



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105585659 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201610090858. 0

B01D 67/00(2006. 01)

(22) 申请日 2016. 02. 18

B01D 69/02(2006. 01)

B01D 71/68(2006. 01)

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

申请人 厦门世达膜科技有限公司

(72) 发明人 何旭敏 刘建 李振峰 夏海平

孙洪贵 兰秀娟

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C08F 220/28(2006. 01)

C08F 226/06(2006. 01)

C08F 220/14(2006. 01)

C08F 283/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页 附图3页

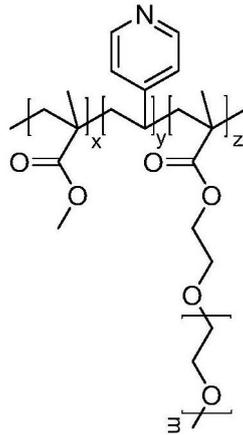
(54) 发明名称

一种多功能两亲性三元共聚物及其制备方法和应用

(57) 摘要

一种多功能两亲性三元共聚物及其制备方法和应用,涉及高分子化学和分离膜技术领域。所述多功能两亲性三元共聚物是一种无规共聚物,该共聚物由疏水链段甲基丙烯酸甲酯、带 pH 响应基团的链段 4- 乙烯基吡啶和亲水链段聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯三部分组成。制备方法:将 MMA、4-VPy、PEGMA 三种单体溶于溶剂中,再加入引发剂,搅拌后通气鼓泡除氧后将反应瓶密封,置于油浴中反应,再将反应液于沉淀剂中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂,干燥后即得多功能两亲性三元共聚物。多功能两亲性三元共聚物可在制备抗污染与 pH 响应聚醚砜超滤膜中应用。结构新颖,合成方法简单,其结构可通过合成条件进行选择调控。

1. 一种多功能两亲性三元共聚物,其特征不在于其化学结构式如下:



其中,m为3、8、18、30中的任意一个值,x为330~620中的任意一个整数,y为210~540中的任意一个整数,z为15~80中的任意一个整数。

2. 如权利要求1所述一种多功能两亲性三元共聚物,其特征不在于是一种无规共聚物,该共聚物由疏水链段甲基丙烯酸甲酯、带pH响应基团的链段4-乙烯基吡啶和亲水链段聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯三部分组成。

3. 如权利要求1所述一种多功能两亲性三元共聚物的制备方法,其特征不在于其具体步骤如下:

将MMA、4-VPy、PEGMA三种单体溶于溶剂中,再加入引发剂,搅拌后通气鼓泡除氧后将反应瓶密封,置于油浴中反应,再将反应液于沉淀剂中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂,干燥后即得多功能两亲性三元共聚物。

4. 如权利要求3所述一种多功能两亲性三元共聚物的制备方法,其特征不在于所述PEGMA单体的分子量 \overline{Mn} 为300g/mol、500g/mol、950g/mol、1500g/mol中的任意一个,优选500g/mol;

所述溶剂可选自N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、1,4-二氧六环中的至少一种;优选DMF、DMAc、DMSO中的一种。

5. 如权利要求3所述一种多功能两亲性三元共聚物的制备方法,其特征不在于所述MMA、4-VPy、PEGMA和溶剂的质量百分比为:(5%~15%):(6%~20%):(4%~10%):(55%~85%),总量为100%;优选(8%~15%):(12%~20%):(7%~10%):(55%~73%)。

6. 如权利要求3所述一种多功能两亲性三元共聚物的制备方法,其特征不在于所述引发剂选自偶氮二异丁腈或过氧化二苯甲酰,优选偶氮二异丁腈;所述引发剂的添加量可为三种单体总质量的3%~7%,优选3%~5%;

所述鼓泡用的气体可为氮气或氩气,优选氩气;所述鼓泡的时间可为15~30min,优选20~30min。

7. 如权利要求3所述一种多功能两亲性三元共聚物的制备方法,其特征不在于所述油浴中反应的温度为60~80℃,油浴中反应的时间为24~48h;油浴中反应的温度优选65~75℃,油浴中反应的时间优选24~32h;

所述沉淀剂可选自甲醇、乙醇、乙醚中的至少一种;优选甲醇、乙醚中的至少一种;

所述干燥可采用真空干燥,干燥的温度可为60~80℃,干燥的时间可为24~48h,干燥

的温度优选60~70℃,干燥的时间优选24~32h。

8.如权利要求1所述多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应聚醚砜超滤膜中应用。

9.如权利要求8所述应用,其特征在于其具体方法如下:

1)配制铸膜液:将聚醚砜、多功能两亲性三元共聚物、致孔剂溶于溶剂中,得到的混合液搅拌后,得铸膜液;

2)静置脱泡:将铸膜液静置,直至铸膜液中的气泡完全脱除;

3)刮膜:将基板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于基板一端,启动刮膜机刮膜;

4)相转化法成膜:将附有液态膜的基板放置后放入0~40℃的凝固浴中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将固态膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去固态膜片中残留的溶剂。

