

温度和pH值响应型高分子智能膜的制备及应用

江萍, 吴义强

中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004

摘要 温度和pH值响应型高分子智能膜在物质分离、控制释放等领域有着非常广阔的应用前景。综述了温度和pH值响应型高分子智能膜的制备方法和应用现状, 阐述了非极性和自支撑温度和pH值响应型高分子智能膜的构筑方法、构效关系及响应机制, 展望了对温度和pH值响应型高分子智能膜研究的发展趋势。

关键词 高分子智能膜; 温度响应性; pH值响应性

随着科技技术的更新, 人类对自主机制的进一步了解, 对膜材料进行功能化和智能化, 开发出能对外界刺激作出响应的膜已成为必然趋势。这种能对外界刺激做出响应的膜被称为智能型膜或环境响应型膜。智能膜的结构、有效孔径、膜的通量以及膜的性能会随着外界刺激如光、电、温度、pH值、化学因素等的改变发生变化, 这种既兼顾传统膜材料优势又能对外界刺激做出响应的特点, 促使智能膜材料成为了新型的功能性膜材料^[1]。智能膜在物质的分析检测、分离提纯、药物释放、人工器官等领域具有广阔的应用前景。

高分子膜作为高分子材料中的一种, 相比于无机材料, 具有多重结构层次性及分子间作用力弱的特点, 主链和侧链更容易引入官能团, 分子链或集聚态结构更容易进行设计, 即更容易实现智能化, 能有效结合智能聚合物的响应型和多孔基材膜良好的优点。按照高分子智能膜对环境刺激响应的不同分为温度响应型、电场响应型、离子强度响应型、葡萄糖浓度响应型、pH值响应型、光照响应型及分子识别响应型等不同的类型。而温度和pH值变化不仅自然存在的情况很多, 而且很容易靠人工实现, 所以温度和pH值响应型高分子智能膜一直是国内外的研究热点。

1 温度响应型高分子智能膜

当一种高分子分离膜的孔径、渗透速率等随着所处环境温度改变而发生敏锐的响应变化和突跃性变化时, 这种高分子分离膜称为温度响应型高分子膜, 当温度响应型高分子膜

在某一温度吸溶剂量和吸水量有突变性的变化时, 这一温度称为最低临界溶液温度(LCST)。因为温度变化自然存在的情况很多, 但是更容易通过人工实现, 所以迄今为止, 对温度响应型智能化开关膜的研究比较多。聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)是一种常用且典型的温敏型高分子, 它在华氏32℃以下时, 聚合物链段会由于酰胺键与水分子强烈的氢键相互作用而水合膨胀; 当外界温度高于华氏32℃时, 聚合物链段又会因为链段之间非极性的增加而剧烈收缩。即华氏32℃为其最低临界溶解温度(LCST)^[2]。这种显著的体积变化与外界温度的改变紧密相关, 因此利用这种特性可以制得对温度敏感性十分突出的智能膜。

目前主要有两种温敏型智能膜的可控渗透机制^[3]。第1种是凝胶扩散机制。在低温下, PNIPAAm基凝胶溶胀, 渗透介质的扩散速度快; 高温下, PNIPAAm基凝胶溶胀收缩, 渗透物质的扩散速度相对较慢。由此证实了“高开低开”的控制模式。第2种被称为阀门机制。在低温下, 温敏型聚合物由于强烈的氢键作用水合膨胀, 导致膜上的孔“关闭”, 阻止了渗透物质的通过; 但是在高温下, 聚合物由于非极性作用链段收缩, 从而使膜上的孔“打开”, 这时, 渗透物质便可以自由通过。在整个体系中, 形成了“高开低关”的控制模式, 而温度就是里面的阀门, 控制着膜的通量。而温敏型膜的开关形式大致可分为填充型微球开关^[4]、覆孔型和接枝链开关^[5]及填充型接枝链开关^[6]3种(图1^[4])。

收稿日期: 2015-12-15; 修回日期: 2016-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(31530009)

作者简介: 江萍, 博士, 研究方向为智能材料、生物质复合材料, 电子信箱: jiangping0122@163.com; 吴义强(通信作者), 教授, 研究方向为木材科学、木材功能性改良、生物质复合材料, 电子信箱: wuyiq0506@126.com

引用格式: 江萍, 吴义强. 温度和pH值响应型高分子智能膜的制备及应用[J]. 科技导报, 2016, 36(9): 22-30; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.002

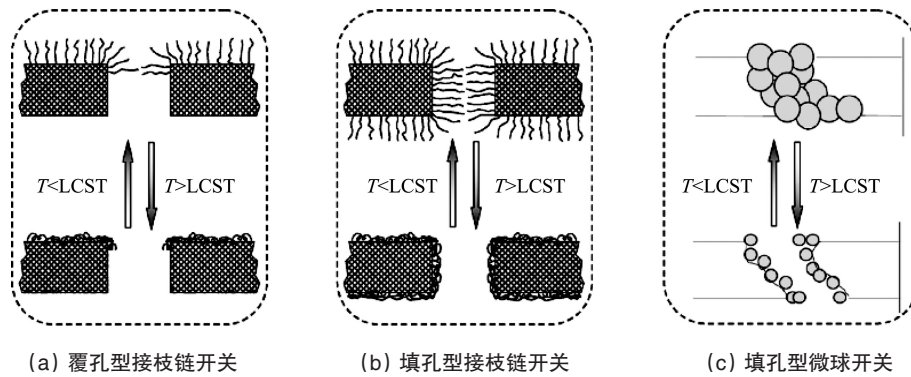


图1 不同开关形式的温度响应型智能开关膜

Fig. 1 Temperature responsive intelligent switching membrane of different switching forms

