

γ 辐射接枝甲基丙烯酸改善聚醚砜膜亲水性的研究

李晶 侯铮迟 谢雷东 张凤英 邓波

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 利用 γ 射线共辐照技术在聚醚砜 (PES) 膜上接枝了甲基丙烯酸。通过改变甲基丙烯酸单体浓度, 获得了具有不同接枝率的改性 PES 膜。研究结果表明, 在单体浓度 $<10\%$ 的范围内, 接枝率与单体浓度成线性关系, 提高接枝率有助于改善聚醚砜膜的亲水性。

关键词 辐射接枝, 亲水性, 聚醚砜, 甲基丙烯酸

中图分类号 O631.3⁺4

膜技术与酶催化合成、遗传工程、超临界流体萃取被称为 21 世纪食品、医药等工业的四大重要技术。聚醚砜 (PES) 是一种综合性能优良的聚合物膜材料, 具有热稳定性、耐酸碱、耐腐蚀等性能, 因此 PES 常被用作超滤、纳滤膜的材料。但是, 在实际使用过程中, 被分离物质在疏水性的 PES 膜表面会产生吸附, 从而造成膜污染。大量研究表明^[1-5], 在膜表面接枝一些亲水性的单体, 可以改善膜的亲水性, 降低膜的污染。

利用 γ 射线辐射接枝是改变膜材料表面性质的一个重要方法。 γ 辐射接枝方法简单易行, 能在室温甚至低温下进行。由于辐射接枝反应可以由 γ 射线直接引发, 不需引发剂, 因此可以得到纯净的接枝共聚物。

PES 的分子结构中含有芳香基团 (见图 1), 因此, PES 的辐射敏感性大为降低, 表现出一定的耐辐射性^[6]。由此, 利用辐射接枝技术有可能实现在保持 PES 膜原有优良性能不变的基础上改善其亲水性。

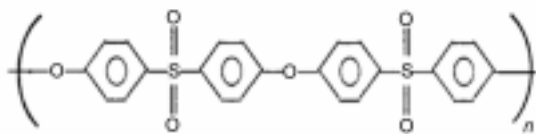


Fig.1 Chemical structure of polyethersulfone

加拿大的 Mok 等在 γ 射线辐照条件下将聚乙二醇接枝到了 PES 中空纤维超滤膜表面, 发现改性 PES 中空纤维膜对猪白蛋白的吸附显著减少, 抗污染能力增强^[7]。但是, 到目前为止, 用 γ 射线在 PES

表面辐射接枝各种单体以改善其亲水性的研究报道还不多。因此, 开展这方面研究无论在理论上还是在应用上都具有重要意义。本工作尝试采用 γ 射线共辐照技术在 PES 膜表面接枝具有一定代表性的单体甲基丙烯酸 (MAc)^[8], 并研究其对 PES 膜亲水性能的影响。

1 实验材料和方法

1.1 样品制备

PES 光膜: 通过相转化法制得, 由上海应用物理研究所新技术中心提供。 α -甲基丙烯酸: 中国医药集团上海化学试剂公司, 化学纯, 使用前未经纯化。辐照: 使用上海应用物理研究所钴源。

PES 膜在使用前先以去离子水作溶剂, 用索氏提取器抽提, 洗去制备膜时残留在膜上的杂质, 并将抽提干净的膜于 60°C 下真空干燥。参照文献[3]、[5]的方法, 将预处理的 PES 膜放入辐照管中, 加入不同浓度的 α -甲基丙烯酸的单体水溶液, 浸泡 PES 膜 16h, 然后通氮气除氧。将上述样品置于钴源在室温下辐照, 辐照剂量率为 0.91kGy/h , 吸收剂量为 15kGy 。以去离子水作溶剂, 将辐照样品在索氏提取器中反复抽提, 以洗除未反应的单体及其均聚物。真空干燥至恒重。称量接枝前后 PES 膜的质量, 并按下式计算接枝率:

