

丙烯酸酯类两亲性共聚物超滤膜的制备及性能

蒋亚妮¹, 赵自豪¹, 苏茜薇¹, 朱礼恒¹, 田 华¹, 薛云云²,
杜 斌^{1,2}, 钱佳成², 王建宇², 凌 君¹, 朱宝库^{1,2*}

(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, 杭州 310058;
2. 浙江大学 绍兴研究院大健康材料中心, 绍兴 312099)

摘要: 为探索环保型高性能水处理超滤膜材料, 设计、合成了仅含碳、氢、氧元素的丙烯酸酯类两亲性共聚物-聚(甲基丙烯酸甲酯-co-丙烯酸丁酯-co-甲基丙烯酸)[P(MMA-co-BA-co-MAA)], 简称为PMBM, 研究了PMBM超滤膜的制备、结构和性能。研究发现, 通过非溶剂诱导相转化法(NIPS)制备的PMBM超滤膜具有良好的亲水性和抗污染性, 不同羧基含量的PMBM膜在不同pH下的性能差别较大。其中MAA质量分数为11%的PMBM-11膜在中性条件下纯水通量为 $1\ 310\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 对BSA的截留率为98%, BSA污染后的通量恢复率(FRR)达到79%。

关键词: 聚丙烯酸酯; 两亲性共聚物; 羧基; 超滤膜; 抗污染

中图分类号: TQ051.893; TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0032-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.004

含氟、硫、氯元素的高分子膜材料在饮用水净化、废水处理、制药/食品分离与纯化、血液净化等领域具有广泛的应用^[1-2], 且随着膜产业的逐渐发展, 每年会产生大量的废弃膜。目前大多采用填埋或焚烧的方法处理废弃膜^[3-4], 这容易释放含氟、硫、氯的毒害物质^[5]。因此亟需探索一种废弃后处理环境友好的膜材料。

聚丙烯酸酯材料只含碳、氢、氧元素, 在后处理中不会释放有毒物质, 且其单体也低毒、安全。因此, 由其制备成的高性能膜将对解决废弃膜后处理中环保毒害问题具有重要意义。聚丙烯酸酯在水处理膜中的应用研究大多是将其作为疏水部分与亲水性单体共聚合成两亲性共聚物亲水化改性剂, 与聚偏二

氟乙烯(PVDF)、聚砜(PSf)及聚氯乙烯(PVC)等共混制备抗污染和功能化超滤膜^[6-7]。这些研究揭示了两亲性共聚物中亲水组分在NIPS法制备的超滤膜表面富集, 提高膜的亲水性和抗污染性^[8]。进而也逐渐开展了一些两亲性共聚物直接制备成微孔膜的研究^[9-11], 研究表明两亲性共聚物直接成膜也是一种提高膜亲水性和抗污染性的有效方法。

本研究提出将两亲性聚丙烯酸酯作为膜材料, 用于制备高性能、环保型的水处理超滤膜。为实现膜综合性能与分离、抗污染功能的协同, 拟采用柔性单体丙烯酸丁酯(BA)与刚性单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚以克服PMMA膜韧性差的问题^[12]; 亲水单体甲基丙烯酸(MAA)与MMA、BA共聚以

收稿日期: 2024-04-10; 修改稿收到日期: 2024-06-04

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LD22E030006); 浙江大学基本科研业务费专项(226-2023-00057, 26-2023-00074, 2021FZZX003-02-09)

第一作者简介: 蒋亚妮(1998-), 女, 浙江台州人, 硕士生, 主要从事聚合物微孔分离膜材料研究。* 通讯作者, E-mail: zhubk@zju.edu.cn

引用本文: 蒋亚妮, 赵自豪, 苏茜薇, 等. 丙烯酸酯类两亲性共聚物超滤膜的制备及性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 32-39.

Citation: Jiang Y N, Zhao Z H, Su Q W, *et al.* Preparation and properties of amphiphilic polyacrylate based ultrafiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 32-39.

赋予聚丙烯酸酯膜良好的荷负电性和亲水性^[13-14]。通过调控三者单体的比例,合成了 MAA 含量不同的 PMBM 共聚物,采用 NIPS 法制备了 PMBM 超滤膜,通过对膜结构和性能的分析,探讨羧基型丙烯酸酯类两性亲共聚物直接制备环保型超滤膜的可能性及主要特点。

1 实验部分

1.1 实验试剂

N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、氯化钠(NaCl,分析纯)、氯化钾(KCl,分析纯)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4 ,分析纯)和磷酸二氢钾(KH_2PO_4 ,分析纯)均购自于国药化学试剂有限公司;聚乙二醇(PEG10000)、牛血清白蛋白(BSA,质量分数96%)、偶氮二异丁腈(AIBN,质量分数98%)、MMA(质量分数99%)、MAA(质量分数99%)、BA(质量分数99%)和异硫氰酸荧光素(FITC,分析纯)购自于阿拉丁试剂公司;聚乙烯醇(PVA)购自于山东瑞泰化工集团有限公司。