2 pH值响应型高分子智能膜

pH值响应型的高分子膜是在基材膜上面接枝具有pH值响应型的聚电解质开关,从而实现定点定位控制释放、以及pH值响应型分离,在酶固定、物料分离、化学阀、药物释放等领域具有广阔的应用前景。对于阴离子型聚电解质,一般含有官能基团—COOH,例如聚丙烯酸(PAA)和聚甲基丙烯酸(PMAA),它们在低pH值下,—COO—质子化,疏水作用起主导作用,导致含羧基基团聚合物链卷曲,使微孔膜上孔径变大,从而有利于渗透介质的通过^[7]。在高pH值下,—COOH电离成—COO⁻,使聚合物链上电荷密度增大,聚合物链段上的电荷相互排斥,聚合物链舒展,微孔的孔径变小,渗透介质难以通过。聚合物弱电解质的链段构象的转变点由聚合物的pKa值决定。这个机制被称为“通透孔(through-pore)机制”^[8],它适用于pH值响应型膜。在高pH值情况下的聚阴离子膜呈现开放状态,而在低pH值的情况下呈现出关闭状态。这一行为可用“通透聚合物机制”解释:聚合物溶胀,渗透物质扩散;聚合物收缩,渗透物质扩散受阻。而对于含叔胺基的甲基丙烯酸酯类单体而言,其中的叔胺基团与—COOH这种碱-溶胀型基团相反,是一种酸溶性基团。在低pH值时,由于叔胺基团质子化,聚合物链因为电荷间的互相排斥而舒展,微孔孔径变小,渗透介质难以通过。在高pH值时,基团质子化作用减弱或者消失,聚合物链段上的电荷间的互相排斥力减弱而使聚合物之间的吸引力增强,聚合物的总体水力直径减小,聚合物链卷曲,使微孔膜上的孔径变大,从而有利于渗透介质的通过。聚甲基丙烯酸(2-N, N-二乙胺基)乙酯(PDEAEMA)是目前研究最多的含叔胺基团的聚合物之一。PDEAEMA在水溶液中的pKa为6.5~6.9,具体的值取决于链长以及测试方法^[9]。其他研究得比较多的阳离子基团(酸溶性基团)有咪唑^[10, 11]、吡啶^[12]等。

3 pH值和温度响应型高分子膜的制备方法

3.1 共混法

制备pH值和温度响应型高分子智能膜最简单且最重要的方法之一就是共混法。Bareck等^[13]采用简单、经济有效的

方法制备可用于离子交换的pH值响应型超滤膜。具体过程是,首先将PSF和PAA分别溶于DMF,再将这两种溶液按照一定比例混合,采用相转化法成膜。这种PSF/PAA共混超滤膜可以用来除去水中的某些重金属离子。研究发现。当pH值大于5.7时,超滤膜对铅、镉、铬的排斥效率高达100%。当pH值低时,排斥效率也相应降低^[14]。但是,在制备膜的过程中,会洗脱掉部分PAA。Zhang等^[15]首先采用水相分散聚合制备PNIPAm-co-PMAA纳米粒子,然后再用透析袋透析提纯纳米粒子,等纳米粒子干燥后,将其与乙基纤维素混合制备出温度和pH值双响应的薄膜。为了避免纳米粒子从复合薄膜表面泄露出来,将聚电解质涂层附在薄膜表面。通过薄膜的透水量测试证明薄膜具有pH值和温度响应型行为。薄膜的渗透率温度响应型是由薄膜中PNIPAm在不同温度下构型的变化所赋予的,而薄膜的渗透率pH值响应型是由PMAA在不同pH值下构型的变化所赋予的。

总之,采用共混法制备pH值或温度响应型薄膜是一种简单且常用的方法。但是这种方法也有很明显的缺点,例如在膜的使用过程中,温度或pH值响应型聚合物会从膜中泄露出来^[13]。而且,由这种方法制备出的薄膜随pH值或温度变化的渗透率变化范围不是很大,又因为pH值响应和温度响应基团是穿插在聚合物基质中,所以响应的灵敏度很大程度上依赖于薄膜的离子交换能力。为了解决这些问题研究者不断开发新的方法来增加薄膜中响应组分的效率。

3.2 孔-填充法

Childs等^[23]研制出微孔膜的微孔中填充交联的聚电解质,以制备孔-填充的pH值响应型薄膜。制备过程如下:首先将多孔膜基材沉浸在响应性单体、引发剂、交联剂等的混合物中,然后发生聚合和交联反应。Hu等^[16]通过原位交联聚丙烯酸在疏水的、多孔基质PVDF膜材的微孔中,制备出的薄膜具有pH值响应性,研究表明膜材在pH值为2.5~7.4范围内体现出可逆的pH值响应性。当PVDF薄膜中的微孔填充了PAA后,它的性能发生了永久的变化。填充后的PVDF薄膜的水通量低于未改性的PVDF薄膜,这是由于凝胶的体积膨胀效应占据了微孔的空间,即便在低pH值时,也是如此。Hu

等^[17]模拟由孔-填充法制备的 pH 值响应型 PVDF-PAA 薄膜中孔的结构对 pH 值的依赖性,当凝胶引入到 PVDF 膜孔洞之后形成了网络结构,使交联的凝胶完全占据基材膜的空体积,从而引起孔密度的增大和孔尺寸的减小。在酸性条件下,凝胶呈现收缩的构型。随着 pH 值从酸性增加到中性,引入其中的 PAA 凝胶带上电荷,然后因为电荷间的相互排斥,带电的凝胶部分伸展重叠,导致结构发生从均相到异相的可逆变化。所以,在有限空间内,孔的数目增多而孔的尺寸减小。通过在膜孔上原位交联聚电解质来实现这种孔-填充薄膜,可以通过光引发聚合、等离子体引发聚合、热引发聚合来实现交联反应。当孔-填充后原来微孔膜上的孔的尺寸减小。所以超滤膜和微滤膜可以通过此方法转变成纳滤膜。这种纳滤膜还可用于除去金属离子。

3.3 表面接枝法

表面接枝法是在聚合物膜表面先通过等离子体、紫外光和高能辐照等物理手段或臭氧、自由基引发剂等化学手段生成反应活性中心,然后生成“聚合物刷”,即活性中心引发单体在膜表面的聚合。接枝法制备智能膜如图 2 所示。

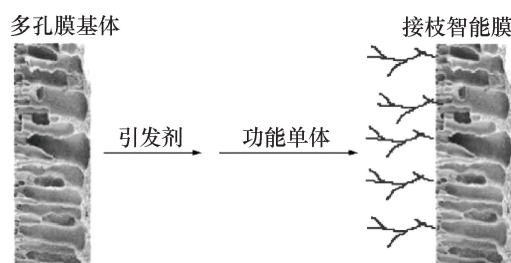


图 2 接枝法制备智能聚合物刷示意

Fig. 2 Schematic diagram of preparation of smart polymer brushes with grafting method

通过在高分子膜上,采用“接枝到(grafting to)”或“接枝自(grafting from)”的途径,在膜上接枝含有温度或 pH 值响应型基团的聚合物,或者接枝温度或 pH 值响应型基团,可以制备温度或 pH 值响应型高分子膜^[18]。根据自由基产生方式的不同,接枝法又可分为热引发接枝^[19]、光引发接枝^[20]、臭氧引发接枝^[21]、等离子体引发接枝聚合^[22]、超临界的二氧化碳接枝技术^[23]、表面引发 RAFT 聚合^[24]、表面引发 ATRP 接枝聚合^[25]、氧化还原接枝^[26]。表面接枝法是制备 pH 值和温度响应型膜材的有力工具。但是,接枝法在目前仍存在一些难以解决的问题,即聚合物链段在膜表面的接枝密度和膜表面聚合物链段的分子质量难以掌握控制,从而使膜表层结构不够规整,并促使膜的分离受到影响。此外,接枝法的成本较为昂贵,所需设备也较复杂,难以实现工业化生产。

