

两亲高分子对超微滤膜的高性能化改性及应用

朱宝库, 崔月, 王俊, 王纳川, 姚之侃, 朱利平

(1. 浙江大学高分子科学与工程学系, 膜与水处理技术教育部工程研究中心, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027)

[摘要] 为提高分子超微滤膜材料的亲水性、抗污染性能、通量和寿命, 降低膜材料制造成本, 提出两亲高分子共混改性聚偏氟乙烯、聚氯乙烯、聚醚砜膜材料的基础与应用技术研究。研究中, 从分子结构设计出发, 采用多种活性聚合法合成了一系列具有不同组成和序列结构的两亲高分子, 研究了不同组成与序列结构的两亲高分子在成膜过程中的表面富集规律、两亲高分子在共混膜中的稳定化机制等基础问题; 从成膜热力学和动力学出发实现了共混膜多层次微结构的调控, 开发出多种两亲高分子合成及其共混超滤膜制备的技术, 实现了膜材料规模化生产及其在自来水净化、废水处理及医疗过滤等领域的应用。

[关键词] 两亲高分子; 共混微孔膜; 表面富集; 亲水; 抗污染

[中图分类号] TQ028 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)12-0087-07

1 前言

常用的高分子超微滤膜材料主要有聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚氯乙烯(PVC)等, 但这些高分子的疏水性强, 应用过程中膜的通量小、易污染, 因而对聚合物膜材料改性以提高其综合性能具有重要意义^[1]。疏水性高分子膜改性的方法有表面改性和本体共混改性两大类, 前者是通过表面涂覆、紫外、等离子辐照、化学处理、接枝聚合等方法在膜表面引入亲水组分, 但存在亲水持久性差、过程复杂、成本高、膜强度降低等问题^[2]。比较而言, 共混法亲水化改性技术则操作简单、成本低, 是更具实际意义的路线。以往的研究中, 多采用聚氧化乙烯(PEO)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等水溶性高分子为改性组分, 这些高分子易溶于水, 在非溶剂诱导相分离(NIPS)制膜过程中流失严重, 即使在成膜过程中有保留,

在应用过程中这些水溶性高分子也会逐渐流失, 导致膜亲水、抗污染性能的衰退。

两亲高分子兼具疏水和亲水双重特性, 既可以独立作为材料使用, 也可以通过共混或涂层进行高分子材料的功能化改性^[3], 两亲高分子对超微滤膜的高性能/多功能化改性也成为分离膜材料领域的研究热点^[4]。笔者的研究团队过去十多年一直从事两亲高分子及其共混超微滤膜材料的基础问题及制备技术研究, 设计并合成了一系列不同组成和序列结构的两亲高分子, 研究了这些高分子与PVDF、PVC、PSF、PES、PP共混微孔膜的多层次微结构及其与性能的关系, 建立了多种超微滤膜材料制备的实用技术。本文将介绍其中的主要研究内容和成果。

2 两亲高分子共混膜化学及物理问题

两亲高分子中的疏水组分与膜基质极性相近, 两者之间的相互作用可提高两亲高分子在膜中的

[收稿日期] 2014-10-20

[基金项目] 973计划(2003CB615705, 2009CB6234021); 国家自然科学基金(20974094); 863计划(2012AA03A602)

[作者简介] 朱宝库, 1967年出生, 男, 河南杞县人, 教授, 主要研究方向为两亲高分子和功能膜料; E-mail: zhubk@zju.edu.cn

稳定性,亲水组分可以赋予膜表面亲水、抗污染特性。为了阐明两亲高分子组成的空间序列结构等因素对膜结构和性能的影响,研究中采用PEO链段为亲水组分,设计并合成了线性三嵌段(聚氧化乙烯-*b*-聚氧化丙烯-*b*-聚氧化乙烯,PEO-*b*-PPO-*b*-PEO,EPTBP)、梳状(侧链聚醚型聚硅氧烷,ACPS)、超支化星形(含聚氧化乙烯端链的超支化聚酯,HPE-*g*-MPEG)等三种空间结构的两亲高分子(见图1),重点以PVDF疏水高分子为基质,研究了制膜过程及共混膜材料的化学及物理问题^[5-7]。