$$G = (W_g - W_0) / W_0$$

式中, G 为接枝率, W_0 、 W_g 分别为 PES 膜接枝前后的质量。

第一作者: 李晶, 女, 1979 年 5 月出生, 2002 年毕业于山东师范大学化学系, 现为上海应用物理研究所无机化学专业硕士研究生

通讯联系人: 侯铮迟

收稿日期: 初稿 2004-08-30, 修回 2004-09-20

1.2 分析测试

红外光谱仪 (FT-IR): Avater 360 型, Nicolet 公司。接触角测量仪: JC2000A, 上海中晨数字技术设备有限公司。扫描电镜 (SEM): 1530VP 型, 德国 LEO 公司。

2 结果与讨论

2.1 甲基丙烯酸浓度对接枝率的影响

由图 1 可见, PES 结构中缺少羟基、羧基、氨基、巯基等类的亲水性基团, 表现出较强的疏水性, 以其为原材料制备的滤膜的表面也呈现较强的疏水性。要改善其亲水性, 可以在 PES 的分子链上引入亲水性基团。采用 γ 射线共辐照技术在疏水的高分子膜表面上接枝亲水性单体是一种有效的方法, 在诸多的亲水性单体中, α -甲基丙烯酸具有一定的典型性。本文研究了不同的甲基丙烯酸单体浓度对接枝率的影响。由图 2 可见, PES 膜接枝率随 α -甲基丙烯酸单体浓度的增加而增大。

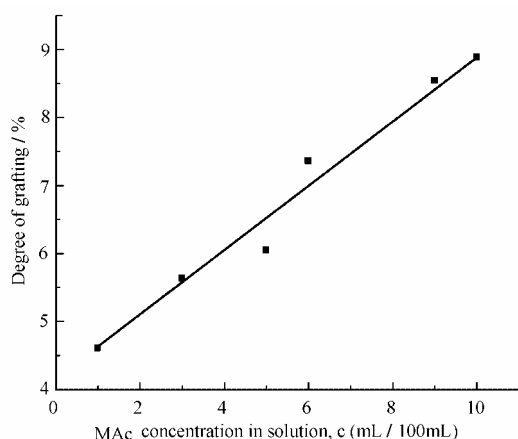


Fig.2 Degree of grafting as a function of MAC monomer concentration

反应机理可以作如下描述: PES 在 γ 射线的作用下, 其分子链上产生活性自由基^[6], 活性自由基进一步与单体或单体自由基反应, 从而形成接枝共聚物。在共辐照条件下, 接枝共聚反应与 α -甲基丙烯酸单体的均聚反应同时存在, 相互竞争, 当单体浓度较高时, 均聚反应将占主导地位。在本文的实验条件下, 当 α -甲基丙烯酸单体浓度大于 10% 时, 辐照后的溶液变得相当粘稠, 均聚现象比较明显。为了抑制均聚反应, 单体的浓度必须控制在一定范围。另外, 添加阻聚剂也可以有效地抑制均聚, 因此, 本文采用的单体都未经纯化, 有意识地保留了阻聚剂的存在。PES 膜不溶于单体水溶液, 因此,

接枝共聚反应是非均相反应。反应首先在高分子膜的表面发生, 随着接枝反应的进行, 单体不断向基材内部扩散, 并与高分子链上的活化点碰撞发生进一步的接枝反应。Hideyuki 等^[9]曾经用 X 光电子能谱 (XPS) 研究发现用光化学法在 PES 膜上接枝甲基丙烯酸的反应不仅发生在膜表面, 而且随着反应时间的增长, 反应也发生在膜的内部, 反应深度可达 15 μm , 约占整个膜厚度的 20%, 这从侧面反映了上述反应机理的合理性。需要指出的是, 改性后的 PES 膜表面增加了基材与单体之间的亲合性, 有利于单体分子向基材内部扩散。在一定浓度范围内, 增加甲基丙烯酸单体浓度可以导致基材与单体的接触几率呈线性增长, 使接枝率线性增加。