3.4 表面镀膜法

Lee 等^[27]将 PAA-AN 溶液涂布在过滤纸上,制备出 PAA-AN/纤维素 pH 值响应型混合膜。这种薄膜由三层组成,最上层和最底层是 PAA-AN 共聚物,中间层是滤纸,滤纸赋予薄膜一定的强度。这种 PAA-AN/滤纸复合膜在 pH 值为 2.0~9.5

之间显示了 pH 值响应性和响应的可逆性。随着 PAA-AN 接枝共聚物含量的增加, pH 值响应性也随之提高。Ulbricht 等^[27]先采用 ATRP 法制备了 PnBA-*b*-PNIPAAm 聚合物,然后以 PnBA 为锚,将聚合物固定在 PP 微滤膜的表面,通过表面沉积法制备了温度响应型 PP 微滤膜。通过对此膜进行水通量测试,研究证明该膜具有温度响应性。

3.5 成膜物质功能化法

成膜物质功能化法是制备整体性智能膜的常用方法之一,该法主要是使功能性物质通过化学反应从而连接在成膜物质上,再利用相转化法或浇铸使其直接成膜。相转化法制膜是通过某种控制方式使均相的聚合物溶液发生相分离,制备成具有三维立体空间孔结构的薄膜的方法。膜结构形态可以通过相转化的初始阶段来调控,根据诱导聚合物溶液相分离因素的不同,相转化法又可进一步细分为溶剂蒸发相转化、热诱导相转化、气相沉淀相转化以及非溶剂相转化法(NIPS,也称为浸没沉淀相转化)等。其中,NIPS 法工艺参数控制和调节最为方便,可制备各种结构形态的分离膜,成为聚合物分离膜的主流制备方法^[28]。

王闻宇^[29]以聚偏氟乙烯(PVDF)为大分子引发剂,以 CuCl 和 DMDP 为配体,以 NIPPA 为单体,采用 ATRP 法制备了共聚物 PVDF-*g*-PNIPPA,并通过 NIPS 法制备了 PVDF-*g*-PNIPPA 平板智能膜。同时采用碱处理法使 PVDF 粉末可以得到基体改性,用 AIBN 作为引发剂,得到 PVDF-*g*-PNIPPA 共聚物,并采用 NIPS 制备了 PVDF-*g*-PNIPPA 平板膜,研究了这两种方法得到的平板膜的环境响应性,表明平板膜均具有温度响应性。Peinemann 等^[30]先制备了结构规整的 PS-*b*-P4VP 嵌段共聚物,然后采用相转移沉淀法制备 PS-*b*-P4VP 不对称膜。制成的膜的孔径分布非常的窄,分离薄层的厚度为 250 nm。P4VP 是弱电解质,因此具有 pH 值响应特性,但是文中没有报道刺激响应性。Schacher 等^[31, 32]采用 NIPS 法以 PS-*b*-PDMAEMA 为原材料制备了不对称膜。PS 作为膜基材,而 PDMAEMA 赋予膜材 pH 值和温度双重响应性。在水通量测试中,这种不对称膜对温度和 pH 值有独立的响应性。

从以上高分子智能膜的研究现状可知目前高分子智能膜的研究主要集中在对极性膜的改性和对已有膜材的表面改性。而对非极性膜的智能化和自支撑智能膜研究甚少。所以深入研究该类型智能膜的制备方法、构效关系以及响应机制,从而进一步构造具有良好性能的聚合物基智能膜、扩展其应用具有十分重要的意义。

4 表面截留法制备 pH 值响应型聚丙烯微滤膜

聚丙烯(PP)微滤膜具有突出的化学稳定性,良好的机械性能以及很好的热稳定性,但是由于 PP 微滤膜的非极性,有关对 PP 微滤膜智能化的文献报道并不多。其中主要是对 PP 微滤膜进行温度响应性改性^[3]。而对 PP 微滤膜进行 pH 值响应性改性的报道非常少,目前有 Du 等^[33]采用光引发活性接枝聚合在 PP 微孔膜的表面接枝聚丙烯酸(PAA)链段,制备了 pH 值响应性 PP 微滤膜。所以对 PP 微滤膜进行 pH 值响应性

改性有很大的研究空间。

目前常采用自由基聚合^[34]、等离子体引发聚合^[35]、原子转移自由基聚合^[2]、氧化还原聚合^[36]等方法对基材膜进行表面修饰,通过共价键的作用,在膜表面接上一层或多层响应性聚合物链段、聚合物刷或者交联聚合物凝胶。这些方法都属于化学接枝的范畴。这些方法对基材的极性有要求,因此比较适合极性基材的改性。除了这些方法,还有一种简单的非共价键的物理方法,即表面截留法。这种方法是利用一种不仅可以溶胀基材,而且还能溶解改性材料的溶剂或者是混合溶剂,当改性材料与基材作用一定时间后,加入基材的不良溶剂,可以使基材表面迅速收缩而将改性材料分子截留在表面,形成一种表面互穿网络结构,所以这种方法对基材膜的官能团没有要求,因此适用于如PP膜这样的非极性膜^[37,38]。Ulbricht等^[27,39]采用这种方法制备了温敏性的高分子膜。

据文献报道,有很多关于利用PDMAEMA^[40]、P4VP^[41]、PAA^[34-36]、PMAA^[42]这类pH值响应型聚合物制备响应型薄膜的研究。但很少有关于用PDEAEMA基聚合物制备响应型薄膜的报道。

本课题组采用ATRP法制备系列PnBA-*b*-PDEAEMA嵌段共聚物,以PnBA为锚,采用表面截留法制备pH响应型PP微滤膜。未修饰的PP微滤膜和被聚合物IV修饰的PP微滤膜的FT-IR图谱如图3所示。与原微滤膜相比,改性过的微滤膜的FT-IR图谱在1154和1729 cm⁻¹出现了新的吸收峰,它们分别对应于PDEAEMA链段上的C—N和C=O的伸缩振动峰。FT-IR光谱分析证明采用表面截留法以PnBA-*b*-PDEAEMA为修饰剂成功实现了对PP微滤膜的改性。

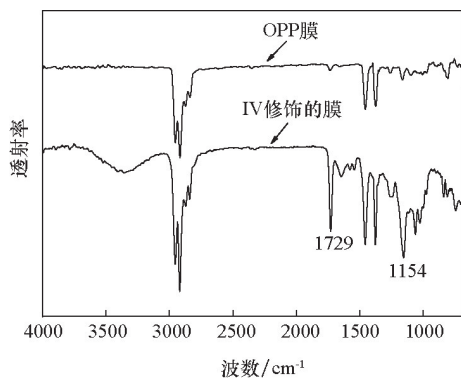
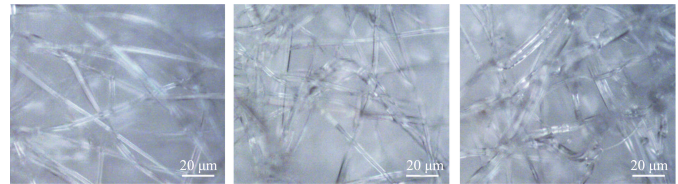


