

ATRP 法合成接枝共聚物 PVDF-g-PNIPAAm 及其分离膜的研究

林先凯, 冯霞, 陈莉

(天津市改性与功能纤维重点实验室, 天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300160)

摘要 以氯化亚铜(CuCl)/三(*N,N*-二甲基氨基乙基)胺(Me₆TREN)为催化配位体系, 用 DMF 作为溶剂, 通过原子转移自由基聚合(ATRP)方法直接在商用聚偏氟乙烯(PVDF)粉末上接枝温敏性材料 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm). 红外光谱(FTIR)和核磁共振(¹H NMR)分析表明, PNIPAAm 成功接枝到了 PVDF 上. 考察了聚合反应时间及反应温度对接枝率的影响. 接枝共聚物以相转化法进行制膜, 通过纯水通量测试温敏性能, 结果表明, PVDF 能成功用于 ATRP 反应, 当温度变化时所制备的 PVDF-g-PNIPAAm 共聚膜呈现出一定的温度敏感性能.

关键词 聚偏氟乙烯; 原子转移自由基聚合; 温敏性

中图分类号 O631; TQ316.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)02-0402-04

近年来, 人们对膜材料的研究已逐渐从大众化向功能化、智能化方向发展, 研究出各种环境敏感型分离膜或智能型分离膜, 在外界环境刺激(如温度、光、电及 pH 值)下做出相应的响应, 因此具有潜在的应用价值^[1-3]. 作为一种新兴的活性聚合方法, 原子转移自由基聚合(ATRP)具有聚合过程活性可控, 能够合成低分散度和确定分子量及分子结构的聚合物等优点^[4-6]. 聚偏氟乙烯(PVDF)是一种性能优良的成膜材料, 卤素基团—F 可作为大分子引发剂进行 ATRP 反应, 虽然 —F 的键能较强, 但不是典型的 ATRP 卤代原子. Mayes 等^[7,8]用原子转移自由基聚合方法直接在 PVDF 的仲氟上接枝甲基丙烯酸单体和聚甲基丙烯酸氧化乙烯酯齐聚物, 成功地制备出接枝共聚物 PVDF-g-PMAA 和 PVDF-g-POEM. *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)是典型的温敏性智能材料^[9-11], PNIPAAm 聚合物结构中同时具有亲水性和疏水性基团, 在 32 °C 左右就可以使其发生可逆的非连续体积相转变, 同时发生亲疏水性的转变, 这一转变温度被称为低临界溶解温度(LCST).

本文以 PVDF 为大分子引发剂, 在 CuCl/Me₆TREN 催化体系下, 通过原子转移自由基聚合方法直接将 NIPAAm 接枝到 PVDF 的仲氟上, 合成出接枝共聚物 PVDF-g-PNIPAAm, 并通过相转化法制备出具有温敏性的 PVDF-g-PNIPAAm 共聚膜. 由于 PNIPAAm 在 LCST 时有亲疏水性的相转变, 同时伴有分子链体积的变化, 因此可以改善 PVDF-g-PNIPAAm 共聚物膜的亲疏水性能, 同时也可以调节膜孔的大小随温度的变化, 展现出温度敏感的智能特性, 在生物大分子分离等领域具有潜在的应用价值.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF, SOLEF1010), 比利时 Solvay 公司; *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm), 分析纯, 上海物竞化工科技有限公司; 三(2-氨基乙基)胺(TREN, 液体), 北京百灵威公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 二水合氯化铜, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 无水亚硫酸钠、无水甲醇、无水乙醇、乙醚、甲酸和甲醛, 均为分析纯,

收稿日期: 2009-04-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20774064)、国家“八六三”计划项目(批准号: 2007AA03Z533)、教育部科学技术研究重点项目(批准号: 209005)和天津市高等学校发展基金(批准号: 20071214)资助.

联系人简介: 陈莉, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事智能高分子研究. E-mail: chenlis@tjpu.edu.cn

天津市化学试剂三厂; 乙酸, 分析纯, 天津市化学试剂一厂.

