

接枝法制备温度响应型 PVDF-g-PNIPAM 复合膜的研究

肖凯军, 詹婷, 陈仁菊

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 开展碱改性-接枝法制备温度响应型聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合膜的制备工艺的研究。通过强碱改性法, 将 PNIPAM 单体接枝到 PVDF 基膜上, 制备出具有温度响应特性的智能膜。通过测定低临界溶解温度 (LCST)、纯水通量、截留率等指标, 研究不同的交联剂浓度、交联反应温度、接枝率对智能膜的温度响应性能的影响, 并采用傅氏变换红外光谱对复合膜的化学成分进行了表征。红外光谱分析证实已经接枝上了温敏基团 PNIPAM, 实验结果表明, 制备此温度响应型聚偏氟乙烯复合膜的最佳工艺条件为: 交联剂 (MBAA) 浓度 0.02 mol/L, 接枝率 7%, 交联反应温度 50 °C~60 °C。结果同时表明复合膜具有良好的温度响应性能及抗污染性。

关键词: 温度响应; 聚偏氟乙烯复合膜; 接枝法; 强碱改性

文章编号: 1673-9078(2013)1-81-87

Thermo-sensitive PVDF-g-PNIPAM Membrane Preparation via Grafting Copolymerization Method

XIAO Kai-jun, ZHAN Ting, CHEN Ren-ju

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Carry out the research of preparation process of temperature-responding polyvinylidene fluoride (PVDF) composite intelligent membrane by grafting copolymerization method. PNIPAM monomer is grafted onto the PVDF-based membrane by alkali modification method in order to prepare composite intelligent film that having temperature response characteristic. With the determination of the lower critical temperature (LCST), pure water flux, retention and other indicators, it figure out that how the different cross-linking concentration, the temperature of the cross-linking reaction, grafting rate influence the temperature response performance of membrane. And infrared spectral analysis results confirmed that thermo-sensitive group PNIPAM has been grafted onto PVDF membrane. Experimental results showed that the optimum technological conditions are: crosslinking agent (MBAA) concentration 0.02 mol/L, grafting rate 7%, cross-linking reaction temperature 50 °C~60 °C. The results also showed that the compound membrane had good resistance to polluting and temperature response performance.

Keywords: thermo-responsive; composite polyvinylidene fluoride membrane; grafting copolymerization; alkaline modification

随着膜科学技术的迅速发展, 功能膜在现代生活及工业生产中占有越来越重要的地位, 受到了国际上越来越广泛的关注和重视^[1]。自 1984 年 Okahata 等人^[2]制备出能感知和响应外界物理和化学信号的智能膜, 促进了仿生功能膜领域又有了重要的技术进展。由于智能膜在控制释放、化学分离、生物分离、化学传感器、人工细胞、人工脏器、水处理等许多领域具有重要的潜在应用价值^[3], 因此当前膜材料的智能化已成为膜学研究领域发展的一个新方向。温度响应性智能化

收稿日期: 2012-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21176092); “十二五”国家科技支撑计划项目 (2011BAE16B04); 广东省产学研项目 (2010B090400512, 2009B090200020)

作者简介: 肖凯军 (1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事膜材料制备及应用技术研究

开关膜, 是在多孔基材膜上接枝感温性高分子材料开关, 在外界温度变化时, 膜能够响应外界温度的改变, 膜的结构在最低临界溶解温度 (LCST) 发生突变, 从而引起膜的结构与性能发生相应的有规律的变化, 在可控释放、智能控制等方面具有广泛的应用^[4]。

聚偏氟乙烯 (PVDF) 是一种性能优良的膜材料, 具备良好的化学稳定性、热稳定性、机械稳定性等, 已经广泛应用于膜分离领域^[5~6]。聚 (N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 是研究最广泛的一种具有温敏性的聚合物^[7], 由于其分子链上疏水基团 (-CH(CH₃)₂-) 和亲水基团 (-NHCO-) 之间的亲水/疏水平衡受温度影响而使其具有温敏性^[8~13], 且其低临界溶解温度 (LCST) 在 32 °C 附近与人体温度接近, 作为生物智能材料具有较大的应用前景, 因而在水凝胶等领域已经展开了广泛的研究, 其在药物控制释放, 酶的固定化等领域被广

泛研究^[4]，但关于将 PNIPAM 制备成温度感应型智能膜的研究刚刚起步。PNIPAM 材料本身机械性能较差，将其结合在 PVDF 膜上，制备出温度感应型智能膜，在分离领域等具备较好的应用价值。

文献中已有较多的报道，将 PVDF 膜浸入强碱溶液处理一定时间，再放入单体溶剂中加入引发剂反应。碱处理聚偏乙烯脱氟化氢后，处理后的产物不仅仅是脱氢反应后生成的氟取代的聚乙烯，而且还有醚键生成，另外强碱易使其进一步脱氟化氢而形成碳碳三键结构^[15-17]。沈娟^[18]、宋任远^[19]等人研究表明，碱处理过的 PVDF 膜更容易与单体发生接枝聚合反应。