图3 未处理的PP微滤膜及PnBA₄₉-*b*-PDEAEMA₁₀₆处理过的PP微滤膜的红外光谱

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of original and PnBA₄₉-*b*-PDEAEMA₁₀₆ modified PP membranes

图4是未处理的PP微滤膜、共聚物II修饰的微滤膜及共聚物IV修饰的PP微滤膜的偏光图。从图4可以看出,纤维的总体形貌在截留前后变化不大,基本维持了纤维形态。这表明PP微滤膜被修饰剂溶液溶胀时,并没有破坏其中的纤维形态。未经处理的微滤膜的纤维管的外壁是光滑的,而均聚物

II修饰过的微滤膜及共聚物IV修饰过的微滤膜的纤维管的外壁相对粗糙,特别是共聚物IV修饰的微滤膜。这表明通过表面截留法已将PnBA-*b*-PDEAEMA成功截留在PP微滤膜上,而共聚物IV修饰的微滤膜的纤维管的外壁更加粗糙,这也再次证明了共聚物IV的修饰效果比均聚物II的效果更好。



(a) 未处理的PP微滤膜 (b) 聚合物II处理过的PP微滤膜 (c) 聚合物IV处理过的PP微滤膜

图4 PP微滤膜的偏光显微镜图

Fig. 4 Polarized optical microphotographs of PP membranes

微滤膜在不同pH值下的水通量如图5所示。从图5可以看出,未经处理的微滤膜的水通量相对稳定;而采用IV聚合物修饰过的微滤膜在pH值为3.0时水通量最小,随着pH值的增大,水通量在逐渐增大,而在pH值为6.5附近,水通量发生突变,也就是说改性后微滤膜的开关pH值在6.5附近。水通量的变化可归结于PDEAEMA链段在不同pH值的水相中构象的变化^[13]。据文献[43]报道,对于PDEAEMA的均聚物而言,当水溶液的pH值小于6.9时,由于其叔胺基团质子化,使其在水中是可溶的。当水溶液的pH值大于6.9时,由于叔胺基团去质子化,使得PDEAEMA聚集在一起而不溶于水。所以当pH值为3.0时,PDEAEMA链段上的氨基完全质子化,链段充分伸展,使有效孔径最小,水通量最小。随着pH值的增大,氢键作用减弱,链段伸展度降低,膜的有效孔径缓慢增大。当pH值增到6.5附近时,氨基完全去质子化,链段呈现完全卷曲的状态,有效孔径突然增大,水通量突增至与未改性的微滤膜的水通量相近,膜的有效孔径增大到最大值,膜的水通量也达到恒定值。

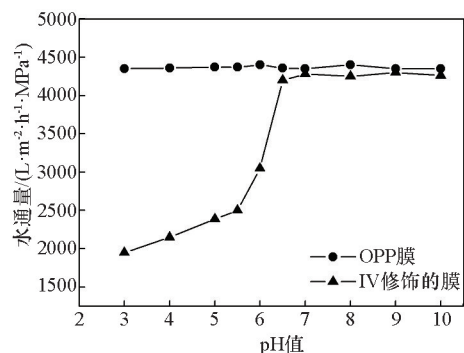


图5 未处理的PP微滤膜及用聚合物IV处理过的PP微滤膜在不同pH下的水通量

Fig. 5 pH-dependent water permeability of original PP membrane and PBA-*b*-PDEAEMA modified PP membrane

5 非溶剂相转化法制备pH值响应型聚苯乙烯微孔膜

由于对膜基材进行表面智能化改性,会给膜带来一定的缺陷,影响膜的其他性能,如力学性能等。聚合物,特别是两亲性环境响应性嵌段共聚物能够将疏水链段卓越的机械性能和亲水链段的可润湿性以及智能性有机地结合起来,可以直接用来制备环境响应型智能膜,而且还能克服由膜基材表面改性带来的一些缺陷,所以采用聚合物直接制备自支撑的环境响应型智能膜已成为该研究领域的研究热点^[32]。

聚苯乙烯(PS)具有优越的防潮和抗水性、优异的耐老化性和防腐性、无毒性和高的透明度,因此对它的智能化一直是人们研究的热点^[44]。ATRP法由于其活性可控,目前已成为制备结构规整的智能型聚合物的常用方法。近年来,有关采用ATRP法制备苯乙烯及其共聚物的报道有很多^[45],但是关于ATRP法制备PS-*b*-PDEAEMA的报道却很少。所以制备出pH值响应型的PS-*b*-PDEAEMA,再直接成膜,对扩展苯乙烯的功能性有重大的意义。

以St和DEAEMA为单体,以EBiB为引发剂,以CuBr/PMDETA为催化体系,采用ATRP法制备系列PS-*b*-PDEAEMA嵌段共聚物,考查了ATRP反应动力学特征。采用NIPS法制备了自支撑的PS基pH-响应型微孔膜,系统地改变成膜工艺

参数,考查挥发时间、溶剂组成、凝胶浴pH值对微孔膜表面结构的影响,对微孔膜进行不同pH值时的水通量测试。

图6是在溶剂组成为25%THF/75%DMF下,在不同挥发时间和不同凝胶浴pH值下制备的P(St)₇₁-*b*-PDEAEMA₈₂的扫描电镜图。比较图6(a)和图6(b)可以发现,虽然两者的挥发时间都是20 s,但是当凝胶浴的pH值为2时,微孔的数量和尺寸远大于当凝胶浴的pH值为7时制得的微孔膜。另外从图6(a)右上角微孔膜的断面图可知,在pH值为2.0时形成了明显的连通孔。而且当凝胶浴的pH值为7时,若挥发时间延长到40 s时,几乎没有微孔生成,如图6(d)所示。分析其原因是PDEAEMA具有pH值响应特性,在水溶液中,当pH值小于6.5时,PDEAEMA上的叔胺基团会全部质子化,而使PDEAEMA溶解;而当pH值大于6.5时,PDEAEMA上的叔胺基团会全部去质子化,而使PDEAEMA变得不溶而团聚^[13]。所以在pH值为2.0的水中,由于PDEAEMA的质子化,PDEAEMA链段溶于pH值为2.0的水中,不仅减缓了传质速率,而且使界面处的聚合物浓度降低,有利于微孔膜的形成。而在pH值为7.0的水中,PDEAEMA的去质子化,PDEAEMA链段不溶于pH值为7.0的水中,加速了液-液分相的速率,使聚合物迅速凝聚在一起,彼此覆盖而在表面没有微孔形成。