2.2 接枝膜结构形态和亲水性能的变化

2.2.1 化学结构的变化 (FTIR-ATR) 将接枝前后 PES 膜的红外图谱 (图 3) 进行对比后可以发现, 接枝后的 PES 膜比接枝前的 PES 膜的红外图谱在 1700—1726 cm^{-1} 之间出现了一个新的峰, 此系羧基中的 C=O 振动峰^[10]。

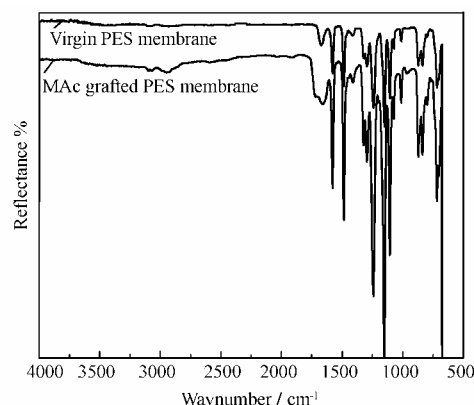


Fig.3 FTIR-ATR spectra of PES membrane grafted with ethacrylic acid (MAc)

在不同接枝率的 FTIR-ATR 图谱 (图 4) 中可以发现, 在 1700—1726 cm^{-1} 区域出现的峰随着接枝率的增加, 峰高逐渐增加。即随着甲基丙烯酸单体浓度的变化, 膜的红外图谱在 1700—1726 cm^{-1} 区域的新出现峰的相对强弱发生明显改变 (即接枝率发生改变)。这与称重法得到的结论一致。而 1700—1726 cm^{-1} 这一区域正是羧基中的 C=O 振动峰强吸收所在位置^[10], 说明 α -甲基丙烯酸已接枝到 PES 膜上^[5], 并且接枝率随单体浓度增加逐渐增大。在图 4 中还可以发现, 接枝膜的 1700—1726 cm^{-1} 新出现峰的峰值有一个微小但明显的低频方向位移 (从 1720 cm^{-1} 变化到 1716 cm^{-1}), 这可能是由于随着接枝的甲基丙烯酸的增多, 羧基中的 -OH 也随之增多,