1.2 PMBM 和 PMB 的合成与表征

采用悬浮聚合法合成 PMBM 和 PMB 共聚物。通过改变 MMA、BA 和 MAA 的投料质量百分比来控制不同的羧基化程度,其中 MMA/BA/MAA 投料比为 50:50:0、50:40:10、50:30:20、50:20:30,分别对应于 PMB、PMBM-5、PMBM-11、PMBM-22 共聚物。将质量分数 2% PVA 水溶液(0.18 g)、9 g MAA 溶解在水中,然后在烧瓶中加入 MMA(45 g)、BA(36 g)和 AIBN(0.9 g)。在 300 r/min 搅拌下通氮气 30 min,然后在 70 °C 下反应 5 h。反应完成后过滤出固体,用去离子水洗涤,60 °C 下真空干燥 12 h 得到 PMBM-5 共聚物。其余聚合物也按照上述步骤进行聚合。

共聚物的组成用¹H NMR(400 MHz,Bruker Avance III HD,德国布鲁克公司)进行表征。将 PMBM 共聚物溶解在氘代 DMSO、PMB 溶解在氘代氯仿中用于¹H NMR 的扫描。采用凝胶渗透色谱仪(GPC,Water-515,美国 Waters 公司)表征 PMBM 和 PMB 共聚物的数均分子量与多分散系数(PDI)。

1.3 PMBM 膜的制备与物化性能表征

PMBM 超滤膜采用 NIPS 法制备。将 PMBM(质量分数15%)、PEG10000(质量分数7.5%)加入到 DMF(质量分数77.5%)中,在 60 °C 下搅拌溶解后静置去除气泡得到制膜液。用缝隙为 250 μm 的

刮刀将制膜液刮涂到 PET 无纺布上,然后浸入 10 °C 纯水凝固浴固化成膜。经去离子水浸泡 48 h 去除残留溶剂后使用。PMB 膜也按照上述步骤制备。

膜的亲水性由表面水接触角表征,采用接触角测试仪(OCA20,德国 Data Physics 公司)测试。每个样品测试时都在膜的不同位置重复测量 5 次,并取平均值作为水接触角大小。膜表面的 Zeta 电位采用固体表面电位分析仪(surpass 3,奥地利 Anton Paar 公司)测定,测试溶液为 1 mmol/L KCl 溶液,通过添加 0.05 mmol/L HCl 或 KOH 溶液来调整其 pH。膜的表面和断面形貌用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,SU8010,日本 Hitachi 公司)观察。采用原子力显微镜(AFM,SPM Multimode,美国 VEECO 公司)测量膜表面粗糙度。膜的孔径大小用孔径分析仪(BSD-PB,北京贝士德仪器公司)测定(以全氟三正丁胺为渗透液),孔径大小计算式为:

$$D = \frac{4\gamma \cos\theta}{p} \quad (1)$$

式中: D 为膜孔直径(m); γ 为液体的表面张力(N/m); θ 为接触角(°); p 为压差(MPa)。

1.4 PMBM 膜性能测试

膜的分离性能采用死端过滤装置(XFUX047,美国 Millipore 公司,有效面积 15 cm²)进行测试。搅拌速度为 400 r/min,跨膜压差为 0.1 MPa,在测试前所有样品在 0.15 MPa 下预压 0.5 h,以达到稳定状态。在 pH 响应性试验中,用 0.5 mol/L NaOH 和 HCl 调整料液的 pH 值。膜的通量 J_w [L/(m²·h·MPa)] 的计算公式如下:

$$J_w = \frac{Q}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (2)$$

式中: Q 为渗透液体积(L); A 为膜有效面积(m²); Δt 为渗透时间(h); Δp 为膜两侧压差(MPa)。

在 BSA 截留测试中,将 BSA 溶解在 pH 5、pH 7 和 pH 9 的磷酸盐缓冲盐(PBS,由质量浓度 8 g/L NaCl、0.2 g/L KCl、1.44 g/L Na_2HPO_4 和 0.24 g/L KH_2PO_4 组成)溶液(质量浓度 1 g/L)中作为进料溶液。采用纳米粒度电位分析仪(ZCEC,英国 Malvern 公司)测试进料液 BSA 的电负性。不同 pH 溶液过滤 10 min 后,再换成相应 pH 的 BSA 进料液测试截留性能。采用 UV-vis 光谱仪(UV-1900i,日本 Shimadzu 公司)在 280 nm 波长下测定进料液和渗透液中 BSA 的浓度。BSA 的截留率(R ,%)计算式为:

$$R=(1-\frac{C_p}{C_f})\times 100\%$$
 (3)

式中： C_p 和 C_f 分别为渗透液和进料液的 BSA 浓度 (mol/L)。

膜的动态抗污染性能测试中,以 BSA 为模拟污染物,采用质量浓度 1 g/L 的 BSA/PBS 溶液测定过滤通量的变化. 先在 0.1 MPa 的压力下进行约 1 h 的 BSA/PBS 溶液的分离,清洗后再次测量膜的纯水通量. 通过可逆污染比 (R_r)、不可逆污染比 (R_{ir})、通量恢复率 (FRR) 来评价蛋白质的污染和吸附,其计算公式如下:

$$FRR=\frac{J_{w1}}{J_{w2}}\times 100\%$$
 (4)

$$R_r=\frac{J_{w1}-J_p}{J_{w2}}\times 100\%$$
 (5)

$$R_{ir}=\frac{J_{w2}-J_{w1}}{J_{w2}}\times 100\%$$
 (6)

式中: J_{w1} 为清洗后的纯水通量; J_{w2} 为初始纯水通量; J_p 为 BSA 溶液的稳定渗透通量[L/(m²·h·MPa)].