本文采用表面改性法，以 PVDF 膜为基膜，通过强碱改性，使 PVDF 发生自由基消去反应生成碳碳双键和三键，并将 PNIPAM 温敏单体接枝到 PVDF 分子链上，从而制备出温度响应型智能膜。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

PVDF 基膜，上海有机氟材料厂；N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM，化学纯)，上海阿拉丁试剂股份有限公司；四丁基溴化铵 (TBAB，化学纯)，天津市福晨化学试剂厂；过硫酸铵 (化学纯)，哈尔滨化工研究院；N,N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA，分析纯)，哈尔滨化工研究院；二甲基甲酰胺过硫酸钾 (分析纯)，广州市化学试剂厂；N₂ (高纯氮)，普鲁克气体配套设备经营部；次硝酸铋 (分析纯)，广州市化学试剂厂；冰乙酸 (化学纯)，广州市化学试剂厂；乙酸钠 (化学纯)，北京化工厂；聚乙二醇 (10000，化学纯)，天津市富宇精细化工有限公司；牛血清蛋白 (67000，细胞培养级)，上海伯奥生物科技有限公司；KOH (分析纯)，天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 温度响应型智能膜制备流程

通过 PVDF 基膜强碱表面改性法制备温度响应型智能膜。

①先在去离子水中浸泡 10 min，然后在 0.1 mol/L NaOH 浸泡 1 h，用去离子水清洗掉膜表面碱液后浸泡 3 h 至膜表面的碱离子清洗干净，在 60 °C 下烘干至恒重。

②强碱处理：配置 2.5 mol/L 的 KOH 溶液，并加入 3 g TBAB 后，将经过预处理过的 PVDF 基膜放入此浓碱液中，在 60 °C 水浴下反应 10 min，反应结束后用去离子水冲洗 PVDF 膜表面的碱液，洗净后用去离子水浸泡 2 h，并隔大约 30 min 换一次水。以彻底洗净 PVDF 膜表面的碱液。

③接枝改性：将 1 mol/L 的 PNIPAM 溶液与二甲基

甲酰胺溶液按 9:1 的体积比混合，将上述经过强碱液处理过的 PVDF 基膜浸入其中，置于通风橱中室温下反应 3 h。

④配置 0.01 mol/L, 0.02 mol/L, 0.03 mol/L, 0.04 mol/L, 0.05 mol/L 的 MBAA 溶液，并按 1% 的质量比加入 K₂S₂O₈ 引发剂，将处理过的 PVDF 基膜分别编号，放入上述溶液中。各充入氮气 30 min 后，进行密封，在 60 °C 恒温水浴中 1 h。

⑤用去离子水清洗掉膜表面的未反应的离子，放入恒温干燥箱中在 60 °C 下烘干 24 h 后，称重至恒重，制备得 PVDF-g-PNIPAM 复合膜。

1.3 性能测试及分析

1.3.1 膜通量的测试方法

以纯水为介质，用自制的杯式超滤杯在 0.1 MPa 室温条件下测定膜的纯水通量。将待测试膜剪取直径为适当大小的圆形膜片，在室温的蒸馏水中经充分的溶胀后放入超滤装置中。以 0.05 MPa 压力下预压 10 min，在 0.025 MPa 下测定一定时间内通过膜的液体的体积。每个样品测量三次，取平均值作为所测膜的单位时间内料液体积流速 (Q)。按纯水通量计算公式： $J = Q/PA$ 公式进行计算^[1]。

式中 J 为膜的纯水通量 [L/(m²·h·MP)]，Q 为料液的体积流速 (L/h)，P 为操作压力 (MP)，A 为膜的有效面积，m²。

实验装置见图 1。

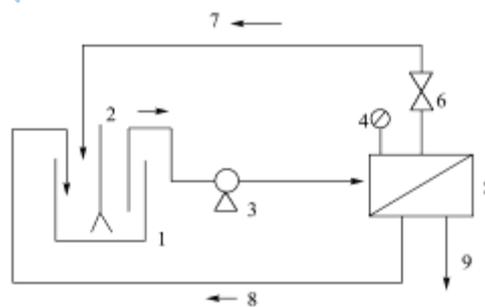


图 1 超滤装置简图

Fig.1 Schematic of the ultrafiltration test unit

注：1-储液槽，2-搅拌器，3-蠕动泵，4-压力表，5-膜装置，6-阀门，7-浓缩液，8-透过液。

1.3.2 接枝率的测试方法

接枝率的测定方法包括称重法、波谱分析法、元素分析法等、示差折光检测器等方法^[20]，本文采用称重法，即通过分析 PVDF 多孔基材膜接枝 PNIPAM 温敏型单体前后的质量变化率得到接枝率。

