结构

以浸没沉淀相转化法制备了聚丙烯腈以及 P(AN-g-NIPAAm) 为添加剂的改性聚丙烯腈膜, 其断面形貌见图 7. 由图可知, 接枝共聚物对于膜形态具有较大的影响. 添加接枝共聚物后, 大孔结构无明显变化, 但随着接枝共聚物中 PNIPAAm 链长增加, 大孔壁间小孔密度提高, 孔径减小, 直至呈现类似蜂窝状结构. 根据浸没沉淀相转化成膜机理, P(AN-g-NIPAAm) 比聚丙烯腈更亲水, 因而有利于成膜过程中溶剂与非溶剂的交换, 非溶剂较易扩散至膜内部, 易在先形成的微核前沿形成一个新微核, 同时富聚合物相固化, 限制原微核的长大, 故在大孔壁间形成较多小孔<sup>[11,12]</sup>. 随着 PNIPAAm 链长的增加, 亲水性增加, 该现象更明显.

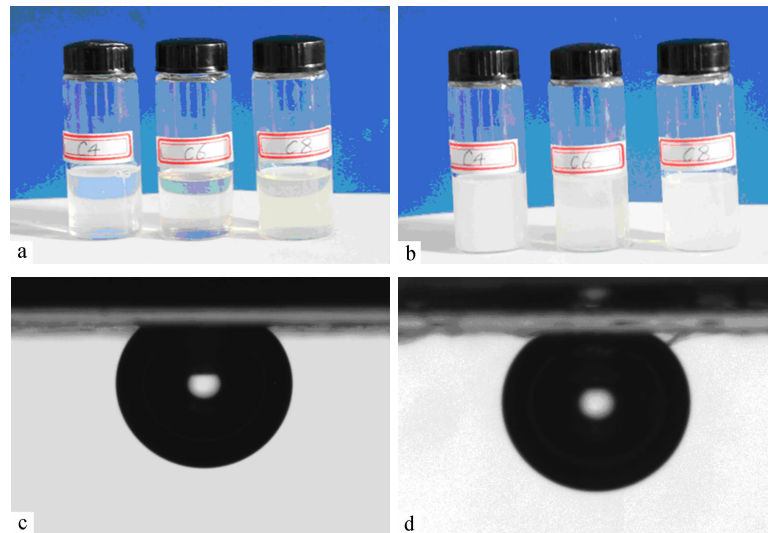


Fig. 6 Images of P(AN-g-NIPAAm) turbidity and contact angle (CA) measurements (a) turbidity of copolymers at 25°C, (b) Turbidity of copolymers at 40°C, (c) CA of C4 at 25°C (68°) and (d) CA of C4 at 40°C (71°)

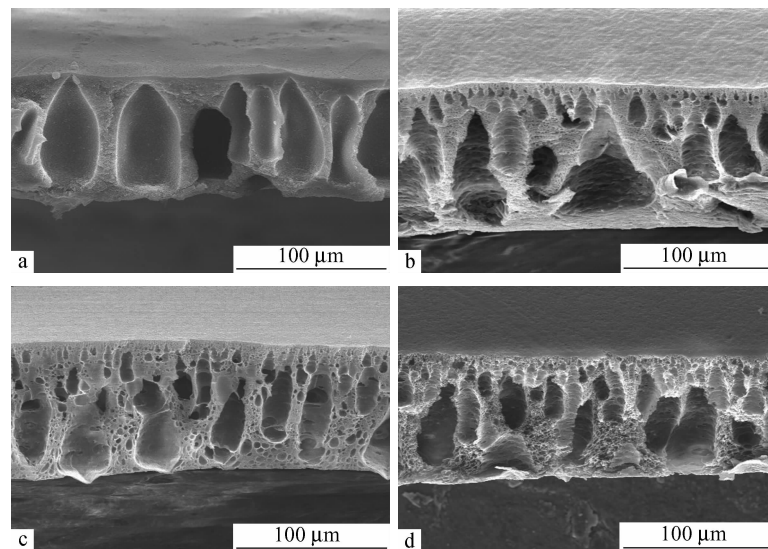


Fig. 7 SEM micrographs from the cross-section of PAN-based membranes (a) PAN membrane, (b) PAN/C8 membrane, (c) PAN/C6 membrane and (d) PAN/C4 membrane