以 FITC-BSA 作为模型蛋白吸附污染物,对膜的表面静态抗污染进行了评价. 将直径为 10 mm 的膜浸泡在 1 mL FITC-BSA 溶液中,同时在避光条

件下以 100 r/min 的速率震荡 3 h. 然后将 FITC-BSA 溶液更换为 1 mL PBS 溶液,在避光条件下以 100 r/min 的速率清洗膜样品 30 min. 在激光共聚焦显微镜 (CLSM, SP5 II, 德国 Leica 公司) 上观察这些样品的荧光图像.

2 结果与讨论

2.1 PMBM 聚合物的组成

MAA 含量不同的 PMBM 共聚物结构式和 ¹H NMR 谱图如图 1(a)、1(b) 所示. 图 1(b) 中,化学位移在 12.4 ppm 的峰归属于 MAA 的羧基中的质子^[15], MAA 含量越高,峰强度也越强;3.94 ppm 处的峰归属于 BA 的 -OCH₂ 基团中的质子^[16];3.54 ppm 处的峰归属于 MMA 的 -OCH₃ 基团中的质子. 通过对这 3 种质子的特征峰面积进行积分,计算出 3 种共聚物中 MAA、BA、MMA 3 种单元的质量含量(表 1),其中 MAA 的质量分数分别为 5.4%、11.2% 和 22.4% (分别用 PMBM-5、PMBM-11 和 PMBM-22 表示). GPC 测试结果显示, PMBM-5、PMBM-11 和 PMBM-22 共聚物的 M_n 分别为 20.3×10^4 、 23.5×10^4 和 26.4×10^4 g/mol.

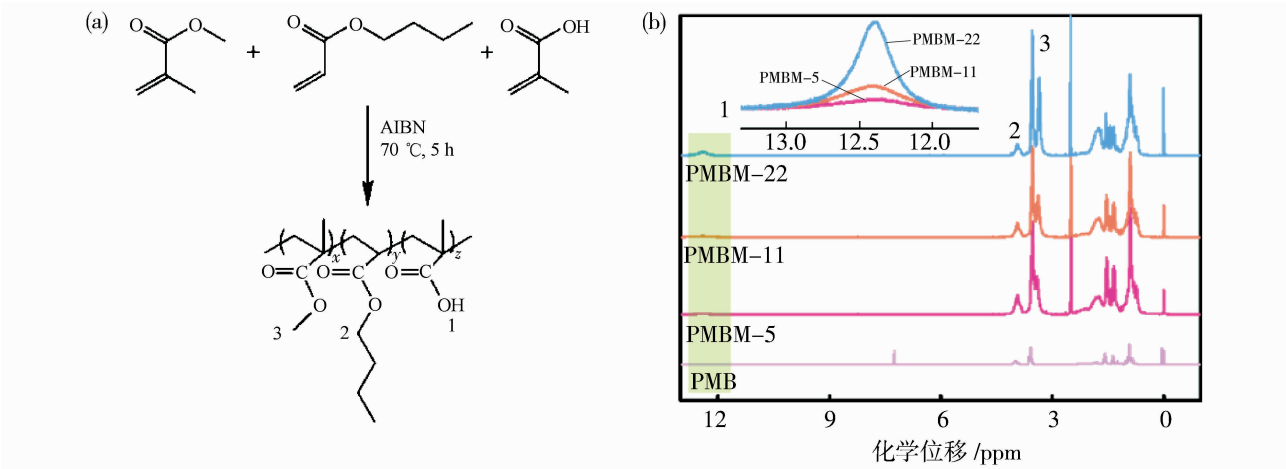


图 1 PMBM 共聚物的结构式(a)和 PMBM、PMB 的¹H NMR 谱图(b)

Fig. 1 The structural formula (a) and ¹H NMR spectra (b) of PMBM copolymers.

表 1 PMBM 和 PMB 共聚物各组分投料、实际组成以及相对分子质量和相对分子质量分布

Table 1 Quantity of materials used for synthesis, chemical composition and molecular weight of PMBM copolymers

聚合物名称	投料比(质量分数)/%			聚合物组成(质量分数)/%			$M_n/(g\cdot mol^{-1})$	PDI
	MMA	BA	MAA	MMA	BA	MAA		
PMB	50	50	—	52.0	48.0	—	30.9×10^4	1.9
PMBM-5	50	40	10	48.8	45.8	5.4	20.3×10^4	2.7
PMBM-11	50	30	20	55.6	33.2	11.2	23.5×10^4	2.2
PMBM-22	50	20	30	55.7	21.9	22.4	26.4×10^4	2.3

2.2 PMBM 膜的形貌和孔径

图 2 是 PMB 和 PMBM 膜的 SEM 和 AFM 图像. PMB 和 PMBM 膜均呈现出多孔表面和海绵状断面结构. 海绵状的孔结构形成的原因,主要归结于 PMB/PMBM、PEG 以及溶剂 DMF 之间存在氢键作用导致制膜液黏度大,增加了分相的传质阻力,

DMF 与非溶剂水之间的交换速率降低,相分离速度变慢^[17-18]. 膜的拓扑结构由 AFM 表征得到[图 2 (c)],随着聚合物中亲水基团 MAA 含量增加,制得的膜均方根粗糙度(R_{ms})值从 11.69 nm 降低到 2.37 nm,这表明膜表面变得越来越平滑. 膜表面粗糙度降低有利于抗污染能力的提升^[19].