10.如权利要求9所述应用,其特征在于在步骤1)中,所述致孔剂选自聚乙二醇或聚乙烯吡咯烷酮,其中聚乙二醇的分子量 $\overline{Mn}=400\sim 10000$ g/mol,聚乙烯吡咯烷酮的分子量 $\overline{Mn}=10000\sim 150000$ g/mol;优选:聚乙二醇的分子量 $\overline{Mn}=400\sim 2000$ g/mol,聚乙烯吡咯烷酮的分子量 $\overline{Mn}=50000\sim 150000$ g/mol;所述溶剂可选自DMF、DMAc、NMP中的一种,优选DMF或NMP;所述铸膜液中各组分的质量百分含量分别为:聚醚砜=16%~22%,多功能两亲性三元共聚物=0.5%~4%,致孔剂=5%~15%,溶剂=59%~78.5%;所述铸膜液中各组分的质量百分含量分别优选为:聚醚砜=16%~20%,多功能两亲性三元共聚物=1.5%~3%,致孔剂=5%~10%,溶剂=67%~77.5%;所述搅拌的温度可为50~70℃,搅拌的时间可为12~24h,搅拌的温度优选60~70℃,搅拌的时间优选15~20h;

在步骤2)中,所述静置温度为25~60℃,静置时间为12~24h,静置温度优选50~60℃,静置时间优选18~24h;

在步骤4)中,所述放置的时间可为0~60s,优选0~15s;所述凝固浴的温度可为0~40℃,优选15~30℃;所述凝固浴为去离子水、甲醇、乙醇中的至少一种,优选去离子水。

一种多功能两亲性三元共聚物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子化学和分离膜技术领域,尤其是涉及一种多功能两亲性三元共聚物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 超滤膜是一类压差驱动型分离膜,具有操作压力小、能耗低、工艺过程简单等特点,被广泛应用于自来水净化、海水淡化、工业废水处理、蛋白浓缩等领域。聚醚砜(PES)是一种性能优异的超滤膜成膜材料,具有极佳的抗氧化性能和热稳定性,机械强度高,抗蠕变性能好,耐酸、耐碱、耐腐蚀,不受一般化学试剂的影响(J.Membr.Sci.2004,233,101-111)。但是PES超滤膜由于疏水性较强,在使用的过程中会产生严重的膜污染,这会使膜通量大幅下降,并严重影响膜的分离性能和使用寿命(J.Membr.Sci.2008,318,405-412)。研究表明,使用两亲性共聚物对PES超滤膜进行改性能显著提升膜的抗污染性能(Prog.Mater.Sci.2013,58,76-150)。两亲性共聚物是一类结构中同时含有疏水链段和亲水链段的聚合物,在相转化成膜的过程中,它会在表面偏析效应的作用下富集在膜表面,从而提高膜的亲水性和抗污染性能。

[0003] 同时,若对两亲性共聚物进行恰当的分子设计,引入相应的功能基团,还能使聚醚砜超滤膜获得特殊的性能,如pH响应性能。pH响应膜是一种刺激-响应型分离膜,它的渗透性质(通量,截留率等)会随pH值的变化而变化,这种特性有效拓展了分离膜的应用领域(J.Membr.Sci.2011,378,369-381)。赋予膜pH响应性能的是pH响应基团,常见的pH响应基团有羧基,吡啶基等,其pH响应机理与分子链的构象转变有关。

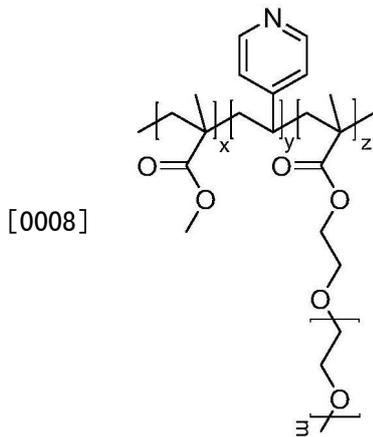
[0004] 综上所述,若能通过分子设计合成一种多功能两亲性共聚物,使其结构中同时含有疏水基团、pH响应基团和亲水基团,并用它对PES超滤膜进行改性,则可得到同时具备出色抗污染性能和pH响应性能的PES超滤膜。

发明内容

[0005] 为了解决PES超滤膜的膜污染问题并赋予膜出色的pH响应性能,本发明的目的在于提供一种多功能两亲性三元共聚物及其制备方法。

[0006] 本发明的另一目的在于提供所述多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应聚醚砜(PES)超滤膜中的应用。

[0007] 所述多功能两亲性三元共聚物的化学结构式如下:



[0009] 其中, m 为 3、8、18、30 中的任意一个值, x 为 330~620 中的任意一个整数, y 为 210~540 中的任意一个整数, z 为 15~80 中的任意一个整数。

[0010] 所述多功能两亲性三元共聚物是一种无规共聚物, 该共聚物由疏水链段甲基丙烯酸甲酯(MMA)、带 pH 响应基团的链段 4-乙烯基吡啶(4-VPy) 和亲水链段聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA) 三部分组成。

[0011] 所述多功能两亲性三元共聚物的制备方法的具体步骤如下:

[0012] 将 MMA、4-VPy、PEGMA 三种单体溶于溶剂中, 再加入引发剂, 搅拌后通气鼓泡除氧后将反应瓶密封, 置于油浴中反应, 再将反应液于沉淀剂中沉淀, 抽滤, 洗涤, 以除去未反应的单体、引发剂和溶剂, 干燥后即得多功能两亲性三元共聚物。

[0013] 所述 PEGMA 单体的分子量 \overline{Mn} 可为 300g/mol、500g/mol、950g/mol、1500g/mol 中的任意一个, 优选 500g/mol;

[0014] 所述溶剂可选自 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、1,4-二氧六环等中的至少一种; 优选 DMF、DMAc、DMSO 中的一种;

[0015] 所述 MMA、4-VPy、PEGMA 和溶剂的质量百分比可为: (5%~15%):(6%~20%):(4%~10%):(55%~85%), 总量为 100%; 优选 (8%~15%):(12%~20%):(7%~10%):(55%~73%);

[0016] 所述引发剂可选自偶氮二异丁腈(AIBN) 或过氧化二苯甲酰(BPO), 优选 AIBN; 所述引发剂的添加量可为三种单体总质量的 3%~7%, 优选 3%~5%;

[0017] 所述鼓泡用的气体可为氮气或氩气, 优选氩气; 所述鼓泡的时间可为 15~30min, 优选 20~30min;

[0018] 所述油浴中反应的温度可为 60~80℃, 油浴中反应的时间可为 24~48h; 油浴中反应的温度优选 65~75℃, 油浴中反应的时间优选 24~32h;

[0019] 所述沉淀剂可选自甲醇、乙醇、乙醚等中的至少一种; 优选甲醇、乙醚等中的至少一种。

[0020] 所述干燥可采用真空干燥, 干燥的温度可为 60~80℃, 干燥的时间可为 24~48h, 干燥的温度优选 60~70℃, 干燥的时间优选 24~32h。

[0021] 所述多功能两亲性三元共聚物可在制备抗污染与 pH 响应聚醚砜(PES)超滤膜中应用。所述应用的具体方法如下:

[0022] 1) 配制铸膜液:将聚醚砜(PES)、多功能两亲性三元共聚物、致孔剂溶于溶剂中,得到的混合液搅拌后,得铸膜液;

[0023] 在步骤1)中,所述致孔剂可选自聚乙二醇(PEG)或聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等,其中聚乙二醇(PEG)的分子量 $\overline{Mn}=400\sim 10000$ g/mol,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的分子量 $\overline{Mn}=10000\sim 150000$ g/mol;优选:PEG的分子量 $\overline{Mn}=400\sim 2000$ g/mol,PVP的分子量 $\overline{Mn}=50000\sim 150000$ g/mol;所述溶剂可选自DMF、DMAc、NMP等中的一种,优选DMF或NMP;所述铸膜液中各组分的质量百分含量分别为:聚醚砜(PES)=16%~22%,多功能两亲性三元共聚物=0.5%~4%,致孔剂=5%~15%,溶剂=59%~78.5%;所述铸膜液中各组分的质量百分含量分别优选为:聚醚砜(PES)=16%~20%,多功能两亲性三元共聚物=1.5%~3%,致孔剂=5%~10%,溶剂=67%~77.5%;所述搅拌的温度可为50~70℃,搅拌的时间可为12~24h,搅拌的温度优选60~70℃,搅拌的时间优选15~20h。

[0024] 2) 静置脱泡:将铸膜液静置,直至铸膜液中的气泡完全脱除;

[0025] 在步骤2)中,所述静置温度为25~60℃,静置时间为12~24h,静置温度优选50~60℃,静置时间优选18~24h。

[0026] 3) 刮膜:将基板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于基板一端,启动刮膜机刮膜;

[0027] 4) 相转化法成膜:将附有液态膜的基板放置后放入0~40℃的凝固浴中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将固态膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去固态膜片中残留的溶剂。

[0028] 在步骤4)中,所述放置的时间可为0~60s,优选0~15s;所述凝固浴的温度可为0~40℃,优选15~30℃;所述凝固浴为去离子水、甲醇、乙醇等中的至少一种,优选去离子水。

[0029] 本发明提供的多功能两亲性三元共聚物含有多种功能基团(疏水基团、pH响应基团和亲水基团),结构新颖,合成方法简单,其结构可通过合成条件进行选择调控;同时,本发明提供的多功能两亲性三元共聚物可直接用于PES超滤膜的改性,改性后的PES超滤膜具备出色的抗污染性能和pH响应性能。PES超滤膜抗污染性能的提升能大幅缩减膜设备的运行成本并延长膜的使用寿命,pH响应性能的赋予将有效拓展PES超滤膜的应用领域。本发明为抗污染与pH响应PES超滤膜的制备提供了崭新的途径。

附图说明

[0030] 图1为实施例1中制备的多功能两亲性三元共聚物的¹H NMR图;

[0031] 图2为实施例1中制备的多功能两亲性三元共聚物的DSC图;

[0032] 图3为实施例1中制备的多功能两亲性三元共聚物的GPC图;

[0033] 图4为实施例11中制备的改性PES超滤膜的抗污染性能测试结果;