德国 Bruker 公司 Avance 300 MHz 型核磁共振谱仪, 以 DMSO-d₆ 作溶剂, 四甲基硅烷为内标; 德国 Bruker 公司 Tensor 37 型红外光谱仪, KBr 压片.

用实验室自制的平板膜通量测试仪对 PVDF-g-PNIPAAm 平板膜的纯水通量进行测试, 工作压力为 0.1 MPa. 通量 J 定义为 $J = V / (t \cdot S)$, 单位 L / (m² · h), 其中 V 为透过液体积, t 为获得 V 体积滤液所需的时间, S 为有效截面积. 测试时先将膜在室温下恒温预压 1 h, 然后进行通量的测试. 对于不同温度膜通量的测定, 需要在每个温度下平衡 30 min 后再进行测试.

1.2 催化剂 CuCl 的制备

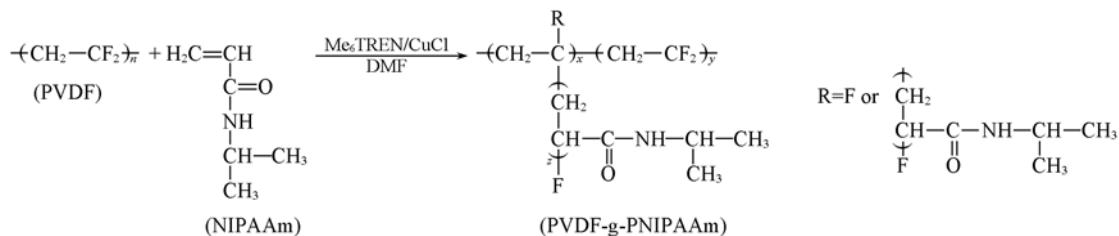
参照文献[12]方法, 称取 9.5 g 二水合氯化铜和 5.7 g 无水亚硫酸钠, 分别溶解于 10 和 35 mL 蒸馏水中. 在电磁搅拌下, 将亚硫酸钠溶液逐滴加入到氯化铜水溶液中, 继续搅拌反应约 25 min. 将反应混合液倒入亚硫酸钠的稀溶液中, 抽滤所得沉淀, 迅速用质量分数为 36% 的乙酸洗涤 4 次, 再用无水乙醇洗涤 6 次, 然后用无水乙醚洗涤 6 次, 得到白色 CuCl 粉末.

1.3 配体 Me₆TREN 的制备

参照文献[8]方法, 量取 40 mL 甲酸(88%) 和 30 mL 甲醛(37%) 在冰水浴中搅拌混合 45 min, 称取 7.24 g TREN 加入到圆底烧瓶中, 在冰水浴及电磁搅拌条件下, 逐滴加入 12.5 mL 浓盐酸(36.5%), 然后加入甲酸和甲醛的混合溶液, 在 120 °C 油浴中加热回流 7.5 h. 减压蒸馏得到黄褐色固体 Me₆TREN · 3HCl, 再向烧瓶中加入 40 mL 体积分数为 20% 的 NaOH 水溶液, 搅拌反应一定时间后用乙醚萃取, 将 Me₆TREN 的乙醚溶液蒸馏除去乙醚, 最后在 140 °C 减压蒸馏得到微黄色液体 Me₆TREN.

1.4 ATRP 合成接枝共聚物 PVDF-g-PNIPAAm

称取 1.5 g PVDF, 于 50 °C 溶于 10 mL DMF 中, 冷却到室温. 在三口烧瓶中加入 CuCl(0.015 g, 0.15 × 10⁻³ mol) 和 Me₆TREN(0.069 g, 0.3 × 10⁻³ mol), 用超声波使催化剂和配体充分混合. 然后向烧瓶中加入 PVDF 溶液和 7.5 g NIPAAm. 抽真空-通高纯氮气, 重复 5 次, 最后在 N₂ 气保护下密封烧瓶, 迅速放入预定温度的油浴中反应. 反应完成后将反应混合物冷却至室温, 用大量甲醇进行沉析, 过滤, 用大量的蒸馏水洗涤 12 h, 放入真空烘箱中干燥 24 h, 得到产物, 反应路线示于 Scheme 1.