以二甲基乙酰胺(DMAC)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMF)为溶剂,水为凝固浴,经NIPS路线制备两亲共聚物/PVDF共混膜,通过膜组成分析发现,两亲高分子在浸没沉淀过程中也有流失现象,EPTBP、

ACPS和HPE-*g*-MPEG三种两亲高分子的保留率分别为54%、85%和73%,而PEG保留率仅为29%,远低于两亲高分子。两亲高分子在成膜过程中的保留,主要来自两亲高分子中疏水组分与膜本体高分子之间强相互作用;两亲高分子的保留率有较大的差别,主要是由两亲高分子分子质量、空间序列结构等因素决定的。具有高保留率的两亲高分子主要特征为:a.较高的分子质量以降低两亲高分子在膜中的迁移性;b.较高的疏水组分含量以提高与疏水基质之间的相互作用;c.具有梳状或支化结构,利用这些结构提高两亲高分子的迁移阻力。因此,上述三种两亲高分子中,具有较高分子质量和疏水组分含量的梳状的ACPS在成膜过程中表现出最高的保留率。

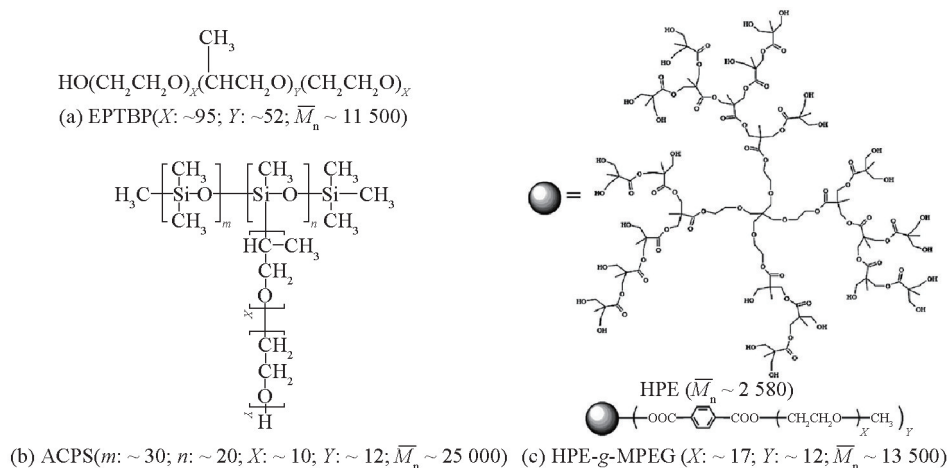


图1 EPTBP, HPE-*g*-MPEG和ACPS结构示意图^[5]

Fig. 1 Structures of EPTBP, HPE-*g*-MPEG and ACPS^[5]

X射线光电子能谱(XPS)研究表明,三种序列结构的兩亲高分子在共混膜表面都形成显著的富集现象,EPTBP、HPE-*g*-MPEG、ACPS的富集率分别为1.4、1.9和2.9,而在相同条件下PEG分子没有类似现象。两亲高分子形成表面富集的机理为:在NIPS过程中,凝固浴水与亲水性PEG之间的强相互作用导致两亲分子具有向膜外迁移、溶解于凝固浴的趋势;同时,随着液膜在凝固浴中的固化,两亲高分子的迁移阻力迅速增大而抑制两亲高分子的迁移和流失,这两种作用导致两亲高分子被固定在膜的表面皮层内,其中疏水部分被嵌埋于疏水基质中,亲水性PEG链段向膜外伸展形成悬链,因而形成如图2所示的皮层及表面组成分布。接触角、蛋白质吸附、通量等性能测试表明,这种富集结构使