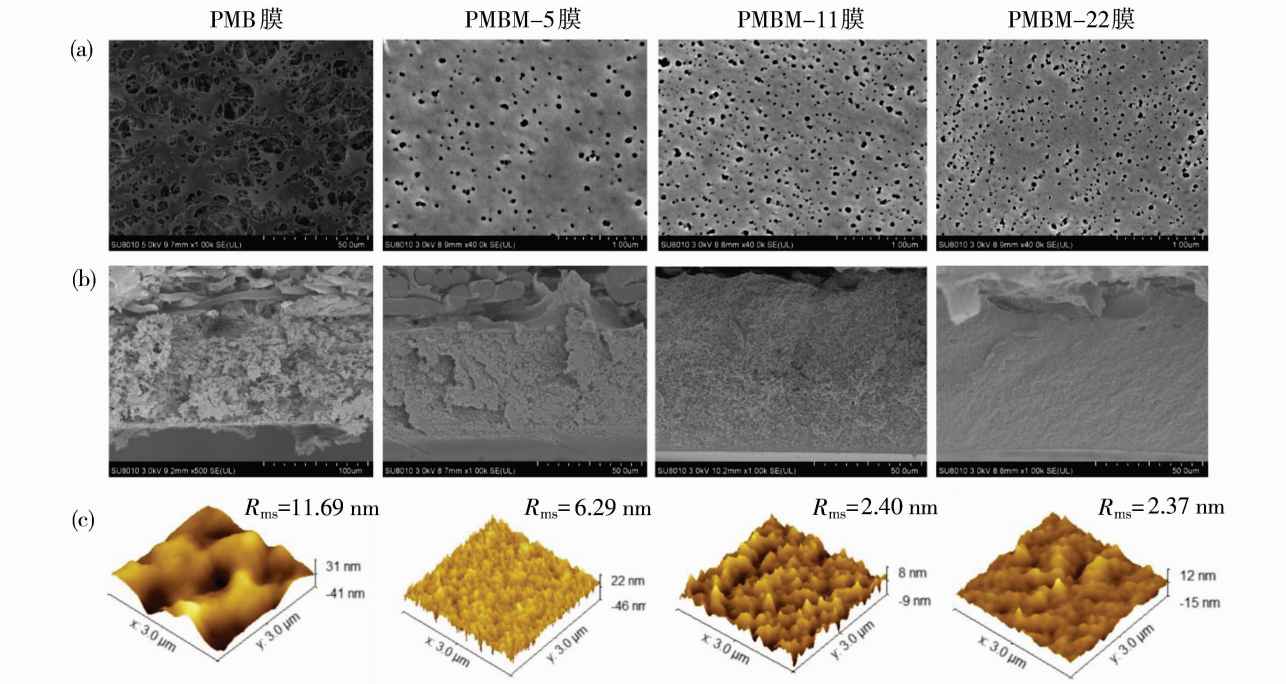


图 2 PMB 和 PMBM 膜的表面(a)、断面(b)SEM 图和 AFM 图像(c)

Fig. 2 The surface (a), cross-section (b) SEM images and AFM images (c) of PMB and PMBM membranes

PMB 和 PMBM 膜的孔径分布如图 3 所示. 可以看出,PMB 膜的孔径与 PMB 相差较大,PMB 膜的平均孔径为 1.53 μm ,而 PMBM-5、PMBM-11、PMBM-22 膜的平均孔径分别为 75.3、21.7 和 25.1 nm. 在研究中采用相同的制膜条件下,随着 MAA 的加入以及含量的增加,PMBM 膜孔径呈减小的趋势. 这可能是 MAA 含量增加,聚合物之间的氢键作用越强,添加剂 PEG10000 从聚合物溶液中迁出也愈发困难,导致添加剂的造孔能力下降,从而膜的孔径减小.

2.3 PMBM 膜的亲水和荷电性

图 4 是 PMB 和 PMBM 膜表面水接触角和表面电位测试结果. 从图 4(a)中可以看出,PMB 膜的水接触角为 118°,呈现典型的疏水性,与 MAA 共聚后,3 种 PMBM 膜的接触角都降低到 90°以下,表现出亲水特性. 随着 PMBM 共聚物中 MAA 含量的增加,膜亲水性增加,膜的接触角从 85.9°逐渐降低到 80.9°和 76.4°,表明共聚 MAA 是提高聚丙烯酸酯

膜亲水性的有效方法. 从图 4(b)中可以看出,PMB 膜的等电点为 4.2, PMBM-5、PMBM-11 和 PMBM-22 共聚物膜的等电点分别为 3.6、3.5 和 3.4,MAA 含量增加使得等电点逐渐减小. 当 pH 大于 6 时,PMBM 膜表面电位随 pH 增加而降低的幅度减小,这是因为 PMAA 的 pKa 约为 5.5,当 pH 高于 6 时羧基发生去质子化,以 COO^- 形式存在,膜表面荷负电性已基本稳定.