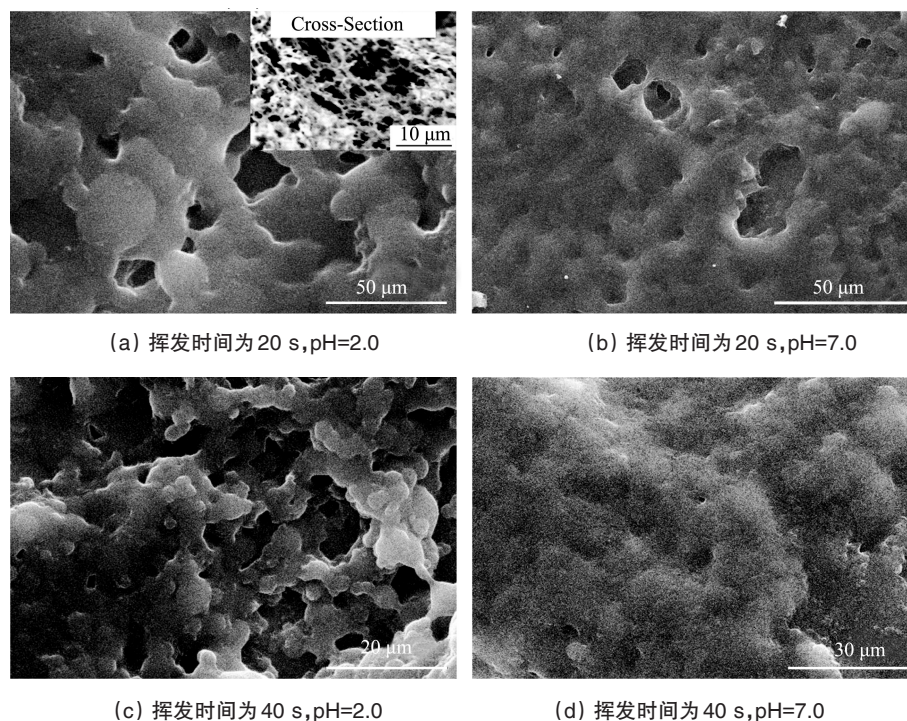


图6 在溶剂组成为25%THF/75%DMF下,在不同的挥发时间和不同的凝胶浴pH值下制备的P(St)₇₁-*b*-PDEAEMA₈₂的扫描电镜图

Fig. 6 SEM micrographs for P(St)₇₁-*b*-PDEAEMA₈₂ membranes casted from solutions of 25%THF and 75%DMF with different "open time" and pH value

以25%THF/75%DMF为溶剂,在挥发时间为20 s的条件下制得P(St)₇₁-*b*-PDEAEMA₃₁微孔膜和P(St)₇₁-*b*-PDEAEMA₈₂微孔膜,对这两种微孔膜进行不同pH值下的水通量测定。

图7反映的是微孔膜在pH值为2.0、6.0、10.0时的水通量。从图7可以看出,对由聚合物P(St)₇₁-*b*-PDEAEMA₃₁制得的微孔膜而言,当pH值为2.0时,几乎检测不到水流量。这是因为

PDEAEMA在水溶液中的pKa值在6.5~6.9,具体的值取决于链长和测试方法。所以当pH值为6.9时,PDEAEMA链段上的氨基由于完全质子化,链段完全伸展,堵塞了微孔,使有效微孔面积几乎为零。当pH值为6.0时,PDEAEMA链段部分去质子化,链段伸展度减小,所以水通量有所提高。当pH值为10.0时,PDEAEMA链段完全去质子化,链段卷曲,有效微孔面积进一步增大,所以水通量进一步提高。对由聚合物 $P(\text{St})_{71}\text{-}b\text{-PDEAEMA}_{82}$ 制得的微孔膜而言,当pH值为2.0时,微孔膜中的亲水部分完全溶胀,几乎检测不到水流量。当pH值为6.0时,PDEAEMA链段部分去质子化,链段伸展度减小,所以水通量有所提高。当pH值为10.0时,PDEAEMA链段完全去质子化,链段卷曲,但是由于聚合物 $P(\text{St})_{71}\text{-}b\text{-PDEAEMA}_{82}$ 中PDEAEMA链段较长,在上述三种情况下的水通量都比 $P(\text{St})_{71}\text{-}b\text{-PDEAEMA}_{31}$ 制得的微孔膜的水通量低,且链段卷曲后对微孔孔径影响不是很大,所以水通量增大的幅度不大。

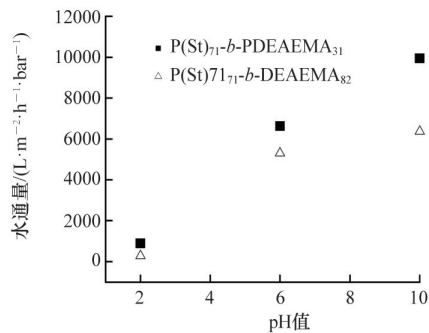


图7 不同pH值下, $P(\text{St})_{71}\text{-}b\text{-PDEAEMA}_{31}$ 膜和 $P(\text{St})_{71}\text{-}b\text{-PDEAEMA}_{82}$ 膜的水通量

Fig. 7 pH-dependent water permeability for $P(\text{St})_{71}\text{-}b\text{-PDEAEMA}_{31}$ and $P(\text{St})_{71}\text{-}b\text{-PDEAEMA}_{82}$ membranes

6 非溶剂相转化法制备pH值响应型乙基纤维素基微孔膜

近年来,随着石油资源逐渐紧缺、原油价格不断攀升、环境污染日益加重等问题的出现,生物可降解材料和生物相容性材料受到越来越多的关注。纤维素广泛存在于植物组织中,是自然界最为丰富的天然高分子,每年通过植物合成能生产出亿万吨的纤维素。纤维素是由其基本结构单元D-葡萄糖通过1-4 β -糖苷键相连接而成,每个 β -D-吡喃葡萄糖单元都有1个伯羟基和2个仲羟基。这些羟基可以形成分子间和分子内的氢键,使纤维素分子链围绕苷键的自由旋转受到阻碍,使分子链具有较强的刚性并很难溶解于一般的溶剂,在很大程度上限制了纤维素的应用。利用纤维素分子链上活泼的羟基,通过一系列与羟基有关的化学反应得到纤维素的衍生物,不仅可以破坏其氢键作用使之可以溶于普通溶剂,还可以通过改变取代基团的种类和取代度以满足不同的