计算方法： $Y(\text{接枝率}) = [(\text{接枝后膜重} - \text{接枝前膜重}) / \text{接枝前膜重}] \times 100\%$

1.3.3 低临界溶解温度 (LCST) 测试方法

已有大量文献报道过 PNIPAM 共聚物、均聚物、

水凝胶等存在明显的温度响应特性，在低于 LCST 时，PNIPAM 聚合物因吸水而溶解或溶胀，而在高于 LCST 时，由于氢键的破坏和异丙基疏水性的增强，PNIPAM 聚合物呈现疏水特性。因此在 LCST 附近，PNIPAM 聚合物的溶解性及吸水率会发生突变^[21-22]，通过测定接枝后不同温度下膜的吸水率的变化确定膜的 LCST。

吸水率测定：将已经完全干燥至恒重（质量 G），的接枝膜置于去离子水中浸泡 30min，用滤纸吸去表面附着的水，快速称重（质量 B），接枝膜的吸水率为：

$$W = (B - G) / G \times 100\%$$

1.3.4 截留率的测定

本实验采用的介质是牛血清蛋白（BSA），使用图 1 测量水通量的装置，用 BSA 溶液置换出管路中的水，在 0.1 MPa 下继续运行 30 min，使用分光光度计测量透过液中 BSA 的浓度，与原液中的浓度进行比较得到截留率。可用公式计算：

$$Ru = [(C_1 - C_2) / C_1] \times 100\%$$

式中：Ru-截留率%，C₁-原液中的聚乙二醇/蛋白质浓度 (mg/L)，C₂-透过液中的聚乙二醇浓度/蛋白质深浓度 (mg/L)。

1.3.5 红外光谱分析进行成分表征分析

用傅立叶红外光谱仪 (FT-IR) 对膜的化学结构进行表征。测试方法采用透射法，通过傅立叶变换红外光谱能用来检测 PNIPAM 中基团的特征吸收峰以及特征吸收频率以判断在基材膜上是否接枝上了 PNIPAM。

2 实验结果

2.1 接枝 PVDF 复合膜的制备工艺

2.1.1 交联度对复合膜温度响应性能的影响

2.1.1.1 交联剂浓度对温控型智能膜 LCST 的影响

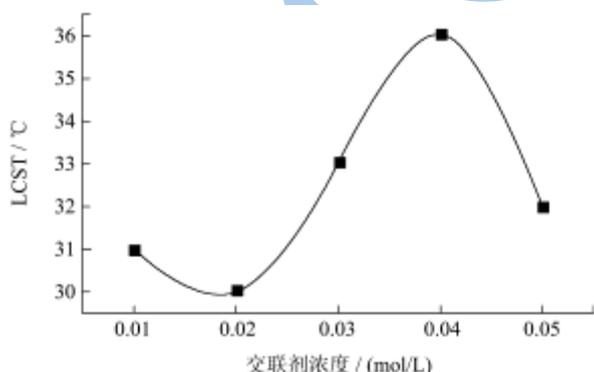


图 2 交联剂 MBAA 浓度对温度响应型智能膜 LCST 的影响

Fig.2 the effect of MBAA concentration of the LCST of thermo-responsive intelligence membrane

图 2 可得，当交联剂 MBAA 浓度不同时，制备出的智能膜的 LCST 具有较大波动范围。在 MBAA 浓度 0.01 mol/L 至 0.02 mol/L 时，智能膜的 LCST 伴

随着 MBAA 浓度的升高而降低，并在浓度 0.02 mol/L 时降低到最小值。在 0.02 mol/L~0.04 mol/L 时，伴随着 MBAA 浓度的增大，交联剂 LCST 随之升高，并在交联剂 MBAA 浓度为 0.04 mol/L 左右时达到最大值 36 °C。这是由于交联剂 MBAA 的加入使共聚物相对分子质量增大，从而使接枝率上升，但是当交联剂过量时，共聚物交联密度上升，接枝率上升，当接枝率上升到一定程度时候，PNIPAM 的温敏单体接枝在 PVDF 膜孔的表面及孔径处，大分子链彼此相连形成网络，导致共聚物在溶剂中只溶胀不溶解，会导致孔径堵塞。由实验可知，LCST 随着交联剂 MBAA 浓度的改变而改变。

2.1.1.2 交联剂浓度对温度响应型智能膜水通量的影响

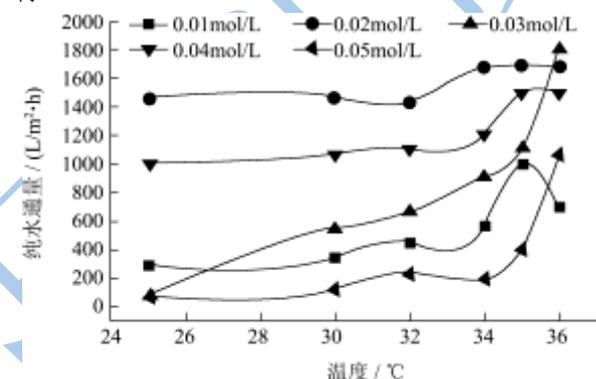


图 3 交联剂浓度 MBAA 对温控智能膜水通量的影响

Fig.3 The effect of MBAA concentration of water flux of thermo-responsive intelligence membrane