从而导致分子间的氢键作用增强,使峰值向低频方向位移^[1]。

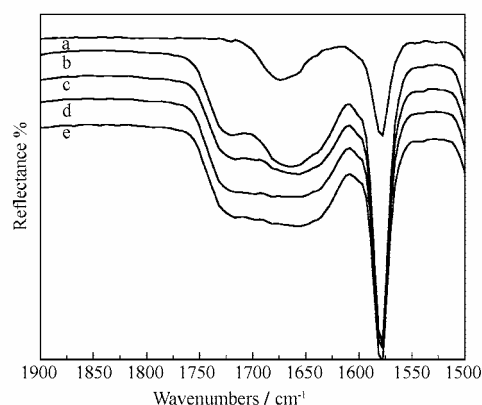


Fig.4 FTIR-ATR spectra of PES membrane with different degrees of MAc grafting

a) non-grafted b-e) grafted,
b) G=4.61% c) G=6.04%,
d) G=7.36% e) G=8.54%

2.2.2 表面型貌的变化(SEM) 图 5 比较了 PES 膜接枝前后的扫描电镜照片,仔细观察后可以发现,在

接枝 PES 膜的表面分布着一些直径约为 50nm 的球状颗粒,这是未接枝 PES 膜所没有的^[5]。显然,这应当是接枝到 PES 膜上的聚甲基丙烯酸接枝链所形成的。实验表明,用同样的方法在成品 PES 超滤膜上接枝甲基丙烯酸后会引引起 PES 膜的水通量下降,说明接枝链所形成的颗粒会堵塞一部分膜孔。堵孔现象可能是由于接枝链过长以致团聚在膜孔里面引起的。一般来说,影响接枝膜的表面形貌的因素主要有两个:一是接枝链的密度,二是接枝链的长度。这也是影响膜的渗透性能的两个主要因素^[11]。通过控制接枝率,大体可以控制接枝链的密度;通过使用链转移剂,则可以降低接枝链的长度。Pieracci 等^[11]曾经在用 N-乙烯基吡咯烷酮接枝改性 PES 膜的实验中使用了链转移剂 2-巯基乙醇,与不使用链转移剂相比,膜的渗透性有了很大提高。总之,在 PES 膜的表面接枝亲水性单体时,通过控制接枝密度和接枝链长度,可以使膜的过滤性能达到最佳。

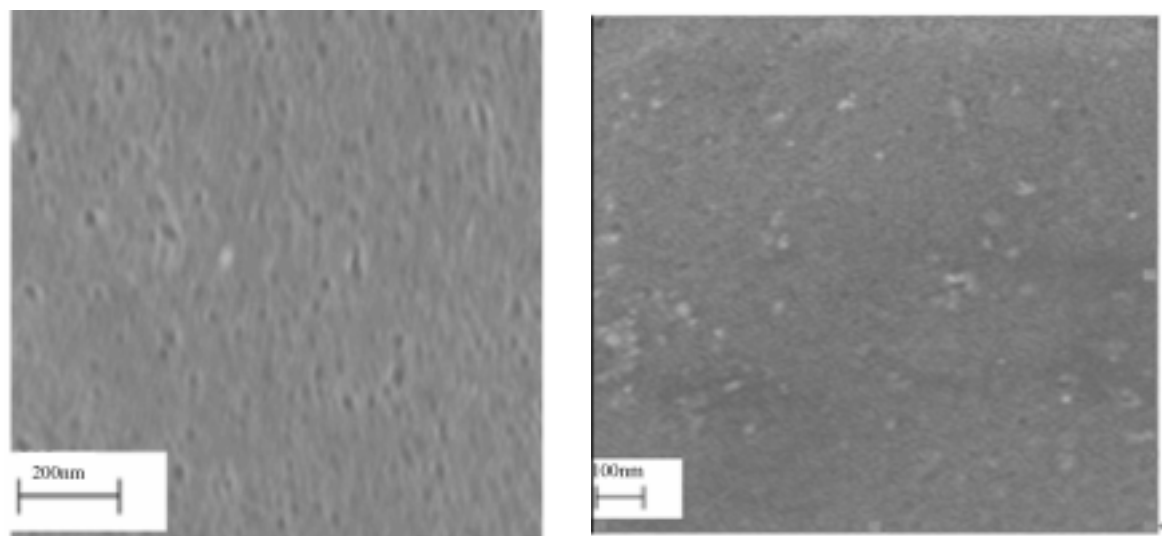


Fig.5 Scanning electron micrographs of PES membranes

(a) non-grafted PES membrane, (b) PES membrane grafted with MAc (G=7.36%)

2.2.3 亲水性能的变化 通过测量接枝前后 PES 膜的表面接触角变化,可以看出膜表面的极性变化^[8],从而判断膜的亲水性能变化。由图 6 可见,改性后的 PES 膜的接触角比未接枝膜的接触角大大降低,说明 PES 膜用 α -甲基丙烯酸接枝改性后,极性变大,亲水性能有了明显提高。并且,接触角随接枝率的提高而减小,说明随着 PES 膜表面接枝的单体的增加,改性膜的亲水性不断增强^[12]。图 6 中还存在着

一个有趣的现象:当接枝率较小时,接触角随接枝率的变化速率较慢,而当接枝率达到一定程度时,变化速率加快。这可能是由于当接枝率较低时,膜表面主要是疏水性的 PES,膜的亲水性随接枝上的单体的增加而缓慢增加。当接枝率达到一定程度时,膜表面主要是亲水性的单体接枝链,膜的亲水性能便随着接枝率的增加迅速增强,表现为接触角减小速率增大。