需要^[46]。特别是接枝上具有pH值或温度响应型的功能化支链,可使之具有智能化的特点。在众多纤维素衍生物中,乙基纤维素(EC)具有很好的生物相容性、气体分离选择性、成膜性以及一定的疏水性等优点,经常应用于药物的包裹与可控释放。本课题组通过ATRP接枝聚合,将环境响应性链段引入到乙基纤维素上,实现纤维素的智能化,进而制备出环境响应型微孔膜,对扩展纤维素和壳聚糖的应用领域有重要意义。

图8反映的是 $\text{EC}_{0.4}\text{-}g\text{-PDEAEMA}_{47}$ 在挥发时间均为30 s时,采用不同的溶剂制得的微孔膜的偏光图和扫描电镜图。由图8可知,随着溶剂中THF含量的增大膜孔的平均尺寸减小,但是微孔的数量会增多,且孔径分布均匀。但当THF含量增大到100%,由于THF的挥发量过大,铸膜液的固化程度过高,相转变过程消失,难以形成微孔。

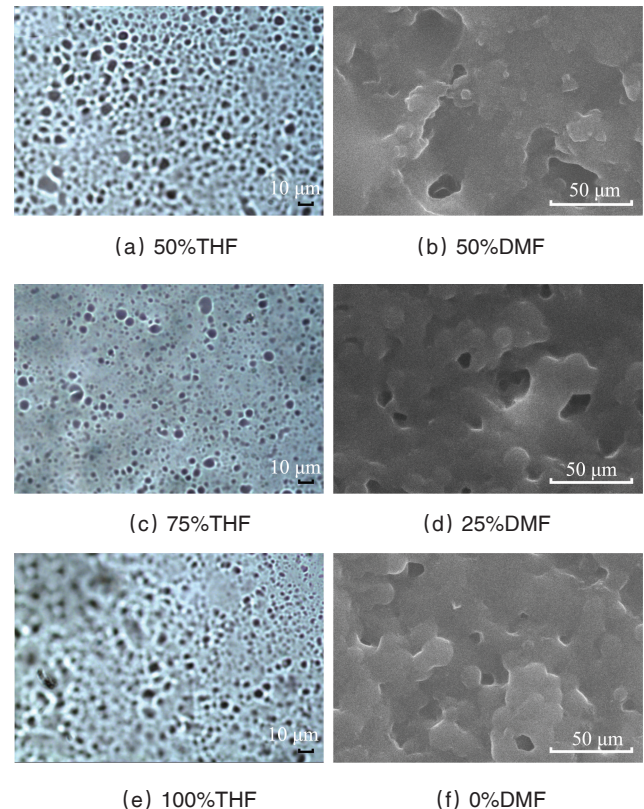


图8 当挥发时间为30 s时, $\text{EC}_{0.4}\text{-}g\text{-PDEAEMA}_{47}$ 在不同溶剂下成膜的偏光图和扫描电镜

Fig. 8 Polarized optical microphotographs (left panel) and SEM images (right panel) for $\text{EC}_{0.4}\text{-}g\text{-PDEAEMA}_{47}$ membranes cast from different solvent mixtures with the same "open time" of 30 s

为了研究挥发时间对微孔膜结构和形貌的影响,将 $\text{EC}_{0.4}\text{-}g\text{-PDEAEMA}_{47}$ 溶于50% THF和50%的混合溶剂中,挥发时间依次定为10、20、30 s及1、2、5 min。当挥发时间为0时,由于接枝共聚物没有足够的时间富集在聚合物-空气界

面上,当玻璃板放入到凝胶浴的时候,铸膜液逐渐消散,所以没有膜形成。由 $EC_{0.4}-g-PDEAEMA_{47}$ 制得的微孔膜的扫描电镜图如图9所示。随着挥发时间从10 s延长到1 min,膜上的孔径变小,分布更加均匀。当挥发时间延长至5 min,几乎没有膜孔产生。分析其原因是,当将涂布有聚合物膜液的玻璃

板放入凝胶浴中,本来舒展的聚合物链会突然蜷曲,导致孔的形成。随着挥发时间的延长,在溶剂挥发的时候,聚合物链有足够的时间在聚合物-空气界面上伸展定型,挥发时间越长,铸膜液在放入凝胶浴前的固化程度增大,导致相转变过程减缓并可控,微孔的尺寸减小,但孔径分布均匀。