2.4 PMBM 膜渗透和分离性能

PMB 微滤膜和 PMBM 超滤膜的纯水通量及对 BSA 的截留率如图 5(a)所示. pH 为 7 时,PMB 膜的纯水通量为 4 022 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,随着 MAA 的加入以及含量的增加,PMBM-5、PMBM-11 和 PMBM-22 膜的纯水通量分别降至 1 660、1 310 和 420 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$. 这些水通量大小变化与膜孔径大小变化相一致. PMB 和 PMBM 膜对 BSA 截留率分别为 6.0%、35%、98%和 99%,既符合孔径减小截留率提高的规律,也与荷电作用导致截留率

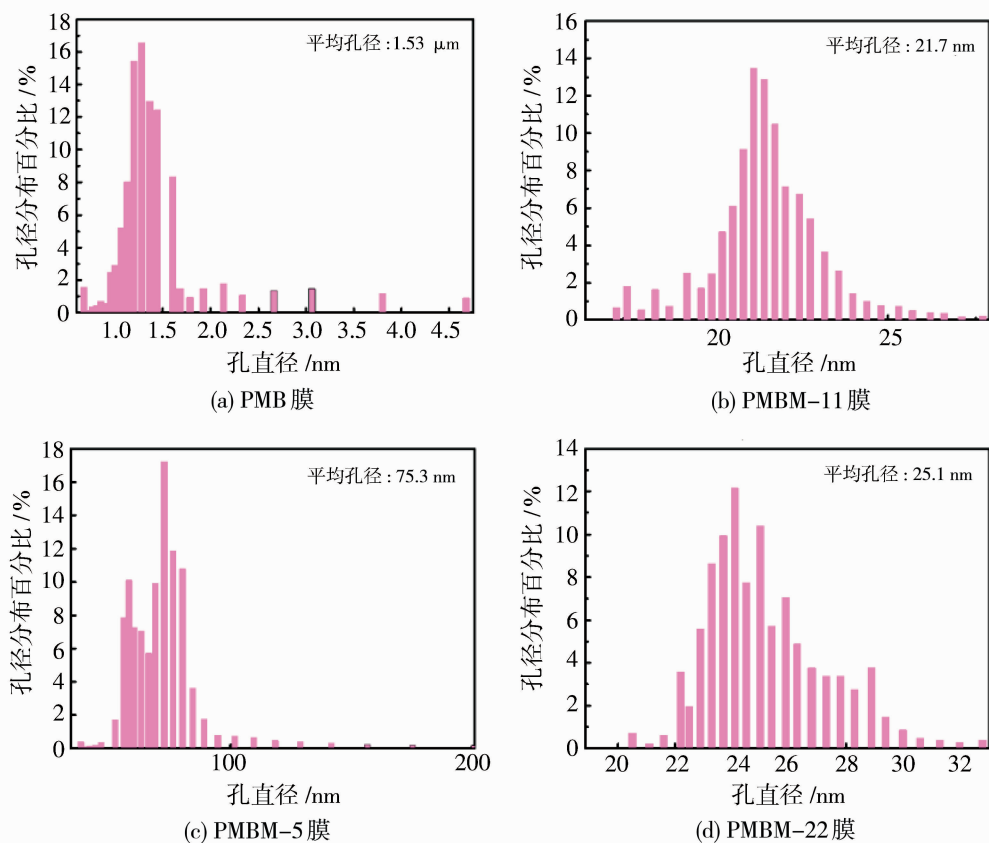


图 3 PMB 和 PMBM 膜的孔径分布图

Fig. 3 Pore size distribution of PMB and PMBM membranes

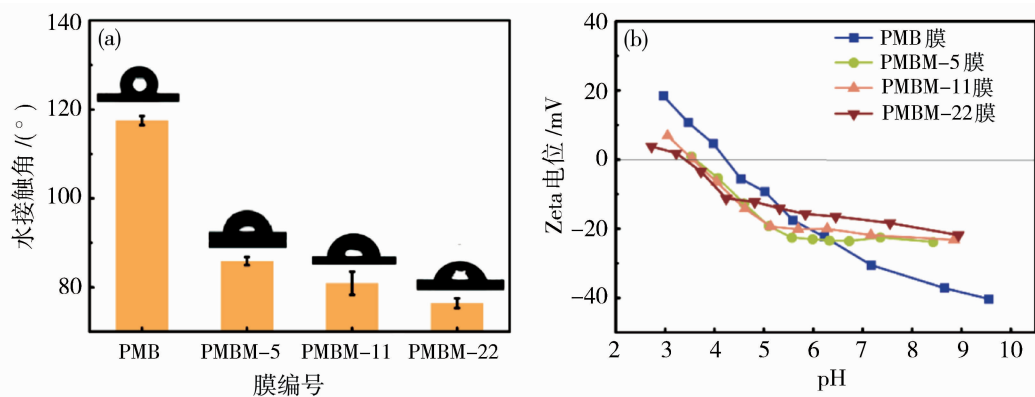


图 4 PMB 和 PMBM 膜的水接触角(a)和 Zeta 电位(b)

Fig. 4 Water contact angle (a) and Zeta potential (b) of PMB and PMBM membranes

变化相一致. 即随着 MAA 含量增加, PMBM 膜的荷负电性增加, 对荷负电 BSA[图 5(c)]的静电排斥效应增强, 进一步提高了对 BSA 的截留.

图 5(b)展示了不同 pH 下 PMBM 膜的通量及对 BSA 截留的变化, 发现 PMBM 膜的通量和截留表现出相同的变化规律, 即随着 pH 的提高, 膜纯水通量逐渐降低, BSA 截留率提高. 其原因是在高 pH 下, 膜中 $-\text{COOH}$ 转化为更亲水的 $-\text{COO}^-$,

$-\text{COO}^-$ 的强亲水性导致膜的溶胀缩孔. 同时, 高 pH 值下 $-\text{COO}^-$ 对负电 BSA 的排斥作用增强也是提高 BSA 截留率的原因.