为进一步分析 P(AN-g-NIPAAm) 在膜中的分布状态,采用 XPS 对 PAN/C4 样品表面进行了分析,结果见图 8. 计算可得膜表面氮(396.7 eV)、氧(528.6 eV)元素含量之比为 1.96. 氧来自于 PNIPAAm 中的酰胺键,氮元素则源自聚丙烯腈及接枝共聚物中的支链 PNIPAAm. 由核磁谱图计算得 C4 共聚物中酰胺单元与丙烯腈单元比约 1.05,则氮、氧元素比约 1.95,与膜表面氮氧元素之比接近,故膜表面的主要组分是 P(AN-g-NIPAAm),说明在制膜过程中亲水性的 PNIPAAm 接枝链在膜表面发生了富集. 可以推论,膜孔表面亦发生了类似富集.

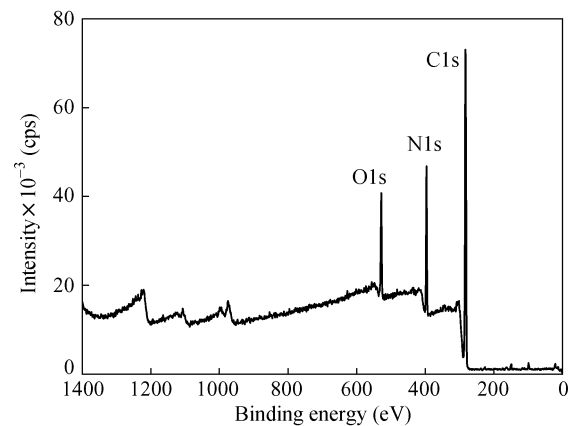


Fig. 8 XPS analysis of PAN/C4 membrane surface

### 2.3 水通量测试

图 9 是不同聚丙烯腈膜在 25℃ 及 40℃ 条件下测得的纯水通量. 由图可知, 25℃ 时聚丙烯腈水通量最低, 为 91.6 L/(m<sup>2</sup>h); PAN/C4 膜的水通量最高, 达 121 L/(m<sup>2</sup>h). 其原因在于改性聚丙烯腈膜存在相互贯通海绵状孔, 使得孔隙率增加, 水通量提高. 对于纯 PAN 膜, 40℃ 时水通量较 25℃ 时高, 其原因是温度高, 水的黏度下降, 流动性增大, 有利于通量的提高; 但对于接枝共聚物改性膜, 膜的水通量在 40℃ 时显著提高, 根据接触角及浊度分析结果, 可知其主要原因是 PNIPAAm

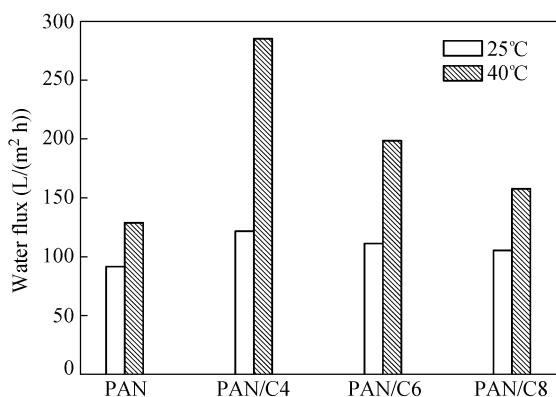


Fig. 9 Water flux of the PAN-based membranes

接枝链在表面富集, 40℃ (高于 PNIPAAm 的 LCST) 时由亲水向疏水性转变, PNIPAAm 链卷曲塌缩, 孔隙率及水通道进一步增大, 其空间效应要远大于 PNIPAAm 链亲疏水性的变化. 因此, 温度高于 PNIPAAm 的 LCST 时膜的水通量可 2 倍于温度低于 LCST 时的水通量. 这种接枝共聚物添加剂为刺激响应性聚丙烯腈分离膜的制备提供了新途径.