得在较低的两亲高分子添加比例下就可以获得两亲高分子含量很高的皮层,向膜及孔壁外伸展的PEG链,可赋予膜良好的亲水性、抗污染性,提高渗透通量。

为了研究共混膜稳定性,利用室温等效原理设计了模拟应用过程的实验,将膜浸泡于60℃的热水中连续震荡,然后测定膜的组成和性能。研究发现,纯PEG分子在共混膜中很快完全流失,而三种两亲高分子在共混膜中几乎不再流失,1个月后仍保持良好的亲水性(见图3),表明两亲高分子在固态的共混膜中具有极高的稳定性。这种稳定性也主要来自梳状、支化两亲高分子在固态体系中的高迁移阻力(动力学因素)和其中疏水组分与疏水基质之间的强相互作用(热力学因素)。这些结果为

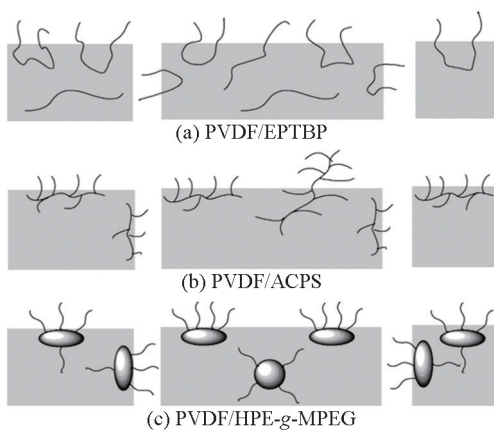


图2 两亲高分子在共混膜中分布示意图^[5]
Fig. 2 Amphiphilic polymers in blend membranes^[5]

两亲高分子共混膜在应用过程中组成与结构的稳定性、性能的可靠性提供了直接证据。这些关于两亲高分子共混膜物理与化学问题的理论成果,在NIPS和热致相分离(TIPS)方法制备高性能超微滤膜材料方面具有普适性指导意义。

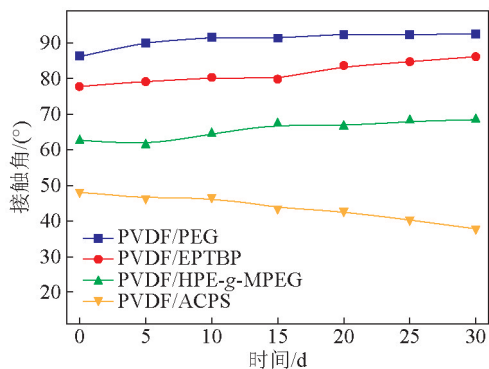


图3 PVDF共混膜在60 °C水浴中震荡不同时间的接触角变化^[5]

Fig. 3 Water contact angle of blend membranes after shaken in water (60 °C) for different time^[5]

3 PVDF/两亲高分子共混超滤膜材料的制备技术及应用

尽管上述结果较清楚地解释了两亲高分子共混膜高性能化的基本问题,但三种两亲高分子在成

膜过程中的保留率仍偏低。基于PVDF在超微滤膜材料方向的重要性,进一步研究了其他PVDF/两亲高分子共混超滤膜的制备。其中,基于甲基丙烯酸甲酯(MMA)与PVDF之间良好相容性、以及N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)和甲基丙烯酸(MAA)等单体的亲水性,采用可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)合成了三嵌段型PVP-*b*-PMMA-*b*-PVP和两嵌段型PMMA-*b*-PMAA两亲高分子,通过NIPS路线制备了它们与PVDF共混的微孔膜,发现两者均可有效赋予PVDF亲水、抗污染、高通量特性^[8,9]。从PVDF出发采用原子转移自由基聚合(ATRP)法接枝甲基丙烯酸聚乙二醇酯(PEGMA)和甲基丙烯酸葡萄糖酯(MAG)侧链,合成了PVDF-*g*-PEGMA和PVDF-*g*-PMAGlc两种梳状两亲高分子。研究表明,它们与PVDF共混的微孔膜表面也形成PEG链和糖链的富集,显著提高了膜的亲水性和抗污染能力,大大提高了膜的生物相容性^[10,11]。但是,ATRP、RAFT等活性聚合方法合成PVDF基两亲高分子的效率低,使得上述方法还不能满足两亲高分子原料规模化制备的要求。