[0034] 图5为实施例11中制备的改性PES超滤膜的pH响应性能测试结果。

具体实施方式

[0035] 为了对改性前后PES超滤膜的性能进行对比,本发明在使用多功能两亲性三元共

聚物来制备改性PES超滤膜的同时也在相同的条件下制备了未改性的PES超滤膜。测试结果表明,未改性PES超滤膜的通量在178.4-191.8L/(h.m².bar)之间,对牛血清蛋白(BSA)的截留率在84.0%~90.2%之间,通量回复率在50.1%~55.7%之间,抗污染性能很差;此外,未改性PES超滤膜的通量不会随料液pH值的变化而变化,不具备pH相应性能。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0038] 将2.0ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、2.8ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、5.3ml PEGMA(m=8, \overline{Mn} =500 g/mol, 购自Sigma-Aldrich公司)溶于25.0ml DMF中,接着向混合液中加入51.9mg AIBN(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氩气鼓泡30min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于75℃油浴中反应24h。接着将反应液于乙醚中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于70℃下真空干燥24h,最终得到8.5g固体,产率为84.2%。

[0039] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.572\text{ppm}$ 、 $\delta=4.030\text{ppm}$ 、 $\delta=6.927\text{ppm}$ 、 $\delta=8.422\text{ppm}$ 处有吸收峰。

[0040] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个T_g,且T_g=81℃。

[0041] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=95474$, $\overline{Mw}=99055$ 。

[0042] 实施例1中制备的多功能两亲性三元共聚物的¹H NMR图参见图1,制备的多功能两亲性三元共聚物的DSC图参见图2,制备的多功能两亲性三元共聚物的GPC图参见图3。

[0043] 实施例2

[0044] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0045] 将2ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、4.8ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、4.4ml PEGMA(m=8, \overline{Mn} =500 g/mol, 购自Sigma-Aldrich公司)溶于30ml DMAc中,接着向混合液中加入49.6mg AIBN(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氩气鼓泡20min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于65℃油浴中反应32h。接着将反应液于甲醇中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于60℃下真空干燥32h,最终得到9.3g固体,产率为83%。

[0046] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.570\text{ppm}$ 、 $\delta=4.031\text{ppm}$ 、 $\delta=6.930\text{ppm}$ 、 $\delta=8.424\text{ppm}$ 处有吸收峰。

[0047] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个T_g,且T_g=85℃。

[0048] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=85758$, $\overline{Mw}=90786$ 。

[0049] 实施例3

[0050] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0051] 将3.5ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、2ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、6.8ml PEGMA(m=8, \overline{Mn} =500 g/mol, 购自Sigma-Aldrich公司)溶于35ml DMSO中,接着向混合液中加入31.2mg AIBN(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氩气鼓泡25min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于70℃油浴中反应28h。接着将反应液于乙醚中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于65℃下

真空干燥28h,最终得到10.6g固体,产率为86.2%。

[0052] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.568\text{ppm}$ 、 $\delta=4.027\text{ppm}$ 、 $\delta=6.925\text{ppm}$ 、 $\delta=8.431\text{ppm}$ 处有吸收峰。

[0053] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个T_g,且T_g=71℃。

[0054] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=72648$, $\overline{Mw}=76643$ 。

[0055] 实施例4

[0056] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0057] 将3ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、3ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、4.8ml PEGMA(m=8, $\overline{Mn}=500\text{ g/mol}$,购自Sigma-Aldrich公司)溶于22ml DMF中,接着向混合液中加入44mg BPO(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氮气鼓泡15min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于75℃油浴中反应26h。接着将反应液于甲醇中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于60℃下真空干燥25h,最终得到8.7g固体,产率为80.6%。

[0058] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.578\text{ppm}$ 、 $\delta=4.056\text{ppm}$ 、 $\delta=6.987\text{ppm}$ 、 $\delta=8.465\text{ppm}$ 处有吸收峰。

[0059] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个T_g,且T_g=79℃。

[0060] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=95276$, $\overline{Mw}=104587$ 。

[0061] 实施例5

[0062] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0063] 将2.5ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、3.5ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、4.2ml PEGMA(m=3, $\overline{Mn}=300\text{ g/mol}$,购自Sigma-Aldrich公司)溶于28ml DMAc中,接着向混合液中加入38.6mg AIBN(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氮气鼓泡22min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于73℃油浴中反应29h。接着将反应液于乙醇中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于68℃下真空干燥30h,最终得到8.1g固体,产率为79.4%。

[0064] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.597\text{ppm}$ 、 $\delta=4.076\text{ppm}$ 、 $\delta=6.998\text{ppm}$ 、 $\delta=8.479\text{ppm}$ 处有吸收峰。

[0065] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个T_g,且T_g=84℃。

[0066] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=84557$, $\overline{Mw}=90652$ 。

[0067] 实施例6

[0068] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0069] 将2ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、4ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、3.5ml PEGMA(m=3, $\overline{Mn}=300\text{ g/mol}$,购自Sigma-Aldrich公司)溶于25ml DMSO中,接着向混合液中加入45.0mg BPO(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氮气鼓泡24min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于72℃油浴中反应40h。接着将反应液于甲醇/乙醇=1:1(体积比)中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于63℃下真空干燥31h,最终得到7.8g固体,产率为82.1%。