2.5 PMBM 膜抗污性能

为了研究 PMBM 和 PMB 膜的静态抗污染性, 进行了荧光标记蛋白的吸附实验, 其结果如图 6(a)所示. 膜表面的荧光强度反映了 BSA 在膜表面吸附的情况. 从图 6(a)中可以看出, 不含羧基的疏水

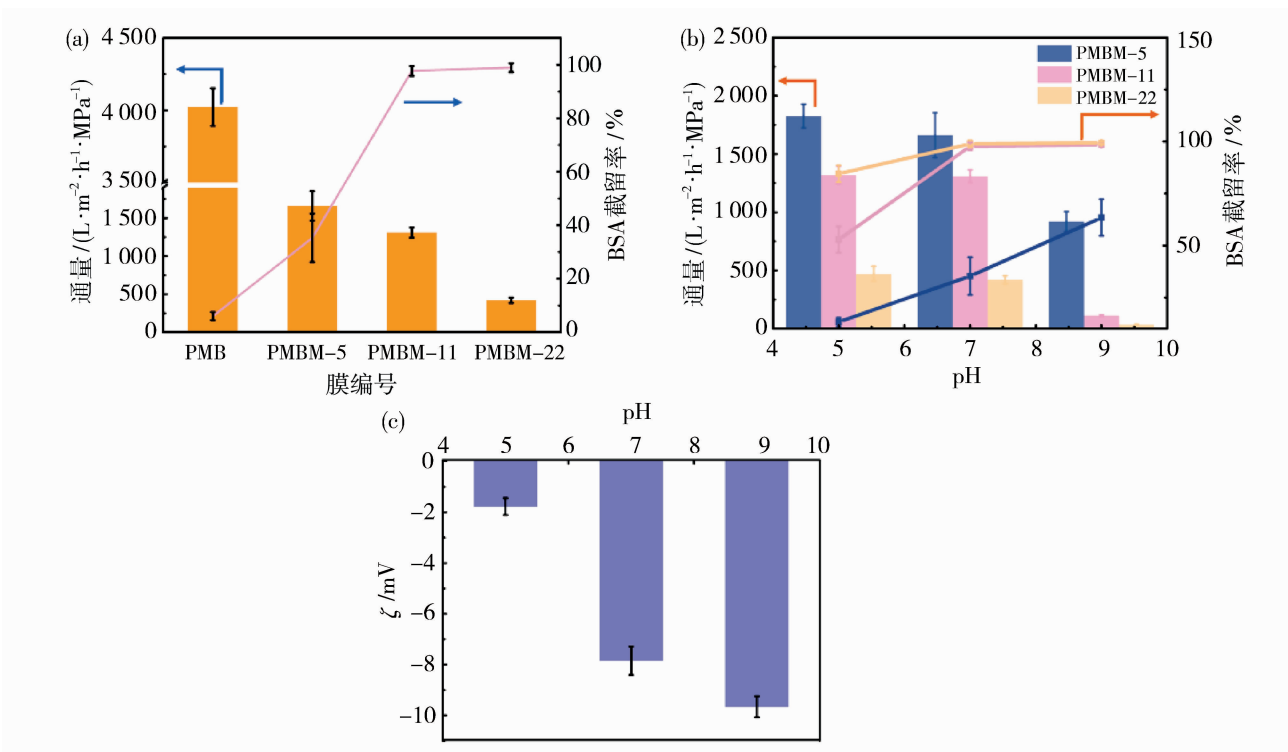


图 5 PMB 和 PMBM 膜在中性条件下的纯水通量以及 BSA 截留率(a)、不同 pH 下 PMBM 膜的纯水通量以及 BSA 截留率(b)和 BSA 的 Zeta 电位(c)

Fig. 5 Pure water flux and BSA rejection of PMB and PMBM membranes at pH 7 (a), pure water flux and BSA rejection of PMBM membranes (b) and Zeta potential of BSA at different pH (c)