为了得到具有实用意义的两亲高分子及PVDF共混膜技术,研究中首先经自由基聚合法合成了高分子质量苯乙烯(St)与马来酸酐(MAn)交替共聚物(SMA),然后通过SMA中酸酐基团与聚乙二醇单甲醚(MPEG)间的酯化反应合成了梳状两亲高分子SMA-*g*-MPEG(见图4)。正如预期,NIPS法制备的PVDF/SMA-*g*-MPEG共混膜表现出良好的亲水性和抗蛋白质吸附特性^[12,13]。基于这些结果,确定了SMA-*g*-MPEG规模化合成方法,解决了两亲高分子合成困难、成本高等实际问题。进而结合膜结构调控建立了PVDF/SMA-*g*-MPEG共混中空纤维超滤膜的可控制备技术,实现了膜的大规模化生产(见图5)。所生产PVDF/SMA-*g*-MPEG共混超滤膜产品具有致密的皮层和指状孔本体结构,膜的水通量大于5 000 L/(m²·h·MPa)、截留相对分子质量为6.5×10⁴。目前,这些超滤膜产品已成功用于印染、电镀、造纸、市政等多种废水处理,建成工程总量超过7×10⁵ t/d。

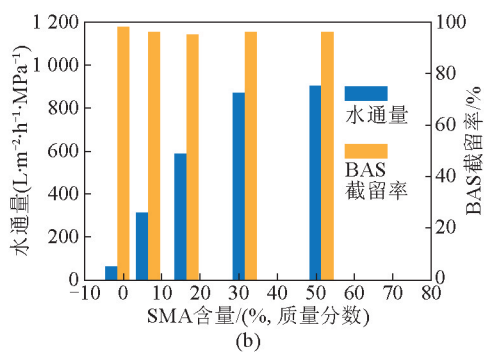
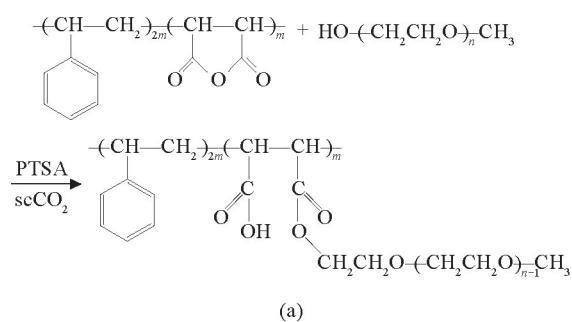
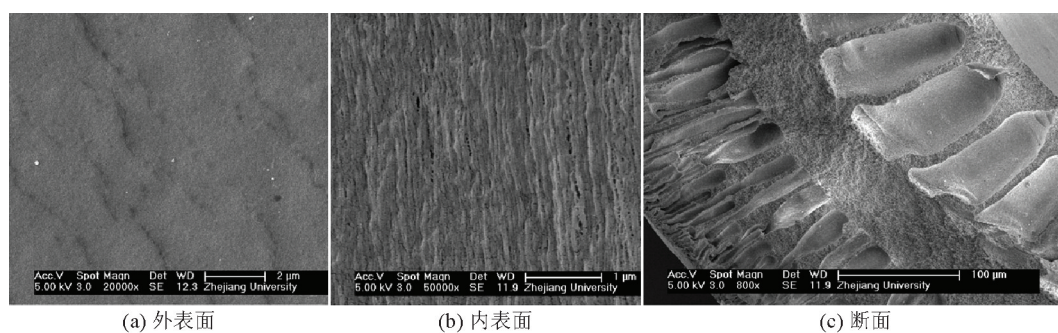


图4 SMA-g-MPEG的合成(a)及其对PVDF共混膜水通量及BSA截留的影响(b)^[13]

Fig. 4 Synthesis of SMA-g-MPEG (a) and effect on flux and BSA rejection of PVDF/SMA membranes (b)^[13]



(a) 外表面

(b) 内表面

(c) 断面



(d) 中空纤维膜组件



(e) 中空纤维膜组件

图5 PVDF中空纤维超滤膜材料的微观结构及组件

Fig. 5 SEM images and modules of produced PVDF hollow fiber ultrafiltration membranes