[0070] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.554\text{ppm}$ 、 $\delta=4.057\text{ppm}$ 、 $\delta=6.987\text{ppm}$ 、 $\delta=8.454\text{ppm}$ 处有吸收峰。

[0071] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个T_g,且T_g=86℃。

[0072] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=91467$, $\overline{Mw}=97826$ 。

[0073] 实施例7

[0074] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0075] 将4ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、3ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、5.5ml PEGMA(m=18, $\overline{Mn}=950\text{ g/mol}$, 购自Sigma-Aldrich公司)溶于32ml 1,4-二氧六环中,接着向混合液中加入41.6mg BPO(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氮气鼓泡25min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于78℃油浴中反应36h。接着将反应液于乙醚中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于66℃下真空干燥30h,最终得到9.8g固体,产率为78.4%。

[0076] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.583\text{ppm}$ 、 $\delta=4.028\text{ppm}$ 、 $\delta=6.984\text{ppm}$ 、 $\delta=8.456\text{ppm}$ 处有吸收峰。

[0077] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个T_g,且T_g=73℃。

[0078] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=65796$, $\overline{Mw}=70347$ 。

[0079] 实施例8

[0080] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0081] 将1.5ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、4.5ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、6.6ml PEGMA(m=18, $\overline{Mn}=950\text{ g/mol}$, 购自Sigma-Aldrich公司)溶于40ml DMF中,接着向混合液中加入50.3mg AIBN(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氮气鼓泡30min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于69℃油浴中反应27h。接着将反应液于乙醇中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于67℃下真空干燥25h,最终得到10.4g固体,产率为82.5%。

[0082] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.586\text{ppm}$ 、 $\delta=4.057\text{ppm}$ 、 $\delta=6.965\text{ppm}$ 、 $\delta=8.487\text{ppm}$ 处有吸收峰。

[0083] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个T_g,且T_g=67℃。

[0084] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=72975$, $\overline{Mw}=79638$ 。

[0085] 实施例9

[0086] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0087] 将3.5ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、3ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、4.2ml PEGMA(m=30, $\overline{Mn}=1500\text{ g/mol}$, 购自Sigma-Aldrich公司)溶于38ml DMSO中,接着向混合液中加入47.8mg AIBN(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氮气鼓泡22min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于60℃油浴中反应48h。接着将反应液于乙醚/甲醇=1:1(体积比)中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于65℃下真空干燥24h,最终得到8.1g固体,产率为79.4%。

[0088] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.545\text{ppm}$ 、 $\delta=4.054\text{ppm}$ 、 $\delta=$

6.956ppm、 $\delta=8.486$ ppm处有吸收峰。

[0089] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个Tg,且Tg=64℃。

[0090] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=58753$, $\overline{Mw}=65974$ 。

[0091] 实施例10

[0092] 本实施例用以制备本发明提供的多功能两亲性三元共聚物。

[0093] 将3ml MMA(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、4ml 4-VPy(购自Sigma-Aldrich公司)、5.5ml PEGMA(m=30, $\overline{Mn}=1500$ g/mol, 购自Sigma-Aldrich公司)溶于28ml DMF中,接着向混合液中加入38.6mg BPO(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司),搅拌均匀后通氩气鼓泡30min(除氧),鼓泡完毕后将反应瓶密封好,置于80℃油浴中反应32h。接着将反应液于乙醚/乙醇=1:4(体积比)中沉淀,抽滤,洗涤,以除去未反应的单体、引发剂和溶剂。产物于69℃下真空干燥28h,最终得到10.5g固体,产率为84%。

[0094] 根据所述产物的¹H NMR测试结果,该产物在 $\delta=3.564$ ppm、 $\delta=4.028$ ppm、 $\delta=6.991$ ppm、 $\delta=8.447$ ppm处有吸收峰。

[0095] 根据所述产物的DSC测试结果,该产物只有一个Tg,且Tg=66℃。

[0096] 根据所述产物的GPC测试结果,该产物的分子量为: $\overline{Mn}=85498$, $\overline{Mw}=91064$ 。

[0097] 实施例11

[0098] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用,该应用包括以下几个步骤:

[0099] 步骤(1)配制铸膜液:将4g PES、0.75g实施例1中制备的多功能两亲性三元共聚物、2g PEG($\overline{Mn}=1000$ g/mol)溶于18.7ml DMF中,得到的混合液于70℃下搅拌15h,最终获得均一的铸膜液。

[0100] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于45℃下静置20h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0101] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0102] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置15s后平稳放入25℃的去离子水中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0103] 实施例11中制备的改性PES超滤膜的抗污染性能测试结果参见图4;制备的改性PES超滤膜的pH响应性能测试结果参见图5。

[0104] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为236.6L/(h.m².bar),对BSA的截留率为95.2%,通量回复率为98.6%;此外,本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升,其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的31.7倍。

[0105] 实施例12

[0106] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用,该应用包括以下几个步骤:

[0107] 步骤(1)配制铸膜液:将5g PES、0.5g实施例1中制备的多功能两亲性三元共聚物、

2.5g PEG($\overline{Mn} = 400$ g/mol)溶于17.4ml NMP中,得到的混合液于60℃下搅拌20h,最终获得均一的铸膜液。

[0108] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于60℃下静置18h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0109] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0110] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置10s后平稳放入30℃的去离子水中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0111] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为247.8L/(h.m².bar),对BSA的截留率为97.2%,通量回复率为95.8%;此外,本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升,其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的19.6倍。

[0112] 实施例13

[0113] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用,该应用包括以下几个步骤:

[0114] 步骤(1)配制铸膜液:将4.5g PES、0.375g实施例1中制备的多功能两亲性三元共聚物、1.25g PVP($\overline{Mn} = 150000$ g/mol)溶于19.4ml DMF中,得到的混合液于65℃下搅拌18h,最终获得均一的铸膜液。

[0115] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于50℃下静置24h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0116] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0117] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置0s后平稳放入15℃的去离子水中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0118] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为228.4L/(h.m².bar),对BSA的截留率为94.6%,通量回复率为94.7%;此外,本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升,其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的12.7倍。

[0119] 实施例14

[0120] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用,该应用包括以下几个步骤:

[0121] 步骤(1)配制铸膜液:将4.25g PES、1g实施例2中制备的多功能两亲性三元共聚物、2g PVP($\overline{Mn} = 100000$ g/mol)溶于18.2ml DMF中,得到的混合液于66℃下搅拌20h,最终获得均一的铸膜液。

[0122] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于45℃下静置20h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0123] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0124] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置5s后平稳放入20℃的去离子水/乙醇=4:1(体积比)中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0125] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为253.9L/(h.m².bar),对BSA的截留率为98.3%,通量回复率为96.3%;此外,本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升,其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的18.4倍。

[0126] 实施例15

[0127] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用,该应用包括以下几个步骤:

[0128] 步骤(1)配制铸膜液:将4.75g PES、0.55g实施例3中制备的多功能两亲性三元共聚物、1.75g PEG(\overline{Mn} =2000 g/mol)溶于18.5ml NMP中,得到的混合液于62℃下搅拌12h,最终获得均一的铸膜液。

[0129] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于50℃下静置16h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0130] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0131] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置40s后平稳放入30℃的去离子水中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0132] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为236.4L/(h.m².bar),对BSA的截留率为96.8%,通量回复率为93.3%;此外,本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升,其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的14.7倍。

[0133] 实施例16

[0134] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用,该应用包括以下几个步骤:

[0135] 步骤(1)配制铸膜液:将5.5g PES、0.625g实施例4中制备的多功能两亲性三元共聚物、1.8g PEG(\overline{Mn} =600 g/mol)溶于17.5ml NMP中,得到的混合液于50℃下搅拌18h,最终获得均一的铸膜液。

[0136] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于30℃下静置20h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0137] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0138] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置20s后平稳放入25℃的去离子水/甲醇=2:1(体积比)中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0139] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为259.5L/(h.m².bar),对BSA的

截留率为97.2%，通量回复率为90.5%；此外，本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升，其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的10.7倍。

[0140] 实施例17

[0141] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用，该应用包括以下几个步骤：

[0142] 步骤(1)配制铸膜液：将5.25g PES、0.875g实施例5中制备的多功能两亲性三元共聚物、1.75g PEG ($\overline{Mn}=10000$ g/mol) 溶于17.6ml DMF中，得到的混合液于50℃下搅拌18h，最终获得均一的铸膜液。

[0143] 步骤(2)静置脱泡：停止搅拌，将铸膜液于35℃下静置15h，直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0144] 步骤(3)刮膜：将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上，取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端，启动刮膜机刮膜。

[0145] 步骤(4)相转化法成膜：将附有液态膜的玻璃板在室温下放置25s后平稳放入20℃的乙醇中，经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜，待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出，置于去离子水中保存24h以上，以除去膜片中残留的溶剂。

[0146] 测试结果表明，本实施例所制备PES超滤膜的通量为245.6L/(h.m².bar)，对BSA的截留率为93.9%，通量回复率为95.5%；此外，本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升，其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的22.8倍。

[0147] 实施例18

[0148] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用，该应用包括以下几个步骤：

[0149] 步骤(1)配制铸膜液：将4.9g PES、0.4g实施例6中制备的多功能两亲性三元共聚物、2.25g PVP ($\overline{Mn}=50000$ g/mol) 溶于17.8ml NMP中，得到的混合液于58℃下搅拌20h，最终获得均一的铸膜液。

[0150] 步骤(2)静置脱泡：停止搅拌，将铸膜液于30℃下静置20h，直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0151] 步骤(3)刮膜：将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上，取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端，启动刮膜机刮膜。

[0152] 步骤(4)相转化法成膜：将附有液态膜的玻璃板在室温下放置5s后平稳放入22℃的去离子/甲醇=5:1(体积比)中，经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜，待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出，置于去离子水中保存24h以上，以除去膜片中残留的溶剂。