图 3 是不同 MBAA 浓度的经强碱改性的温度响应性智能膜的温度响应性能。不同浓度的交联剂制备出的温度响应型智能膜在 32 °C~36 °C 之间存在一定的温度响应特性，但响应范围和速度存在一定区别。当 MBAA 浓度为 0.02 mol/L 和 0.04 mol/L 时，具有较明显的智能膜温度响应性能，而且当 MBAA 为 0.02 mol/L 时，水通量值最大，可以作为理想的工艺参数。

2.1.2 接枝率对复合膜温度响应性能的影响

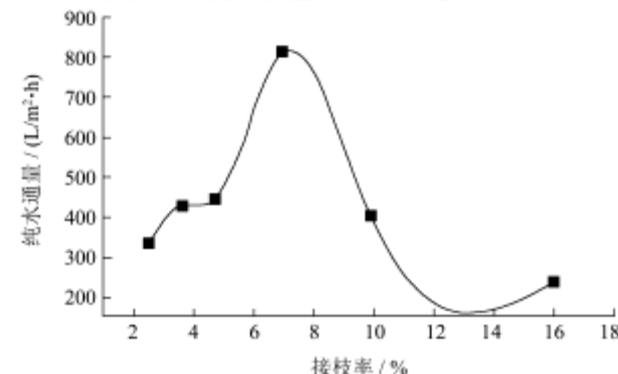


图 4 接枝率对温度响应型智能膜水通量的影响

Fig.4 The effect of grafting rate on the water flux

在 33 °C 下, 由图 4 可知, 温度响应型智能膜的接枝率在 7.4% 左右时, 纯水通量达到最高值 814 L/(m²·h)。低于或者高于 7.4% 时, 膜的纯水通量都存在降低趋势。此实验结果表明, 在特定温度下, 膜的接枝率对其纯水通量存在一定影响, 可通过控制膜的接枝率而调节纯水通量。

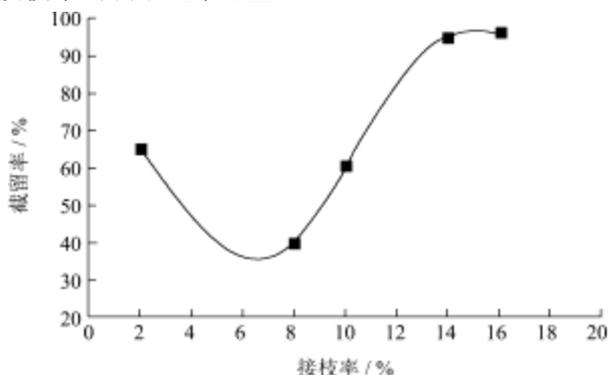


图 5 接枝率对温度响应型智能膜截留率的影响

Fig.5 The effect of grafting rate on the BSA

在 33 °C 下测定不同接枝率的智能膜对 6.7 万分子的牛血清蛋白的截留率。由图 5 中可见, 在接枝率为 7.1% 左右时, 温度响应型智能膜的截留率最低为 35.7%, 而接枝率当高与或低于 7.1% 时, 温度响应型智能膜对牛血清蛋白的截留率呈上升趋势。且当接枝率超过 14% 时, 牛血清蛋白的截留率稳定在 95%~100% 之间。这与图 6 中接枝率对温度响应型智能膜水通量的结果影响相一致, 即当接枝率在 7% 左右时其水通量在 33 °C 下达到最大值。这是因为在较低的接枝率下, 温敏单体接枝到 PVDF 分子链上的数量有限, 其温度感应特性的开关特性发挥的能力受到限制, 截留能力受到限制; 而随着接枝率的升高, 开关特性增强, 截留能力在其 LCST 附近增强; 但接枝率过高时, 接枝的温敏单体会堵塞膜的孔径, 随温度的升高而吸水膨胀, 导致牛血清蛋白几乎被完全截留在膜内, 截留率接近 100%。