Scheme 1 Synthesis of PVDF-g-PNIPAAm graft copolymer

1.5 PVDF-g-PNIPAAm 平板膜的制备

通过相转化法制备平板膜. 将 PVDF-g-PNIPAAm 共聚物于 50 °C 溶于溶剂 NMP 中(固含量为 16%), 静置脱泡, 将溶液倾于玻璃板上, 用玻璃棒均匀刮制成膜, 浸入 25 °C 水浴中凝固成型制得 PVDF-g-PNIPAAm 平板膜, 浸泡在蒸馏水中待用.

2 结果与讨论

2.1 PVDF-g-PNIPAAm 共聚物结构的表征

图 1 为 PVDF 和接枝共聚物 PVDF-g-PNIPAAm 的 ¹H NMR 谱图. 由于在 PVDF 分子链中存在“头头结合”(hh) 和“头尾结合”(ht) 两种构象, 因此在 δ 3.3 和 2.9 处分别出现 ht 和 hh 的质子特征峰. 在 PVDF-g-PNIPAAm 共聚物的 ¹H NMR 谱线中, 容易看到 PVDF 的 ht 特征峰, 而 hh 特征峰则与其它峰发生了重叠. 与 PVDF 的谱线相比, 共聚物在 δ 1.05 附近明显多出一个质子峰, 为 NIPAAm 中异丙基的 2 个甲基 [—CH(CH₃)₂] 的特征峰, 表明 PNIPAAm 成功接枝到了 PVDF 上.

根据 hh, ht 和 —CH(CH₃)₂ 的特征峰对应的积分面积计算合成的接枝共聚物中的 NIPAAm 的接枝

率 X_{NIPAAm} (摩尔分数). 接枝率定义如下: $X_{\text{NIPAAm}} = \text{共聚物中 NIPAAm 摩尔数} / (\text{共聚物中 NIPAAm 摩尔数} + \text{共聚物中 PVDF 重复单元摩尔数})$.

通过核磁共振结果可计算出共聚物 PVDF-g-PNIPAAm 的接枝率. 图 2 示出了聚合反应温度和反应时间对接枝率的影响. 从图 2(A) 可以看出, 在 80 ~ 100 °C 之间, 接枝率明显增加, 而此后随温度的升高接枝率并不增加, 趋于平稳. 从图 2(B) 可以看出, 0 ~ 6 h 时, 接枝率明显增加, 且随反应时间的增加呈线性增加, 此后随反应时间的增加接枝率增加趋于平缓, 12 h 后接枝率增加很少, 反应趋于平衡.

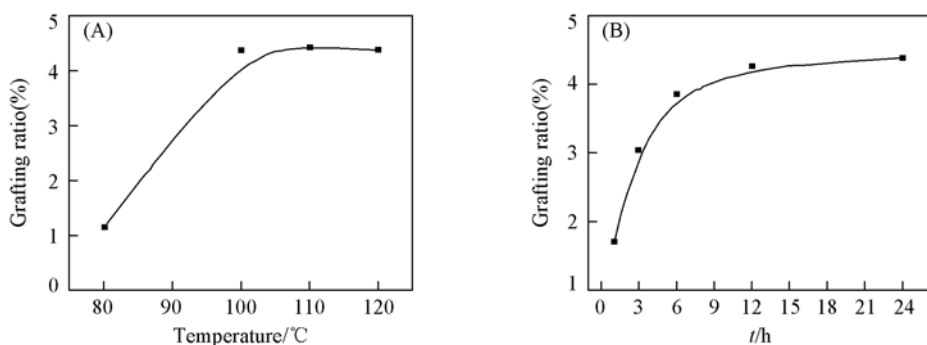


Fig. 2 Grafting ratio of PVDF-g-PNIPAAm copolymer as a function of polymerization temperature(A) and reaction time(B)