4 PVC/两亲高分子共混超滤膜材料的制备技术及应用

PVC为第二大合成树脂,低廉的价格和良好的综合性能使其合适用做超微滤膜材料。但PVC膜也存在亲水性差、易污染的问题。围绕高性能PVC超滤膜,团队开展了一系列PVC/两亲高分子共混膜体系的研究。为了得到PVC基的两亲高分子,研究中首先采用电子束辐照接枝丙烯酸(AA)单体的方

法合成了主链为PVC的梳状两亲高分子(PVC-g-PAA),经NIPS过程制备出亲水、高通量、抗蛋白质污染的PVC/PVC-g-PAA共混膜^[14]。但是,电子辐照接枝聚合合成PVC基两亲高分子的方法,操作过程复杂、成本高,不适合规模化合成。因此,基于MMA与PVC良好的相容性和MAA的亲水性,提出MMA-MAA共聚物作为PVC膜改性用两亲高分子。研究中,经ATRP和传统自由基聚合路线分别合成嵌段共聚物P(MMA-b-MAA)和无规共聚

物 P(MMA-*r*-MAA)等两种序列结构的两亲高分子,经NIPS过程制备了PVC/P(MMA-*b*-MAA)、PVC/P(MMA-*r*-MAA)共混微孔膜。研究发现,两种共混膜均具有良好的亲水性和抗污染性,但PVC/P(MMA-*b*-MAA)共混膜的通量具有明显的pH敏感性,而PVC/P(MMA-*r*-MAA)共混膜的通量受pH

影响不大(见图6)。根据实际应用过程中超滤膜的通量必须稳定、少受外部条件影响的要求,PVC/P(MMA-*r*-MAA)共混更适用于实际应用,而且,采用简单的传统自由基聚合路线更易实现两亲高分子P(MMA-*r*-MAA)的规模化生产^[15,16]。

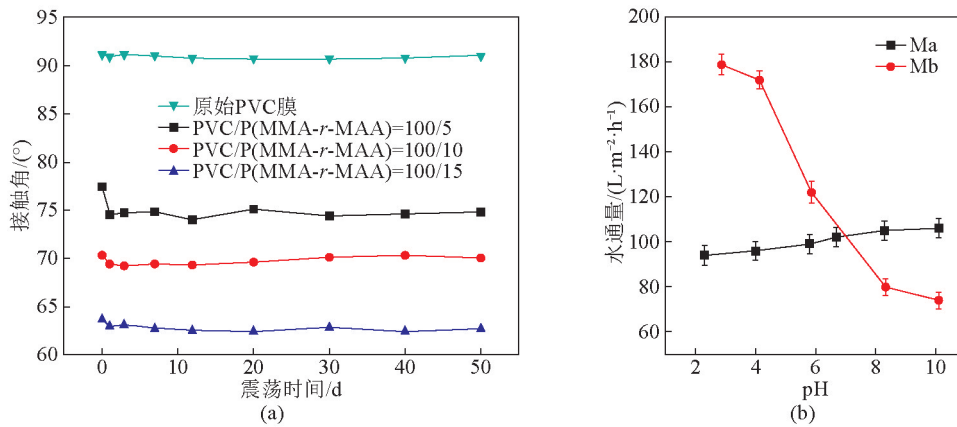


图6 P(MMA-*r*-MAA)含量对PVC共混膜接触角的影响(a)和两亲高分子序列结构对共混膜水通量的影响(b)^[16]
Fig. 6 The effect of P(MMA-*r*-MAA) content on the contact angle of PVC/P(MMA-*r*-MAA) blend membrane (a) and the effect of amphiphilic copolymer sequential structure on flux (b)^[16]

基于上述基本结果,经进一步系统研究建立了MMA-*r*-MAA共聚物的规模化合成技术,开发出亲水抗污染的PVC基中空纤维超滤膜制备方法,与海南立升净水科技实业有限公司合作实现了亲水性PVC超滤膜规模化生产^[17]。所生产PVC基超滤膜为双层指状孔结构(见图7),膜的内外表面为超薄的皮层结构,截留相对分子质量为 $5 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$,