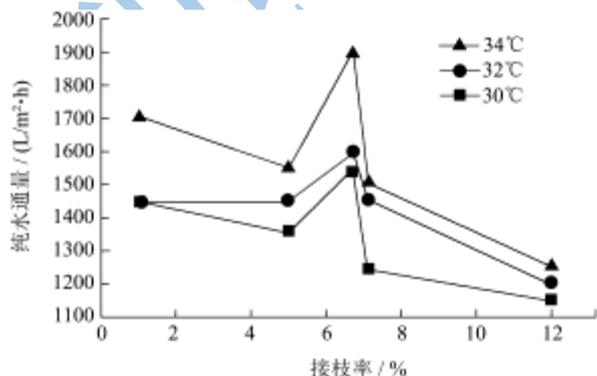


图 6 接枝率对温度响应型智能膜的影响

Fig.6 The effect of grafting rate on thermo-responsive intelligence membrane

由上述实验数据得出此温度响应型智能膜的 LCST 大约在 30 °C~34 °C 左右, 所以本实验考察了在室温为 36 °C 时, 具有不同 LCST (分别为 30 °C、32 °C、34 °C) 的温度响应型智能膜在同一接枝率下其水通量的大小。由图 6 实验结果可以看出, 不同 LCST 的温度感应型智能膜, 当接枝率在 5% 至 7% 之间时, 其纯水通量都存在最大值。

这是因为影响膜的 LCST 的因素很多, 而同一接枝率下, 此温度响应型智能膜的 LCST 可能有区别。从相变理论分析得出, 接枝到膜孔上的温敏单体通过改变膜孔大小进一步改变膜的传质通量, 当智能膜的温度高于其 LCST 的时, 其水通量不再发生大幅度的改变。但当低于其 LCST 时, 膜孔受接枝率的影响, 膜孔径大小受到影响, 因此水通量也会随接枝率的增大而减少。

因此, 当接枝率 5%~7% 时, 接枝条件刚好满足此膜最好的温度响应条件。

2.2 接枝 PVDF 复合膜红外光谱分析

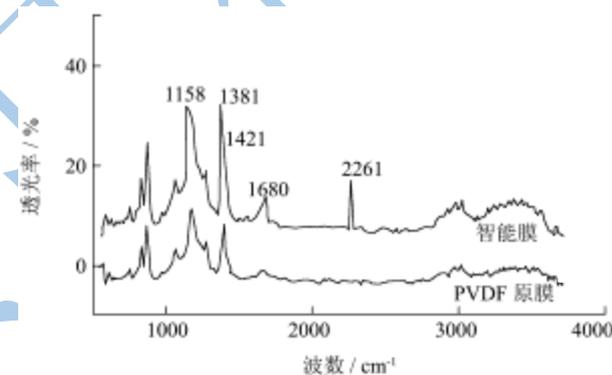


图 7 PVDF 改性前后红外光谱图

Fig.7 PVDF infrared spectrum before and after modification

图 7 是经改性后的温控性 PVDF 智能膜以及 PVDF 原膜的红外吸收光谱图。同未接枝膜的 FT-IR 谱线相比, 接枝膜的 FT-IR 谱线在 1680 cm⁻¹ 处有明显的新增峰, 该强峰为 C=C 的特征吸收峰, 同时接枝膜的 FT-IR 谱线在 2261 cm⁻¹ 处也出现了一个明显的新增峰, 该峰为 C≡C 吸收峰。这是由于强碱改性后, 发生了卤代烷基的消去反应, 生成了碳碳双键和碳碳三键, 1680~1630 cm⁻¹ 附近是 C=O 的特征吸收峰, 3500~3100 cm⁻¹ 是 NH 特征吸收峰, 1420~1400 cm⁻¹ 是 C-N 特征吸收峰, 而相应的, 在 1680 cm⁻¹、3500 cm⁻¹、1421 cm⁻¹

附近都出现了较强的吸收峰, 表明 $\begin{matrix} \text{O} & \text{H} \\ \parallel & | \\ \text{---C} & \text{---N---} \end{matrix}$ 键已经成功接枝到了 PVDF 原膜上, 从而达到了接枝的目的。

2.3 接枝 PVDF 复合膜的温度响应性能

2.3.1 接枝 PVDF 复合膜水通量的温度响应性

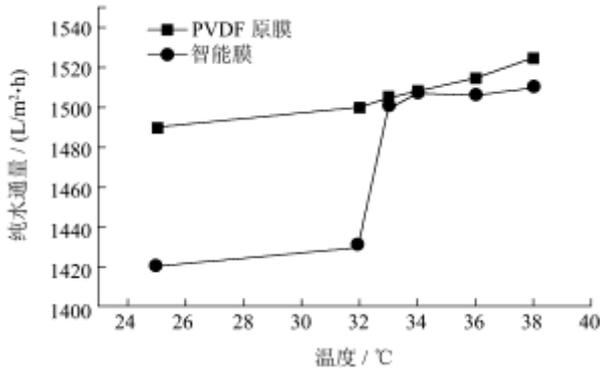


图 8 接枝前后温度响应型智能膜的温度响应特性

Fig.8 Water flux comparison between regional and grafted thermo-responsive intelligence membrane