[0153] 测试结果表明，本实施例所制备PES超滤膜的通量为261.1L/(h.m².bar)，对BSA的截留率为93.4%，通量回复率为91.5%；此外，本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升，其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的9.8倍。

[0154] 实施例19

[0155] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用，该应用包括以下几个步骤：

[0156] 步骤(1)配制铸膜液：将4.2g PES、0.25g实施例7中制备的多功能两亲性三元共聚

物、2.5g PVP ($\overline{Mn}=10000$ g/mol)溶于18.8ml DMF中,得到的混合液于50℃下搅拌14h,最终获得均一的铸膜液。

[0157] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于38℃下静置22h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0158] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0159] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置35s后平稳放入10℃的去离子/乙醇=1:1(体积比)中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0160] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为227.6L/(h.m².bar),对BSA的截留率为94.3%,通量回复率为85.2%;此外,本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升,其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的6.5倍。

[0161] 实施例20

[0162] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用,该应用包括以下几个步骤:

[0163] 步骤(1)配制铸膜液:将5g PES、0.125g实施例8中制备的多功能两亲性三元共聚物、3g PEG ($\overline{Mn}=400$ g/mol)溶于16.9ml DMAc中,得到的混合液于55℃下搅拌20h,最终获得均一的铸膜液。

[0164] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于55℃下静置18h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0165] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0166] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置45s后平稳放入15℃的甲醇中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0167] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为258.5L/(h.m².bar),对BSA的截留率为96.8%,通量回复率为81.9%;此外,本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升,其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的5.4倍。

[0168] 实施例21

[0169] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用,该应用包括以下几个步骤:

[0170] 步骤(1)配制铸膜液:将5.3g PES、0.15g实施例9中制备的多功能两亲性三元共聚物、3.75g PEG ($\overline{Mn}=600$ g/mol)溶于16ml DMAc中,得到的混合液于65℃下搅拌14h,最终获得均一的铸膜液。

[0171] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于60℃下静置13h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0172] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0173] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置50s后平稳放入10℃的去离子水中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0174] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为241.7L/(h.m².bar),对BSA的截留率为97.6%,通量回复率为80.5%;此外,本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升,其在料液pH值为6时的通量是pH为2时的4.7倍。

[0175] 实施例22

[0176] 本实施例用以说明本发明提供的多功能两亲性三元共聚物在制备抗污染与pH响应PES超滤膜中的应用,该应用包括以下几个步骤:

[0177] 步骤(1)配制铸膜液:将5.6g PES、0.28g实施例10中制备的多功能两亲性三元共聚物、1.7g PVP($\overline{Mn} = 80000$ g/mol)溶于17.8ml DMAc中,得到的混合液于70℃下搅拌12h,最终获得均一的铸膜液。

[0178] 步骤(2)静置脱泡:停止搅拌,将铸膜液于58℃下静置16h,直至铸膜液中的气泡完全脱除。

[0179] 步骤(3)刮膜:将干净光滑的玻璃板置于刮膜机上,取冷却至室温的铸膜液流延于玻璃板一端,启动刮膜机刮膜。

[0180] 步骤(4)相转化法成膜:将附有液态膜的玻璃板在室温下放置60s后平稳放入0℃的去离子水中,经溶剂-非溶剂交换后液态膜会转化为固态膜,待溶剂-非溶剂交换完全后将膜片取出,置于去离子水中保存24h以上,以除去膜片中残留的溶剂。

[0181] 测试结果表明,本实施例所制备PES超滤膜的通量为240.9L/(h.m².bar),对BSA的截留率为96.2%,通量回复率为78.5%;此外,本实施例所制备PES超滤膜的通量随料液pH值的增大而显著上升,其在料液pH值为6时的通量是pH为2的4.2倍。