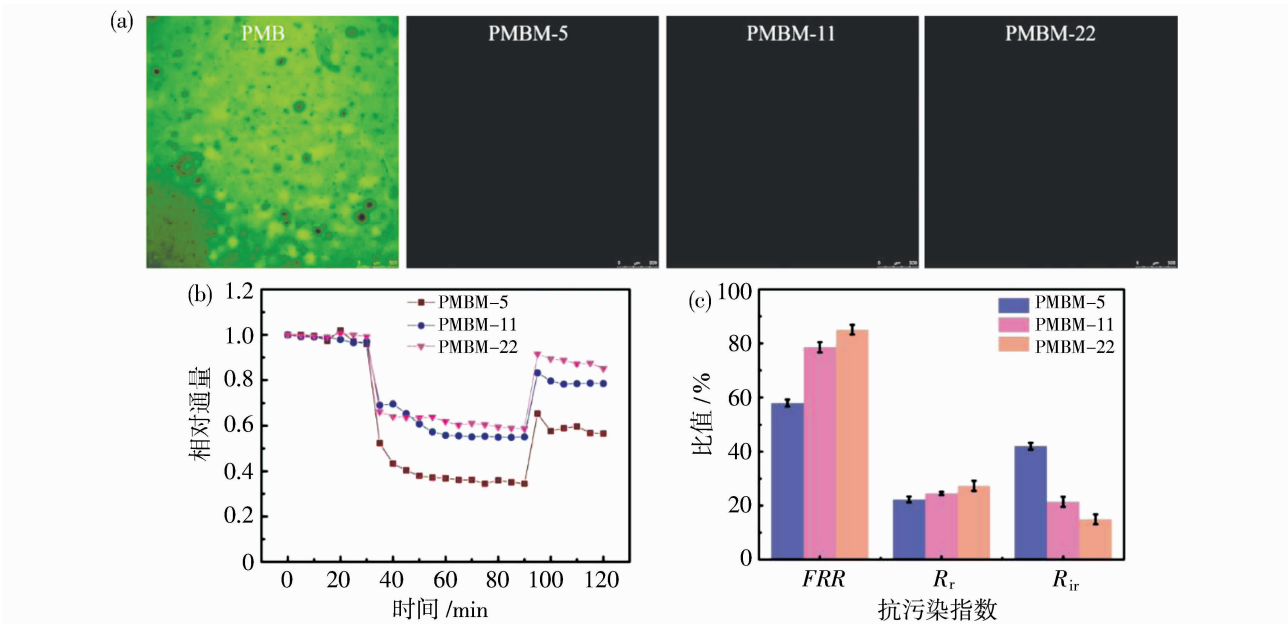


图 6 PMBM 表面吸附 BSA-FITC 荧光图像(a), 过滤 BSA 溶液通量变化(b)以及抗污染指数(c)

Fig. 6 Fluorescence images of BSA-FITC absorbed PMBM membranes (a), time-dependent flux during filtrating BSA solution (b) and the anti-fouling indexes of PMBM membranes (c)

PMB 膜的表面呈现绿色,这表明 BSA 吸附严重. 然而,聚合物中 MAA 的引入, PMBM-5、PMBM-11 和 PMBM-22 膜的表面呈现全黑,这表明荧光蛋白几乎没有在膜表面吸附. 这可能是膜的亲水性提高,

在膜表面形成水合层,减少膜表面与 BSA 的疏水相互作用导致的吸附。而且膜表面荷负电,与带负电荷的 BSA 蛋白相互排斥,从而使吸附量急剧下降。

PMBM 膜的动态抗污染性主要通过蛋白质过滤实验来测试,膜的通量随时间变化如图 6(b)所示。由于浓差极化形成的滤饼层以及蛋白质的吸附污染,膜的通量在 BSA 过滤的初期就迅速下降。PMBM 膜表面的 BSA 可被清洗去除实现通量的恢复,表明膜在过滤过程具有良好的抗污染性。其中,亲水单元 MAA 含量最高的 PMBM-22 膜具有最高的 FRR 和 R_r 、最低的 R_{ir} [图 6(c)]。这是由于 PMBM-22 膜的亲水性和荷负电性最优,减少荷负电 BSA 污染物在膜表面的不可逆吸附。

3 结论

采用悬浮聚合法成功合成了以 MAA 为亲水组分的两亲性聚丙烯酸酯无规共聚物 PMBM,并通过 NIPS 法制备成了超滤膜。所制备的超滤膜具有良好的亲水性和荷负电性,可有效地抑制负电荷 BSA 污染物的吸附,使得制备的超滤膜具有良好的抗污染性和清洗再生性。验证了两亲性聚丙烯酸酯共聚物合成及其制备超滤膜思路的可行性,该结果对环保型水处理超滤膜材料的开发具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] Fane A G, Wang R, Hu M X. Synthetic membranes for water purification: Status and future[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(11): 3368—3386.
- [2] 贾旭莹, Matindi N C, 崔振宇, 等. 反应控制相转化法制备 PVDF/SMA-*g*-PEG 共混超滤膜及性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(5): 74—82.
- [3] Chen X Q, Li T Y, Yan L L *et al.* Biodegradable electrospinning superhydrophilic nanofiber membranes for ultrafast oil-water separation[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(34): eadh8195.
- [4] Xie W, Li T, Tiraferri A, *et al.* Toward the next generation of sustainable membranes from green chemistry principles[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(1): 50—75.
- [5] Issaoui M, Jellali S, Zorpas A A, *et al.* Membrane technology for sustainable water resources management: Challenges and future projections[J]. *Sustain Chem Pharm*, 2022, 25: 100590.
- [6] Yang B, Yang X, Liu B, *et al.* PVDF blended PVDF-*g*-PMAA pH-responsive membrane: Effect of additives and solvents on membrane properties and performance[J]. *J Membr Sci*, 2017, 541: 558—566.
- [7] Fan K, Su J, Zeng Z, *et al.* Anti-fouling and protein separation of PVDF-*g*-PMAA@MnO₂ filtration membrane with in-situ grown MnO₂ nanorods[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131756.
- [8] Zhang R, Liu Y, He M, *et al.* Antifouling membranes for sustainable water purification: Strategies and mechanisms[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(21): 5888—5924.
- [9] Liu Q, Li Y, Wang H, *et al.* Phenolphthalein polyethersulfone bearing carboxyl groups: Synthesis and its separation-membrane applications[J]. *High Perform Polym*, 2021, 33(3): 245—254.
- [10] Wang N, Wang T, Hu Y. Tailoring membrane surface properties and ultrafiltration performances via the self-assembly of polyethylene glycol-block-polysulfone-block-polyethylene glycol block copolymer upon thermal and solvent annealing[J]. *ACS Appl Mater*, 2017, 9(36): 31018—31030.
- [11] Pei Z C, Pei Y X, Wang Q R. Acrylonitrile-maleic anhydride copolymer membranes with different molecular weights[J]. *J Appl Polym*, 2002, 85(12): 2521—2527.
- [12] Zheng J, Wang L, Hu Y, *et al.* Toughening effect of comonomer on acrylic denture base resin prepared via suspension copolymerization[J]. *J Appl Polym*, 2012, 123(4): 2406—2413.
- [13] Fan K, Huang J, Yang H, *et al.* pH and thermal-dependent ultrafiltration membranes prepared from poly(methacrylic acid) grafted onto polyethersulfone synthesized by simultaneous irradiation in homogenous phase[J]. *J Membr Sci*, 2017, 543: 335—341.
- [14] Mei L, Xie R, Yang C, *et al.* pH-responsive Ca-alginate-based capsule membranes with grafted poly(methacrylic acid) brushes for controllable enzyme reaction[J]. *Chem Eng J*, 2013, 232: 573—581.
- [15] Sun X, Hu K, Wang K, *et al.* Hydrophilic surface modification of poly(methyl methacrylate)/poly(methyl methacrylate-*co*-acrylic acid) composite film by surface activation[J]. *Macromol Chem Phys*, 2023, 225: 2300312.
- [16] Montaudo M S, Montaudo G. Bivariate distribution in PMMA/PBA copolymers by combined SEC/NMR and SEC/MALDI measurements[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(21): 7015—7022.