由图 8 结果可以得知, 未经改性的 PVDF 原膜纯水通量一直保持在 1450~1520 L/(m²·h)之间, 而且随温度的升高, 纯水通量缓慢增大。这是因为随着温度的升高, 水的黏度变小, 膜传质阻力减少, 因此水通量增大。温度响应型智能膜纯水通量从 25 °C 至 32 °C 时, 纯水通量变化不大, 且随温度的升高, 略有升高趋势; 当温度从 32 °C 至 34 °C 时, 智能膜的纯水通量从 1430 L/(m²·h)瞬间突变至 1490 L/(m²·h), 而在 34 °C 以上时, 纯水通量基本保持基本稳定且略有上升趋势。

这种正是温度响应型智能膜的温度响应特性的体现。由此现象可以说明此温度响应型智能膜的低临界溶解温度 (LCST) 为 32 °C~34 °C 附近, 而产生这一现象的主要原因是 PNIPAM 聚合物接枝到 PVDF 膜的表面及孔径附近, 此聚合物水溶液在其 LCST 附近时会发生相的突变, 当溶液温度高于 LCST 时, PNIPAM 在水中的构象亲水链团转变为紧缩的疏水球粒状, 因溶解而体积变小, 引起膜孔径扩大, 从而导致纯水通量增大; 而当温度降低到 LCST 以下时, 沉淀的 PNIPAM 在水中的构象亲水链团呈现亲水状态, 能迅速溶解, 吸水膨胀, 引起膜孔径减少, 从而导致智能膜纯水通量的减少。

因此, 由实验结果可以得出, 经过改性的温度响应型智能膜比未经改性的 PVDF 有较为良好的温度响应性能, 通过温度的改变, 能够显著调节膜的纯水通量。

2.3.2 接枝 PVDF 复合膜截留率的温度响应性

由图 9 得, PVDF 原膜对牛血清蛋白 (分子量为 67000) 的截留率在 55%~65%之间, 随温度的变化, 截留率有轻微波动。而温度响应型智能膜对牛血清蛋白的截留率随温度的变化, 从 90%变化至 60%左右。在温度从 30 °C 降至 32 °C 时急剧降低, 但当温度高于 32 °C 以后, 截留分子量又趋向于稳定。这是由于 32 °C 附近是此膜的临界温度响应点, 温度较低时, 温

度响应型智能膜的温敏单体 PNIPAM 亲水膨胀, 将膜孔堵塞, 导致膜孔径变小, 使较多的大分子物质截留在膜内; 而当温度高于临界温度响应点时, 又疏水收缩, 使膜孔打开, 大分子截留能力降低。而整体上, 未经接枝改性的 PVDF 原膜分子对牛血清蛋白分子截留能力远低于改性后的温度响应型智能膜。

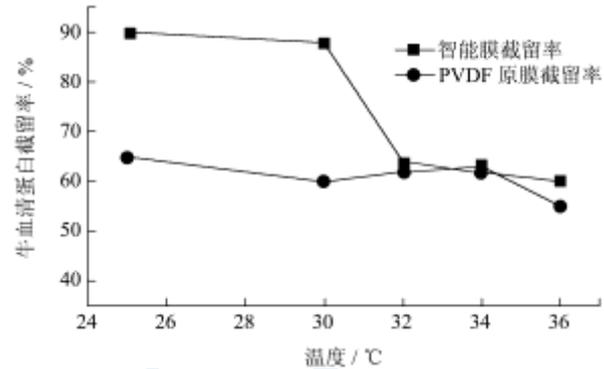


图 9 接枝前后温度响应型智能膜截留特性

Fig.9 Retention characteristic of regional and grafted intelligence membrane

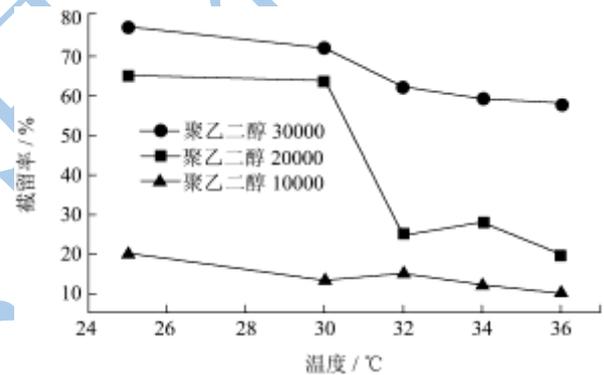


图 10 接枝前后温度响应型智能膜对不同类别大分子的截留率

Fig.10 Retention rate for different macromolecule of regional and grafted intelligence membrane