通量大于 $5\,000\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。该膜不仅广泛应用于家用净水、国防、上海世博会直饮水、农村供水等领域,而且也成功用于大型自来水工程的建设,目前已建成自来水净化工程的规模超过 $1 \times 10^6\text{ m}^3/\text{d}$ 。这些成果为膜材料新品种的形成、应用推广,以及我国膜技术国际地位的提升做出了重要贡献。

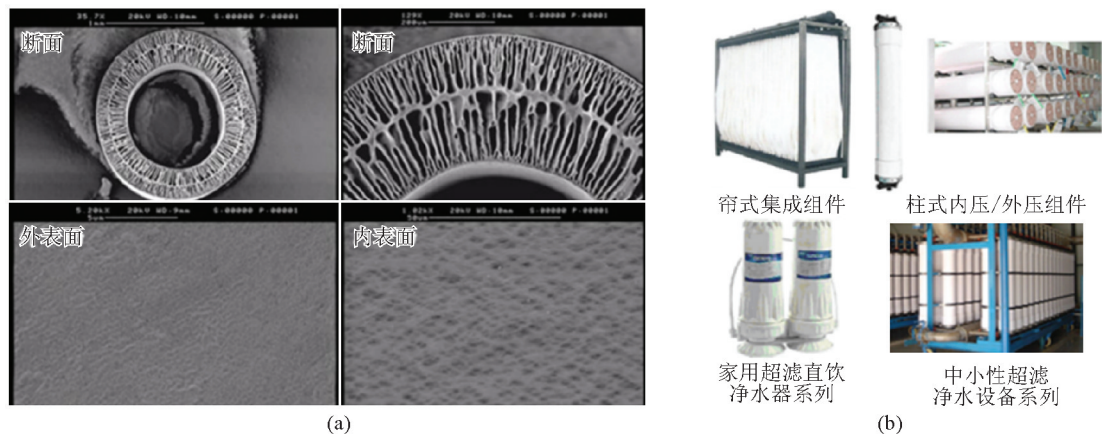


图7 PVC中空纤维超滤膜材料的微观结构及组件和应用^[17]
Fig. 7 SEM images and modules of produced PVC hollow fiber ultrafiltration membranes^[17]

5 PES/两亲高分子共混超滤膜材料的制备技术及应用

相对于PVDF和PVC,一般认为聚砜类高分子具有较好的亲水性。实际上,纯的PSF、PES超微滤膜的亲水、抗污染性仍很差,尤其是对医疗领域,未亲水化改性的PES满足不了应用要求。为提高聚砜类高分子的亲水、抗污染及生物相容性,笔者团队研究了含亲水侧链型、多嵌段结构型的砜类两亲高分子合成及其共混膜结构和性能。研究发现,在实验室水平上几种方法均可以实现聚砜类的微孔膜的亲水、抗污染和生物相容性改性,但是均不适

合膜材料的规模化制备。在前述两亲高分子体系及其共混膜研究结果基础上,发现聚苯乙烯(PS)与PES也有良好的相容性,采用所合成的SMA经NIPS过程制备的PES/SMA共混微滤膜^[18],SMA在膜表面显著富集,有效提高了膜的亲水性,大大降低了膜与蛋白质之间的相互作用和蛋白质吸附,降低了水的透膜阻力、显著提高了膜的渗透通量,而溶质截留率变化很小(见图8)。利用这些成果,笔者的研究团队与浙江信纳医疗器材科技有限公司合作,开发出医用PES微滤膜的制备技术并已实现PES基微滤膜材料的规模化生产,采用该PES微滤膜材料所制备的过滤器,在输液等医疗领域的销售量超过1亿只/年。