- [17] Lyu J, Muhammad N, Lan J, *et al.* Pore structure regulation and continuous preparation with VNIPS process of membranes for bioseparation[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 334: 125936.
- [18] Huang C F, Chang F C. Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA-co-PMAA copolymers [J]. *Polymer*, 2003, 44(10): 2965—2974.
- [19] Kumar R, Ismail A F. Fouling control on microfiltration/ultrafiltration membranes: Effects of morphology, hydrophilicity, and charge [J]. *J Appl Polym*, 2015, 132(21):42042.

Preparation and properties of amphiphilic polyacrylate based ultrafiltration membranes

JIANG Yani¹, ZHAO Zihao¹, SU Qianwei¹, ZHU Liheng¹, TIAN Hua¹,
XUE Yunyun², DU Bin^{1,2}, QIAN Jiacheng², WANG Jianyu²,
LING Jun¹, ZHU Baoku^{1,2}

(1. Department of Polymer Science and Engineering, ERC of Membrane and Water Treatment (MOE), Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Center of Healthcare Materials, Shaoxing Institute, Zhejiang University, Shaoxing 312099, China)

Abstract: In order to develop an environmentally friendly and high-performance water treatment ultrafiltration membrane materials, the amphiphilic copolymers, poly (methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-methacrylic acid) (P(MMA-co-BA-co-MAA), PMBM), only containing only C, H and O elements were designed and synthesized in this research. The ultrafiltration membranes of PMBMs were prepared via typical non-solvent-induced phase separation (NIPS) process. It is found that suspension polymerization is an effective method to synthesize PMBMs, and the PMBMs can be prepared into ultrafiltration membrane with good pore structure. The carboxyl group in PMBMs can endow the membranes with good hydrophilicity and antifouling property. The performance of PMBM membrane with different carboxyl group content can vary obviously at different pH condition. The membrane of PMBM-11 containing 11% (mass fraction) MAA performed a pure water flux of 1 310 L/(m² · h · MPa), a BSA retention rate of 98%, and a flux recovery rate (FRR) of 79% after BSA contamination.

Key words: polyacrylate copolymer; amphiphilic copolymer; carboxyl group; ultrafiltration membranes; anti-fouling

《自然·通讯》报道孙世鹏教授团队离子分离膜最新研究成果

近日,国家特种分离膜工程技术研究中心孙世鹏教授团队在离子分离膜领域取得重要进展,精密构筑了离子化亚纳米通道微孔膜,实现了一、二价阴离子的高效分离。相关研究成果以“Microporous membrane with ionized sub-nanochannels enabling highly selective monovalent and divalent anion separation”为题发表在期刊 Nature Communications(《自然·通讯》)上。刘美玲副教授和硕士生陈瑜为共同第一作者。

随着双碳战略加速推进,有效回收含碳物质并将其转化为碳酸盐等有价值的产品,能够大大减少碳排放和污染,促进循环利用。其中,CO₃²⁻和Cl⁻的分离在碳酸盐型稀贵金属提取、循环利用等多种应用中尤为重要,但由于二者物性相近而较难分离。高效又具有选择性传输通道的多孔膜有望实现这种相似离子的分离。本征微孔聚合物(PIMs)具有埃级孔径、高孔隙率和大比表面积等特点,是选择性离子分离的理想膜材料,但其有效性受限于离子与纳米通道间的有限相互作用。

为此,孙世鹏教授团队通过将埃米级多孔 Tröger's Base(TB)单元与离子吸附位点结合,设计了离子化亚纳米通道。该通道窗口尺寸为 0.589~0.654 nm,介于阴离子水合直径和斯托克斯直径之间,有利于脱水离子的传输。通过尺寸筛选和静电相互作用效应相结合,制备的膜实现了 20.37×10⁻⁴ mol/(m² · s)的高氯离子通量和一、二价阴离子 Cl⁻/CO₃²⁻与 Cl⁻/SO₄²⁻的高选择性分离,其分离性能达到了文献报道的最优值。该项工作为碳酸盐资源利用、水净化等领域的离子分离应用提供了新思路。

南京工业大学化工学院