图 10 是温度响应型智能膜对不同分子量的聚乙二醇 10000、20000、30000 的截留率。由图中可以看出, 由于聚乙二醇 10000 分子量相对较小, 膜对其截留率没有温度响应特性, 基本在 22%~10%。而对分子量为 20000 的聚乙二醇, 在较低温度下截留率较高; 当在温度从 30 °C 变化至 32 °C 时, 膜对其截留率迅速降低, 截留率从 64% 降至 22% 左右; 当温度高于 32 °C 时, 其截留率变化不大。对于聚乙二醇 30000, 随着温度的变化, 膜对其的截留率表现出轻微的温度响应特性。这体现了此温度响应型智能膜对不同分子量的物质透过性能的区别。这是因为不同分子量的高分子物质分子体积有区别, 因而温度响应型智能膜膜孔径大小随着温度的变化而变化。由于聚乙二醇 10000 体积较小, 大部分分子直径可能小于膜孔径最小时的孔径, 此类物质几乎可以自由进出膜孔而不受影响;

对于聚乙二醇 20000, 其体积介于膜孔径变化的最大与最小值之间, 因此随着温度的变化, 截留率发生突变; 其大部分体积大于膜孔径最大时候的体积, 因此, 截留率基本表现为一个较高的值, 表现为物质被截留在分子内; 而由于膜孔径大小的不均匀, 使一部分的大分子类聚乙二醇 30000 呈现出温敏特性。只有在膜孔径变化范围内的大分子类物质, 才能较好的通过控制温度而达到分离的目的。而且, 如果通过控制制备条件, 控制膜孔径的变化范围, 将利于适合特殊物质分离的温度响应型智能膜。

以上实验结果说明, 改性后的温度响应型智能膜对牛血清蛋白分子截留能力高于未经接枝改性的 PVDF 原膜分子。而且, 此温度响应型智能膜分离大分子物质时存在一定的选择性。

2.3.3 接枝 PVDF 复合膜的抗污染性

在 MBAA 溶液为 0.04 mol/L 下制备的温度响应型智能膜, 使其浸泡在 6.7 万牛血清蛋白 24 h 后, 用去离子水清洗干净, 测定污染前后此温度响应型智能膜在不同温度下的水通量变化。

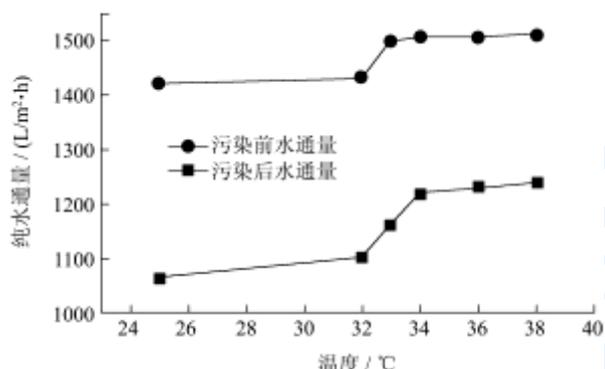


图 11 温度响应型智能膜污染前后纯水通量

Fig.11 Water flux of thermo-responsive intelligence membrane before and after BSA pollution

由图 11 可以看出经蛋白污染后的膜, 清洗干净后, 纯水通量大约恢复至原来的 88% 左右, 说明此膜具备较好的耐污染性。但其温度响应特性受到了一定的破坏, 响应区间变宽, 响应速度变慢。这可能是由于污染后的膜, 孔径处蛋白分子堵塞, 导致膜孔隙率降低, 纯水通量减小。而且同时, 堵塞在膜孔中的蛋白质分子, 也影响了温敏单体的构型的改变, 从而使温度响应敏感性降低。但高于其 LCST 点时, 其平均水通量恢复到原来的 88% 左右, 即从原来的 1500 L/(m²·h) 降为 1250 L/(m²·h)。

3 结论

3.1 以 PVDF 基膜为原材料, 通过强碱改性对基膜进行预计处理, 以 MBAA 为交联剂, 以过硫酸胺催化

剂, 制备出了具备温度响应特性的温度响应型智能膜。通过红外光谱分析分析, 证明制备出的温度响应型智能膜, 已经接枝上了相应的温度敏感基团 PNIPAM。

3.2 综合研究制备条件对膜的性能的影响结果得出, 最佳工艺条件为: 交联剂 (MBAA) 浓度 0.02 mol/L, 接枝率 7%, 交联反应温度为 50 °C~60 °C, 能制备出具体优良性能和表现特性的温度响应型智能膜。

3.3 通过对制备的温度响应型智能膜进行其纯水通量的测试, 表明接枝后的温度响应型智能膜具有较好的温度响应性能。接枝后, 接枝后的温度响应型智能膜对牛血清蛋白 67000 的分子呈现出突变, 温度响应型智能膜的纯水的通量温度从 32 °C 至 34 °C 时, 智能膜的纯水通量从 1430 L/(m²·h) 瞬间突变至 1490 L/(m²·h), 体现出良好的温度响应特性。而接枝前的 PVDF 原膜对牛血清蛋白分子的截留率随温度的变化不存在突变。