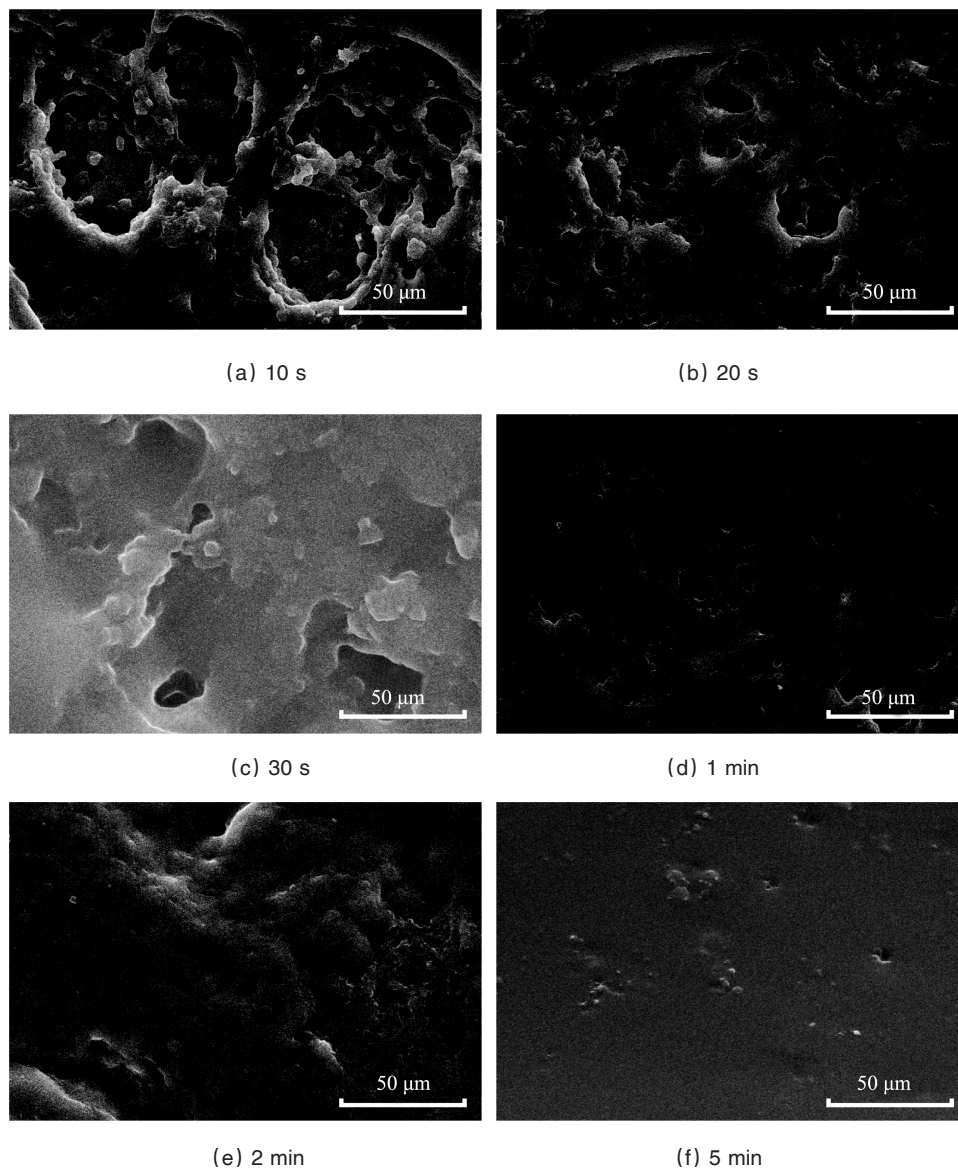


图9 当溶剂为50%THF/50%DMF时, $EC_{0.4}-g-PDEAEMA_{47}$ 在不同挥发时间下制得的微孔膜的扫描电镜图
Fig. 9 SEM images of membranes from $EC_{0.4}-g-PDEAEMA_{47}$ cast from solutions of 50% THF and 50% DMF after different "open times"

将 $EC_{0.4}-g-PDEAEMA_{47}$ 在溶剂组成为50%THF/50%DMF,挥发时间为30 s的条件下制得的微孔膜进行水通量测定。图10反映的是上述微孔膜在pH值分别为2.0、6.0、10.0时的水通量,以及在这3种状态下,微孔内部状态的简单示意图。从该图可知,微孔膜的水流量在pH值为2.0时几乎为0。这是因为PDEAEMA完全质子化,链段处于伸展状态,堵

塞了微孔。当pH值为6.0时,水通量有很大提高,这是由于PDEAEMA部分去质子化,链段没有之前那么伸展,使得有效微孔面积增大。当pH值为10.0时,水通量进一步提高,原因是当pH值大于6.9后,PDEAEMA链段上的叔胺基团完全去质子化而蜷曲,使微孔面积增大。

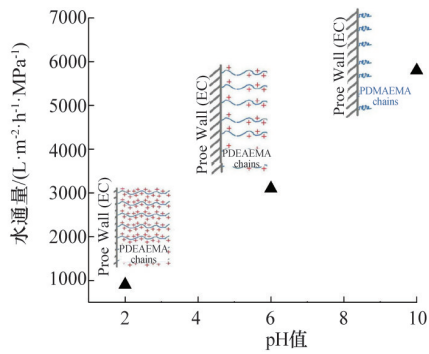


图 10 当溶剂为 75%THF/25%DMF、挥发时间为 1 min 时,由 $EC_{0.2}-g-PDEAEMA_{32}$ 制得的膜在不同的 pH 值下的水通量,以及在不同状态下的膜孔内部相对应的示意图

Fig. 10 Water permeability and schematic diagram of the different states of the inner part of pore of $EC_{0.4}-g-PDEAEMA_{47}$ membranes cast from 50%THF and 50%DMF under the "open time" of 30 s and different on pH values

7 结论

由于受多种因素制约,环境响应型智能膜材料和膜技术目前仍处于基础研究阶段,未来可从以下方面加强:1) 在采用 NIPS 法制备响应性微孔膜的过程中,还有很多工艺参数需要考虑,例如铸膜液的浓度等,另外微孔膜的性能指标除了孔径、微孔分布之外,还有孔隙率、闭孔或开孔结构都值得研究;2) 研究响应接枝链长、接枝密度、微孔的空隙率等对微孔膜响应灵敏度的影响;3) 从节约能源和保护环境角度考虑,选择天然高分子作为研究对象是未来的发展趋势,将环境响应型链段引入到天然高分子上,例如纤维素、壳聚糖等,制备出环境响应型微孔膜,对扩展纤维素和壳聚糖的应用领域有重要意义。

致谢 中南林业科技大学木材科学与技术国家重点学科、“木竹资源高效利用”湖南省高校 2011 协同创新中心、湖南省普通高等学校生物质复合材料重点实验室提供平台支持。

参考文献 (References)

[1] Schmaljohann D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, 58(15): 1655-1670.
 [2] Lokuge I, Wang X J, Bohn P W. Temperature-controlled flow switching in nanocapillary array membranes mediated by poly(N-isopropylacrylamide) polymer brushes grafted by atom transfer radical polymerization [J]. *Langmuir*, 2007, 23(1): 305-311.
 [3] Nakayama H, Kaetsu I, Uchida K, et al. Preparation of temperature responsive fragrance release membranes by UV curing[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 67(2): 131-136.
 [4] Zhang K, Wu X Y. Temperature and pH-responsive polymeric composite membranes for controlled delivery of proteins and peptides[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(22): 5281-5291.
 [5] Yang B, Yang W T. Thermo-Sensitive switching membranes regulated by pore-covering polymer brushes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 218(1-2): 247-255.