图 3 为 PVDF 及分别反应 3, 6 和 12 h 的 PVDF-g-PNIPAAm 接枝共聚物的红外谱图. 与 PVDF 的红外光谱对比, 共聚物谱线明显在 3435, 1642 和 1541 cm^{-1} 处出现 3 个吸收峰, 分别是仲酰胺的 N—H 伸缩振动、C=O 伸缩振动和 N—H 弯曲振动的结果, 这些峰都是 NIPAAm 中的仲酰胺特有的吸收峰, 说明 PNIPAAm 接枝到 PVDF 主链上; 同时随着聚合反应时间的增加, 这几个特征峰的峰强度逐渐升高, 峰面积变大, 表明接枝上的 PNIPAAm 含量逐渐增多, 这与核磁共振计算出的接枝率相对应.

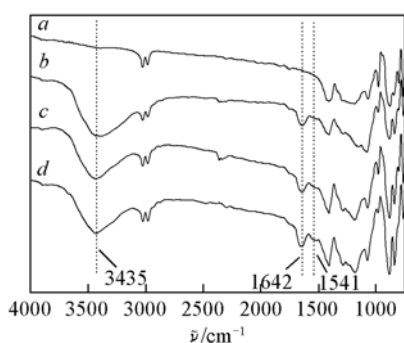


Fig. 3 FTIR spectra of PVDF (a) and PVDF-g-PNIPAAm copolymer (b ~ d)
Reaction time: b. 3 h; c. 6 h; d. 12 h.

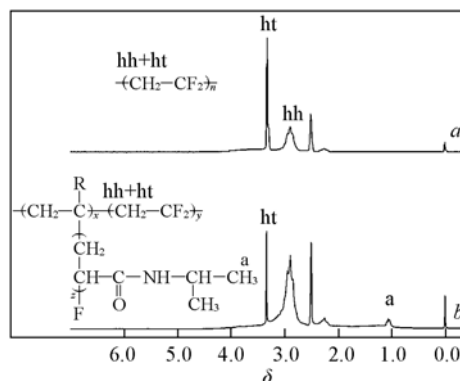


Fig. 1 ¹H NMR spectra of the PVDF(a) and PVDF-g-PNIPAAm(b)

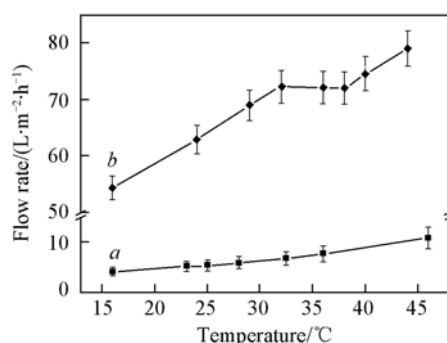


Fig. 4 Temperature-dependent water permeability through the PVDF membrane (a) and PVDF-g-PNIPAAm membrane(b)

2.2 PVDF-g-PNIPAAm 共聚膜性能

膜通量是膜应用的重要参数, 因此对 PVDF-g-PNIPAAm 平板膜以温度为变量, 进行纯水通量测试, 同时与纯 PVDF 膜进行对比, 结果见图 4.

在本文实验条件下, 温度升高, 水黏度下降, 纯 PVDF 膜的水通量随着温度升高逐渐增加, 但通量一直保持在较低的水平. 而 PVDF 接枝上 PNIPAAm 后, 改善了 PVDF 极其疏水的性能, 使其具有一定的亲水性, 因此 PVDF-g-PNIPAAm 共聚膜的通量要比纯 PVDF 膜通量大.