3.4 测定温度响应型智能膜对不同分子量的大分子物质的截留率, 结果表明制备的温度响应型智能膜对不同分子量的大分子物质的透过性存在一定选择性。对于聚乙二醇 30000, 由于分子体积较大, 基本被膜截留, 由于聚乙二醇 1000 体积较小, 此类物质几乎可以自由进出膜孔而不受影响; 而聚乙二醇 20000 体积介于膜孔径变化的最大与最小值之间, 因此随着温度的变化, 智能膜对截留率发生突变随温度的变化而产生突变。

3.5 通过将制备的温度响应型智能膜浸泡在牛血清蛋白 24 h 污染, 清洗后通过测定纯水通量而进行抗污染性测试, 结果表明, 此温度响应型智能膜具备较好的耐污染特性, 污染后恢复率能达到 88% 以上。

参考文献

- [1] 陈利, 褚良银. 智能膜材料与膜技术综述及展望 [J]. 过滤与分离, 2007, 17: 1-3
- [2] OKAHATA Y, SEKI T. pH-sensitive capsule membranes. Reversible permeability control from the dissociative bilayer-coated capsule membrane by an ambient pH change [J]. Journal of American Chemical Society, 1984, 106: 8065-8070
- [3] Tonu Yoshizawa, Yoshitsune Shin-ya, Kyung-Jin Hong, et al. pH- and temperature-sensitive permeation through polyelectrolyte complex films composed of chitosan and polyalkyleneoxide-maleic acid copolymer [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 241: 347-354
- [4] Xie R, Li Y, Chu L Y. Preparation of thermo-responsive gating membranes with controllable response temperature [J]. J

- Membr Sci, 2007, 289(1-2): 76-85
- [5] 李香莉,肖凯军,郭祀远.PVDF/Al₂O₃ 杂化膜的制备与性能表征[J].华南理工大学学报(自然科学版),2010,38(7):112-116
- [6] 舒元宏,蒋涛.聚偏氟乙烯接枝改性的研究进展[J].胶体与聚合物,2011,29(4):184-186
- [7] 李志军,王振武,宋宏立.智能水凝胶的研究进展[J].化学工业与工程技,2006,27(1):6-9
- [8] 郭睿威,鹿现栋,方道斌.温敏两亲性接枝物 PAM-g-PNIPAM 的合成及表征[J].高等学校化学学报, 2003, 24(7): 1311-1314
- [9] 翟茂林,哈鸿飞.水凝胶的合成,性质聚应用[J].大学化学,2001,16(5):22-27
- [10] Irokawa Y, Tanaka T. Volume phase transition in anionic gel [J]. J Chem. Phys, 1984, 81, Part II :6397
- [11] Haraguchi K, Taniguchi S, Takehisa T. Reversible Force Generation in a Temperature -Responsive Nano- composite Hydrogel Consisting of Poly (N-isopropylacrylamide) and Clay [J]. Chem. Phys Chem, 2005, 6: 238-241
- [12] Haraguchi K, Li H. Control of the Coil-to-Globule Transition and Ultrahigh Mechanical Properties of PNI-PAAM in Nanocomposite Hydrogels [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 2-6
- [13] Zhang X Z, Zhuo R X. Synthesis and properties of thermo-sensitive poly (N-isopropylacrylamide-co- methylmethacrylate) hydrogel with rapid response [J]. Materials Letters, 2002, 52: 5-9
- [14] 胡辉.聚(N-异丙基丙烯酰胺)类聚合物的合成与表征[J].西北工业大学硕士学位论文,2001
- [15] 舒元宏,蒋涛.聚偏氟乙烯接枝改性的研究进展[J].胶体与聚合物,2011,29(4):184-186
- [16] Qiu J, Zhao L, Zhai M, et al. Pre-irradiation grafting of styrene and maleic anhydride onto PVDF membrane and subsequent sulfonation for application in vanadium redox batteries [J]. Journal of Power Sources, 2008, 117 (2): 617-623
- [17] Hester J F, Banerjee P, Won Y Y, et al. ATRP of amphiphilic graft copolymers based on PVDF and their use as membrane additives [J]. Macromolecules, 2002, 35(20): 7652-7661
- [18] 沈娟,邱新平,李勇,等.碱处理 PVDF 膜对制备高电导率质子交换膜的作用[J].化学学报,2005,63(13):1187-1192
- [19] 宋任远,马彩莲,刘雅,等.碱处理 PVDF 膜接枝苯乙烯的研究[J].石油化工应用,2009,28(2):14-17
- [20] Chu L Y, Zhu J H, Chen W M, et al. Effect of Graft Yield on the Thermo-Responsive Permeability Through Porous Membranes with Plasma-Grafted Poly (N-isopropylacrylamide) Gels [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2003, 3: 223-225
- [21] 李艳,褚良银,朱家骅,等.温度感应式开关膜的接枝率对其开关特性的影响[J].化工学报,2004,55(3):439-444
- [22] F Atyabi, E Khodaverdi, R Dinarvand. Temperature modulated drug permeation through liquid crystal embedded cellulose membranes [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2007, 339(1-2): 213-221