[6] Xie R, Li Y, Chu L Y. Preparation of thermo-responsive gating membranes with controllable response temperature[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 289(1-2): 76-85.
 [7] Zhao C S, Nie S Q, Tang M, et al. Polymeric pH-sensitive membranes—A review [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(11): 1499-1520.
 [8] Ito Y, Ochiai Y, Park Y S, et al. pH-sensitive Gating by conformational change of a polypeptide brush grafted onto a porous polymer membrane [J]. *Journal of American chemical society*, 1997, 119(7): 1619-1623.
 [9] Wang D Q, Tan J J, Kang H L, et al. Synthesis, self-assembly and drug release behaviors of pH-responsive copolymers ethyl cellulose-graft-PDEAEMA through ATRP[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 195-202.
 [10] Vladimir T. Multifunctional and stimuli-sensitive pharmaceutical nanocarriers[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2009, 71(3): 431-444.
 [11] Park H W, Jin H S, Yang S Y, et al. Tunable phase transition behaviors of pH-sensitive polyaspartamides having various cationic pendant groups [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2009, 287(3): 919-926.
 [12] Franck-Lacaze L, Sizat P, Hugué P. Determination of the pK(a) of poly(4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 326(2): 650-658.
 [13] M'Bareck C O, Nguyen Q T, Alexandre S, et al. Fabrication of ion-exchange ultrafiltration membranes for water treatment I. Semi-interpenetrating polymer networks of polysulfone and poly(acrylic acid)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 278(1-2): 10-18.
 [14] Mbareck C, Nguyen Q T, Alaoui O T, et al. Elaboration, characterization and application of polysulfone and polyacrylic acid blends as ultrafiltration membranes for removal of some heavy metals from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3): 93-101.
 [15] Zhang K, Huang H Y, Yang G C, et al. Characterization of nanostructure of stimuli-responsive polymeric composite membranes[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4): 1248-1255.
 [16] Hu K, Dickson J M. Development and characterization of poly(vinylidene fluoride)-poly(acrylic acid) pore-filled pH-sensitive membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 301(1-2): 19-28.
 [17] Hu K, Dickson J M. Modelling of the pore structure variation with pH for pore-filled pH-sensitive poly(vinylidene fluoride)-poly(acrylic acid) membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 321(2): 162-171.
 [18] Abu Seman M N, Khayet M, Bin Ali Z I, et al. Reduction of nanofiltration membrane fouling by UV-initiated graft polymerization technique [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 355(1-2): 133-141.
 [19] Shi Q, Su Y L, Ning X, et al. Graft polymerization of methacrylic acid onto polyethersulfone for potential pH-responsive membrane materials [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 347(1-2): 62-68.
 [20] He D M, Susanto H, Ulbricht M. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(1): 62-98.
 [21] Li W H, Liu P B, Zou H W, et al. pH sensitive microporous polypropylene membrane prepared through ozone induced surface grafting[J]. *Polymers of Advanced Technologies*, 2009, 20(3): 251-257.
 [22] Akamatsu K, Yamaguchi T. Novel preparation method for obtaining pH-responsive core-shell microcapsule reactors[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(1): 124-130.
 [23] Tong G S, Liu T, Zhao L, et al. Supercritical carbon dioxide-assisted preparation of polypropylene grafted acrylic acid with high grafted content and small gel percent[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, 48(3): 261-268.
 [24] Zhou J, Li W, Gu J S, et al. Development of a novel RAFT-UV graft-

- ing technique to modify polypropylene membrane used for NOM removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71(2): 233-240.
- [25] Schepelina O, Poth N, Zharov I. pH-responsive nanoporous silica colloidal membranes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(12): 1962-1969.
- [26] Wang M, An Q F, Wu L G, et al. Preparation of pH-responsive phenolphthalein poly(ether sulfone) membrane by redox-graft pore-filling polymerization technique[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 287(2): 257-263.
- [27] Guo H F, Ulbricht M. Preparation of thermo-responsive polypropylene membranes via surface entrapment of poly (N-isopropylacrylamide)-containing macromolecules[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 372(1-2): 331-339.
- [28] Su M, Teoh M M, Wang K Y, et al. Effect of inner-layer thermal conductivity on flux enhancement of dual-layer hollow fiber membranes in direct contact membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 364: 278-289.
- [29] 王闻宇. 聚偏氟乙烯智能膜的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2006.
Wang Wenyu. Preparation and Properties of Intelligent Poly(vinylidene fluoride) Membranes[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2006.
- [30] Peinemann K V, Abetz V, Simon P F W. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(12): 992-997.
- [31] Schacher F, Ulbricht M, Müller A H E. Self-supporting, double stimuli-responsive porous membranes from polystyrene-block-poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate) diblock copolymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(7): 1040-1045.
- [32] Schacher F, Rudolph T, Wieberger F, et al. Double stimuli-responsive ultrafiltration membranes from polystyrene-block poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate) diblock copolymers[J]. *Applied Materials and Interfaces*, 2009, 1(7): 1492-1503.
- [33] Du J, Tao C Y, He X, et al. Environmentally sensitive microfiltration membranes with pH responsive valve[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2007, 14(Suppl 3): 472-475.
- [34] Karppi J, Akerman S, Akerman K, et al. Adsorption of metal cations from aqueous solutions onto the pH responsive poly(vinylidene fluoride grafted poly (acrylic acid)(PVDF-PAA) membrane[J]. *Journal of Polymer Research*, 2010, 17(1): 71-76.
- [35] Li C Y, Cao B, Wang W C, et al. pH-induced on-off switching of polycarbonate track-etched membranes by plasma-induced surface grafting[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(10): 698-703.
- [36] Lue S J, Chen C H, Shih C M, et al. Grafting of poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) on micro-porous polycarbonate films: regulating lower critical solution temperatures for drug controlled release[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 379(1): 330-340.
- [37] Guo H, Ulbricht M. Surface modification of polypropylene microfiltration membrane via entrapment of an amphiphilic alkyl oligoethyleneglycol ether[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 349: 312-320.
- [38] Guo H, Ulbricht M. The effects of (macro) molecular structure on hydrophilic surface modification of polypropylene membranes via entrapment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 350: 99-109.
- [39] Berndt E, Ulbricht M. Synthesis of block copolymers for surface functionalization with stimuli-responsive macromolecules[J]. *Polymer*, 2009, 50(22): 5181-5191.
- [40] Jain S, Bajpai A K. Investigation of water sorption and blood compatible behaviors of polyethylene glycol (PEG) plasticized membranes of poly (vinyl alcohol-g-acrylonitrile)[J]. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 2012, 4(6): 469-478.
- [41] Franck-Lacaze L, Sizat P, Huguet P. Determination of the pKa of poly (4-vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 326(2): 650-658.
- [42] Du J, Tao C Y, He X, et al. Environmentally sensitive microfiltration membranes with pH responsive valve [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2007, 14(Suppl 3): 472-475.
- [43] Liu S, Billingham N C, Armes S P. A schizophrenic water-soluble diblock copolymer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(12): 2328-2331.
- [44] Bousquet A, Ibarboure E, Papon E, et al. Structured multistimuli-responsive functional polymer surfaces obtained by interfacial diffusion of amphiphilic block copolymers[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(9): 1952-1961.
- [45] Hou J W, Shi Q, Stagnaro, P. Aqueous-based immobilization of initiator and surface-initiated ATRP to construct henriocompatible surface of poly (styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene) elastome [J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2013, 111: 333-341.
- [46] Perera D H N, Nataraj S K, Thomson N M, et al. Room-temperature development of thin film composite reverse osmosis membranes from cellulose acetate with antibacterial properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453: 212-220.

Progress in the preparation and application of thermo- and pH-responsive polymer membranes

JIANG Ping, WU Yiqiang

School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China

Abstract The environmental responsive intelligent polymer membrane has broad prospects in the fields of material separation, control and release. In this paper, the preparation methods and applications of the thermo- and pH-responsive polymer membranes are reviewed, and the construction method, the structure activity relationship and the response mechanism of the non-polar and self-support thermo- and pH-responsive polymers are discussed.

Keywords polymer intelligent membrane; thermo-responsibility; pH-responsibility

(责任编辑 刘志远)