### 3 结论

通过大分子单体技术合成了丙烯腈-*N*-异丙基丙烯酰胺接枝共聚物, 并以其作为添加剂制备了温敏性聚丙烯腈分离膜. 通过调节链转移剂 AESH 的浓度, 可合成不同分子量的 PNIPAAm, 进而得到不同分子量的大分子单体, 与丙烯腈共聚后得到具有温敏性的接枝共聚物. 该共聚物与聚丙烯腈共混制备的分离膜在 40℃ 的水通量是 25℃ 时的近 2 倍, 表现出较为显著的温敏性. 所采取的改性方法具有功能单体消耗少、简单快速、效果显著持久等优点, 并可保持聚丙烯腈基膜的本体性能, 为聚丙烯腈分离膜的功能化建立了一种便捷、有效的途径.

### REFERENCES

- Gopishetty V, Roiter Y, Tokarev I, Minko S. *Adv Mater*, 2008, 20(23): 4588 ~ 4593
- Xie Rui (谢锐), Chu Liangyin (褚良银). *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2007, 125(4): 1 ~ 7
- Xie R, Zhang S B, Wang H D, Yang M, Li P F, Zhu X L, Chu L Y. *J Membr Sci*, 2009, 326(2): 618 ~ 626
- Wan L S, Yang Y F, Tian J, Hu M X, Xu Z K. *J Membr Sci*, 2009, 327(1-2): 174 ~ 181
- He D M, Susanto H, Ulbricht M. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(1): 62 ~ 98
- Ma Dewang (马德旺), Ming Ming (明明), Hong Jie (洪洁). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2006, (9): 1078 ~ 1082
- Wandera D, Wickramasinghe S R, Husson S M. *J Membr Sci*, 2010, 357(1-2): 6 ~ 35
- Luo Qiaofang (罗巧芳), Guan Ying (关英), Zhang Yongjun (张拥军). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (6): 793 ~ 796
- Liu Wenbo (刘文博), Wang Guoming (王国明), Cai Qing (蔡晴), Jin Riguang (金日光). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2008, (12): 1214 ~ 1218
- Ghugare S V, Mozetic P, Paradoss I G. *Biomacromolecules*, 2009, 10(6): 1589 ~ 1596
- Hester J F, Olugebefola S C, Mayes A M. *J Membr Sci*, 2002, 208(1-2): 375 ~ 388
- Hester J F, Banerjee P, Won Y Y, Akthakul A, Acar M H, Mayes A M. *Macromolecules*, 2002, 35(20): 7652 ~ 7661

## SYNTHESIS OF ACRYLONITRILE-*N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE GRAFT COPOLYMERS FOR THE PREPARATION OF THERMAL RESPONSIVE POLYACRYLONITRILE MEMBRANES

Zheng-dong Fei<sup>1,2</sup>, Ling-shu Wan<sup>1</sup>, Ming-qiang Zhong<sup>2</sup>, Zhi-kang Xu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(<sup>2</sup> College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

**Abstract** PNIPAAm with terminal amino groups was synthesized using 2-aminoethanethiol hydrochloride (AESH) as a chain transfer agent. It was then reacted with methacryloyl chloride to result in macromer, vinyl PNIPAAm. A graft copolymer, P(AN-*g*-NIPAAm) was synthesized through the copolymerization of acrylonitrile (AN) and vinyl PNIPAAm. Using this graft copolymer as an additive, thermal responsive PAN-based membranes were prepared by the immersion precipitation phase inversion method (IPPI). Results from FTIR and NMR indicate that the molecular weight of PNIPAAm can be effectively modulated by changing the concentration of AESH. Then, the weight average molecular weight ( $M_w$ ) was measured by laser scattering. Results of captive bubble contact angle measurements and turbidity analysis show that the graft copolymers are still thermally responsive, which is more remarkable with higher PNIPAAm content. XPS analysis proves that the PNIPAAm graft chains are enriched at the membrane surface and pore surface during the course of IPPI because of the hydrophilicity of PNIPAAm. Pure water flux at 40°C (above the LCST of PNIPAAm) is almost twice as that at 25°C (below the LCST of PNIPAAm), which is due to the conformation change of PNIPAAm chains. All these results demonstrate the synthesized graft copolymers are effective additives for the preparation of thermal responsive PAN membranes.

**Keywords** PAN, PNIPAAm, Macromer, Blending modification, Thermal responsive membrane