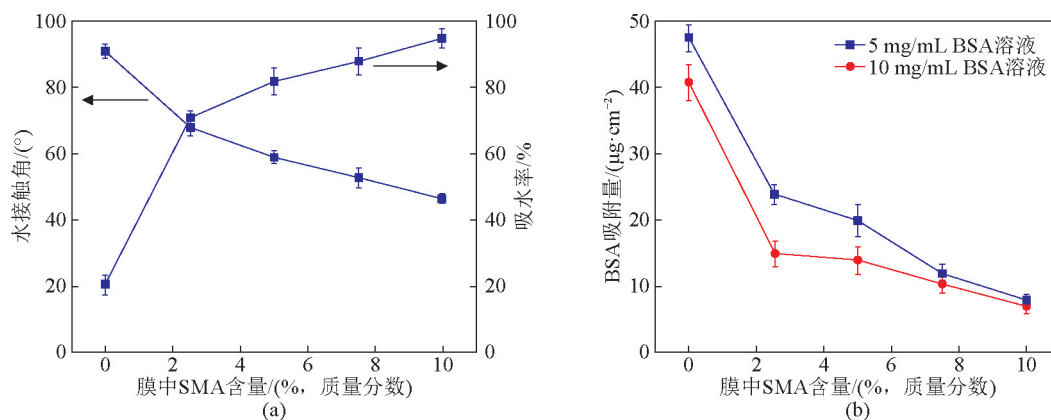


图8 SMA含量对PES/SMA共混膜接触角、吸水率(a)及BSA吸附(b)的影响^[18]

Fig. 8 Effect of SMA content on contact angle and water absorption ratio (a) and BSA adsorption (b)^[18]

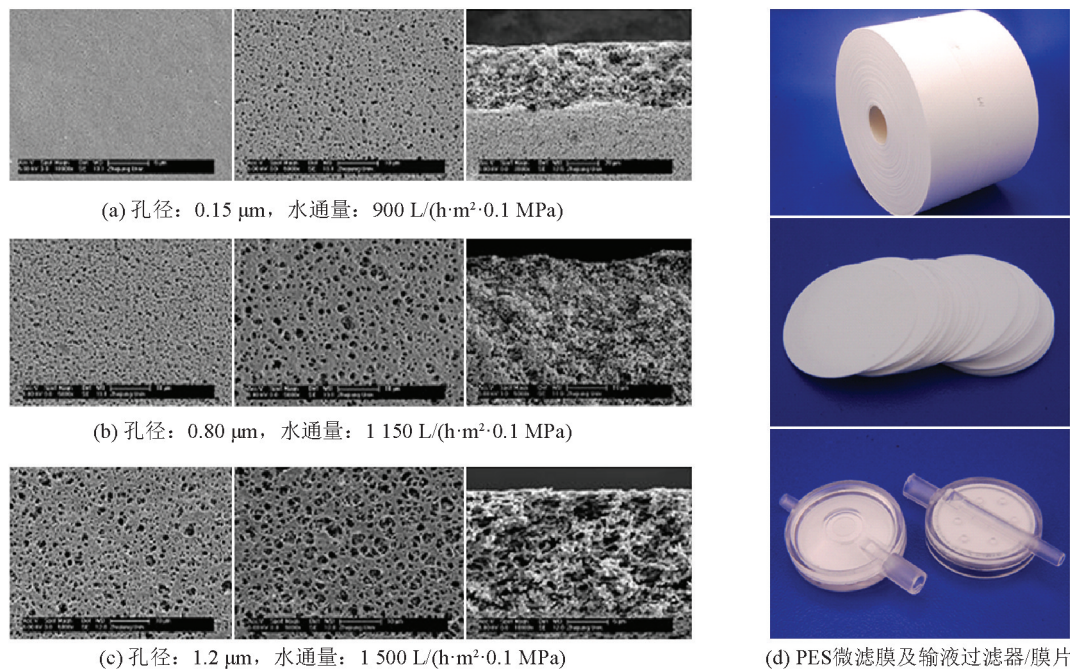


图9 医用PES平板微滤膜材料微观结构及膜实物和过滤器

Fig. 9 SEM image of produced flat PES microfiltration membranes and medical filters