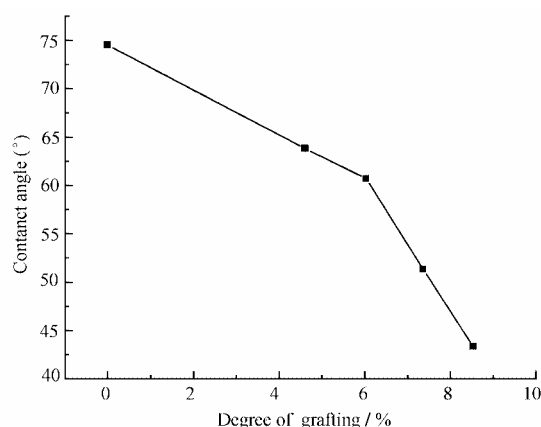


Fig.6 The relationship between contact angle and degree of grafting

3 结论

α -甲基丙烯酸在 PES 膜表面的接枝率在辐照剂量率为 0.91kGy/h、吸收剂量为 15kGy 的条件下,随单体浓度的增加而逐渐增大,提高接枝率有助于改善 PES 膜的亲水性。将亲水性官能团直接接枝到 PES 膜表面上,可以减少重新研究铸膜液配方和制膜条件的过程,使工艺简单化。同时,由于接枝单体与 PES 膜是以化学键结合,克服了表面活性剂改性易脱附的缺点。利用辐射接枝方法在 PES 膜表面接枝亲水性单体,对于改善成品膜的亲水性能有重要意义。

参考文献

- 1 Belfer S, Fainchtein R, Purinson Y, *et al*, J Membr Sci, 2000, **172**(1-2): 113-124
- 2 CHEN Hua, Belfort, Georges. J Appl Polym Sci, 1999, **72**(13): 1699-1711
- 3 John Pieracci, David W Wood, James V Crivello, *et al*. Chem Mater, 2000, **12**(8): 2123-2133
- 4 Kaeselev Bozena, Pieracci John, Belfort Georges. Journal of Membrane Science, 2001, **194**(2): 245-261
- 5 吴玉亭, 施亚钧. 水处理技术, 1995, **21**(1): 21-25
WU Yuting, SHI Yajun. Shuichuli Jishu. 1995, **21**(1): 21-25
- 6 BROWN J R, O'DONNELL J H. Journal of Applied Polymer Science, 1975, **19**(2): 405-417
- 7 Mok S, Worsfold D J, Fouda A, *et al*. Journal of Applied Polymer Science, 1994, **51**(1): 193-199
- 8 Hideyuki Yamagishi, James V Crivello, Georges Belfort. Journal of Membrane Science, 1995, **105**(3): 249-259
- 9 Hideyuki Yamagishi, James V Crivello, Georges Belfort. Journal of Membranes Science, 1995, **105**(3): 237-247
- 10 Belfer S, Purinson Y, Fainshtein R, *et al*. Journal of Membranes Science, 1998, **139**(2): 175-181
- 11 Pieracci John, Crivello James V, Belfort Georges. Journal of Membranes Science, 2002, **202**(1-2): 1-16
- 12 Masahide Taniguchi, Georges Belfort. Journal of Membranes Science, 2004, **231**(1-2): 147-157

Hydrophilicity improvement of polyethersulfone membranes by grafting methacrylic acid with γ -ray irradiation

LI Jing HOU Zhengchi XIE Leidong ZHANG Fengying DENG Bo

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Grafting methacrylic acid onto poly(ether sulfone) membranes was realized by means of simultaneous irradiation in liquids. The modified membranes with different grafting ratios were obtained by changing the concentration of methacrylic acid. It was shown that the grafting ratio increased lineally as the monomer concentration was less than 10% and hydrophilicity of the membranes was improved with increasing grafting ratios.

KEYWORDS Radiation grafting, Hydrophilicity, Poly(ether sulfone), Methacrylic acid

CLC O631.3⁺4