共聚物膜的通量也是随着温度升高逐渐增加的,但在 32 °C 左右时通量增加变缓,甚至有略微下降的趋势,表明 PVDF-g-PNIPAAm 共聚膜具有一定的温敏特性. 由于 PNIPAAm 在 LCST 时有亲疏水性的相转变,即在约 32 °C 时,从亲水性转化为疏水性,使共聚物膜的疏水性增加;同时,到达 LCST 时 PNIPAAm 分子链体积收缩,使共聚物膜的膜孔也略有收缩. 这种转变使得在 LCST 后的一定温度范围内, PVDF-g-PNIPAAm 共聚膜通量不再随温度升高而增加,而是恒定在一定水平甚至略微下降. 但随着温度继续升高,温度对膜通量的影响又开始占据主导作用,共聚物膜的通量又随温度升高逐渐增加. 因此,本文制备的共聚物膜在 LCST 附近有一定响应性,表现出相应的温敏性能.

参 考 文 献

- [1] CHEN Xiang-Rong(陈向荣), SU Zhi-Guo(苏志国), WAN Yin-Hua(万印华), *et al.*. Progress in Chemistry(化学进展)[J], 2006, **18**(9): 1218—1225
- [2] CHEN Li(陈利), CHU Liang-Yin(褚良银). Journal of Filtration and Separation(过滤与分离)[J], 2007, **17**(3): 1—3
- [3] XIE Rui(谢锐), CHU Liang-Yin(褚良银). Membrane Science and Technology(膜科学与技术)[J], 2007, **27**(4): 1—5
- [4] Matyjaszewski K., XIA Jian-hui. Chem. Rev. [J], 2001, **101**: 2922—2926
- [5] WANG J. S., Matyjaszewski K. J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**(20): 5614—5617
- [6] QIAN Jun(钱军), GUO Jian-Hua(郭建华), HAN Zhe-Wen(韩哲文), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(11): 1762—1765
- [7] Hester J. F., Banerjee P., Won Y. Y., *et al.*. Macromolecules[J], 2002, **35**: 7652—7661
- [8] Sebneminceoglu, Solar C. O., Metin H. A., *et al.*. Designed Monomers and Polymers[J], 2004, **7**: 181—189
- [9] ZHANG Xian-Zheng(张先正), ZHUO Ren-Xi(卓仁禧). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(8): 1309—1311
- [10] SHI Xiang-Yang(史向阳), LI Jun-Bai(李峻柏), WU Shi-Kang(吴世康), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(1): 135—139
- [11] CHEN Zhao-Wei(陈兆伟), CHEN Ming-Qing(陈明清), LIU Xiao-Ya(刘晓亚), *et al.*. Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)[J], 2004, **17**(1): 46—49
- [12] De A., Shi L., Jiang X., *et al.*. Macromol. Rapid Commun. [J], 2007, **28**(2): 194—199

Synthesis and Characterization of Graft Copolymer PVDF-g-PNIPAAm via ATRP and Its Separating Membranes

LIN Xian-Kai, FENG Xia, CHEN Li*

(Tianjin Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract The direct graft temperature-sensitive material *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) on commercial poly(vinylidene fluoride) (PVDF) *via* atom transfer radical polymerization (ATRP) is demonstrated. The application of ATRP used Copper (I) chloride (CuCl)/Tris(2-dimethylaminoethyl) amine (Me₆TREN) as the catalyst systems and *N,N*-dimethylformamide (DMF) as solvent. The graft copolymers of PVDF-g-PNIPAAm were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) and ¹H NMR spectra. The effects of polymerization temperature and reaction time on grafting ratio were studied. The PVDF-g-PNIPAAm membranes were prepared from the graft copolymers by the phase inversion method. The effect of temperature on the flux of pure water for the PVDF-g-PNIPAAm membrane was investigated. The results show that alkyl fluorides are successfully applied in the ATRP and the PVDF-g-PNIPAAm membranes can exhibit temperature-sensitive performance as the temperature change.

Keywords Poly(vinylidene fluoride); Atom transfer radical polymerization; Temperature-sensitivity

(Ed.: W, Z)