6 结语

在基础与应用两个层面较系统地研究了两亲高分子共混微孔膜,提出两亲高分子在共混膜中的结构模型,解释了表面富集及膜组成、结构稳定化的机理,实现了对PVDF、PVC、PES等微孔膜材料的亲水及抗污染改性,开发出多种高性能膜材料并实现了产业化生产与应用。两亲高分子共混膜材料的发展,现阶段存在的主要问题是两亲高分子原料种类少、规模化生产难度大,两亲高分子的规模化生产和应用是超微滤膜材料方向的最大挑战。两亲高分子的设计与合成、成膜过程的控制、两亲高分子对分离膜材料的高性能化和多功能化(如生物相容性、离子吸附、生物催化、环境响应性、纳滤功能等)改性基础问题和实用技术,仍将是本领域和研究团队未来研究的重点内容。

参考文献

- [1] Zhao Y H, Zhu B K, Ma X T, et al. Porous membranes modified by hyperbranched polymers I. Preparation and characterization of PVDF membrane using hyperbranched polyglycerol as additive [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 290: 222-229.
- [2] Gao X L, Wang H Z, Wang J, et al. Surface-modified PSF UF membrane by UV-assisted graft polymerization of capsaicin derivative moiety for fouling and bacterial resistance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 445: 146-155.
- [3] Zhu L P, Yi Z, Liu F, et al. Amphiphilic graft copolymers based on ultrahigh molecular weight poly(styrene-alt-maleic anhydride) with poly(ethylene glycol) side chains for surface modification of polyethersulfone membranes [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(6): 1907-1914.
- [4] Sui Y, Wang Z N, Gao X L, et al. Antifouling PVDF ultrafiltration membrane incorporating PVDF-g-PHEMA additive via atom transfer radical graft polymerizations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 413-414: 38-47.
- [5] Zhao Y H, Qian Y L, Zhu B K, et al. Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymers with different structures in phase inversion process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310: 567-576.
- [6] Zhao Y H, Zhu B K, Kong L, et al. Improving hydrophilicity and protein resistance of poly(vinylidene fluoride) membranes by blending with amphiphilic hyperbranched-star polymer[J]. *Langmuir*, 2007, 23: 5779-5786.
- [7] 钱艳玲, 王建华, 朱宝库, 等. 两亲性梳状聚醚硅氧烷对相转化法聚偏氟乙烯多孔膜的共混改性作用研究[J]. *高分子学报*, 2007(12): 1168-1175.
- [8] 庞东旭, 王建宇, 王灵辉, 等. 两亲性PVP-PMMA嵌段共聚物的合成及其对聚偏氟乙烯多孔膜亲水化改性的研究[C]//第六届全国膜与膜过程学术报告会论文摘要集. 天津: 天津大学, 2008: 93-94.
- [9] Pang D X, Liu W D, Li T, et al. Tri-block copolymers of methyl methacrylate/*N*-vinyl pyrrolidone and their hydrophilic effects on poly(vinylidene fluoride) porous membranes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119: 2953-2960.
- [10] Liu F, Xu Y Y, Zhu B K, et al. Preparation of hydrophilic and fouling resistant poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 345: 331-339.
- [11] Wang J Y, Xu Y Y, Xu H, et al. Synthesis of an amphiphilic glucose-carrying graft copolymer and its use for membrane surface modification [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(5): 2914-2923.
- [12] Qiu G M, Zhu B K, Xu Y Y, et al. Synthesis of ultra-high molecular weight poly(styrene-alt-maleic anhydride) in supercritical carbon dioxide [J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 3231-3237.
- [13] 邱广明. 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[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [14] Liu F, Zhu B K, Xu Y Y. Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)-grafted-acrylic acid membrane by electron beam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105: 291-296.
- [15] Liu W D, Zhang Y H, Fang L F, et al. Antifouling property of poly(vinyl chloride) membranes modified by amphiphilic copolymers P(MMA-*b*-MAA) [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2012, 30: 568-577.
- [16] 刘卫东. PMMA基两亲高分子的合成及其对NIPS法聚合物微孔膜的共混改性[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [17] 陈清, 白新征, 杨芳, 等. PVC合金超滤膜在海水淡化预处理中的应用[C]//北京国际海水淡化高层论坛论文集. 北京: 中国膜工业协会, 2012: 747.
- [18] 朱利平. 聚醚砜、聚醚砜酮多孔膜的结构可控制备及其表面改性[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.

(下转 112 页)