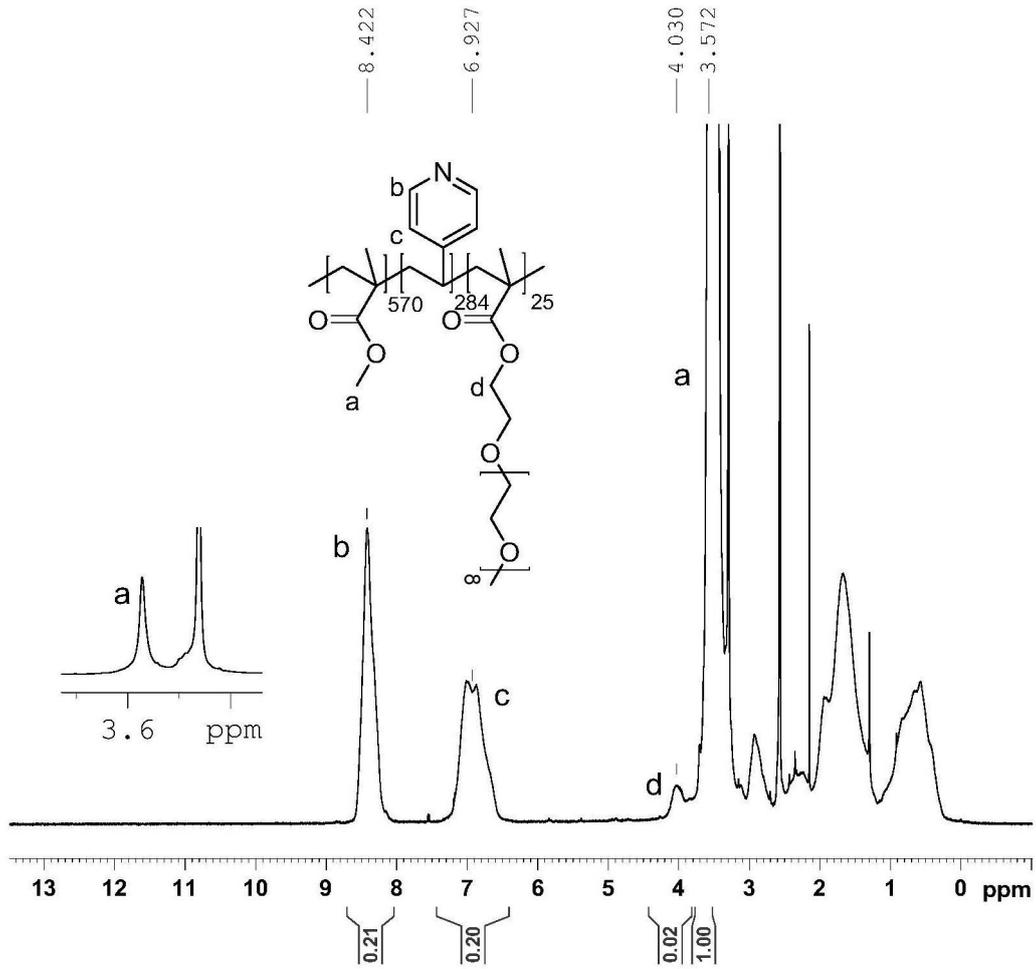


图1

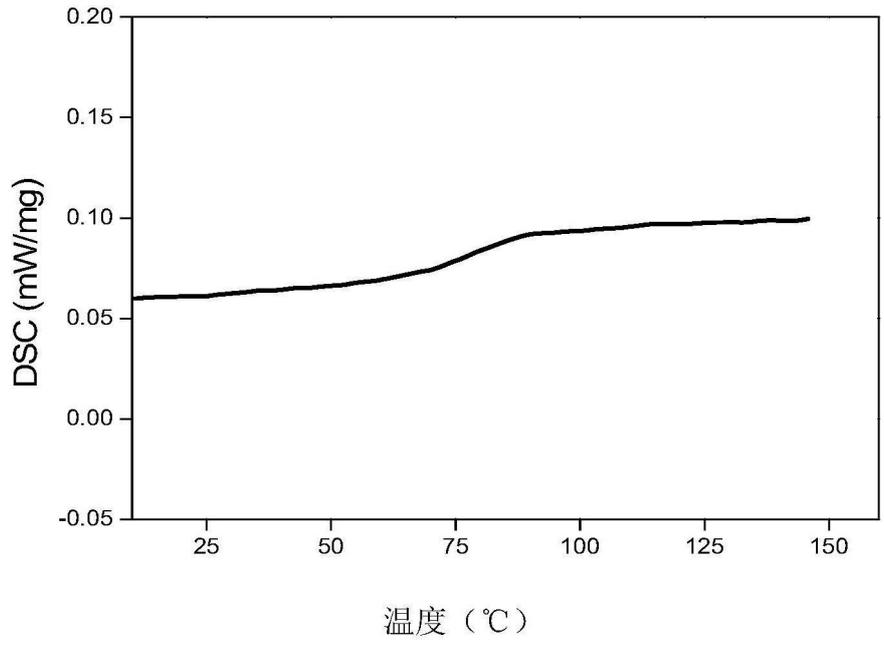


图2

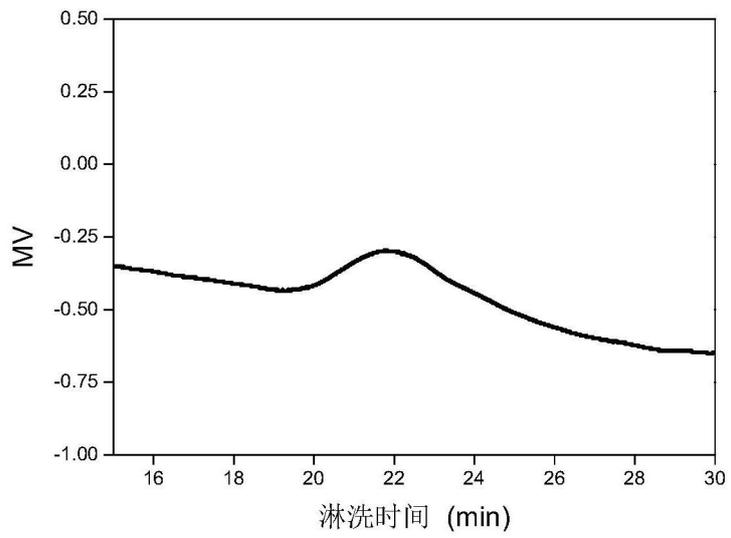


图3

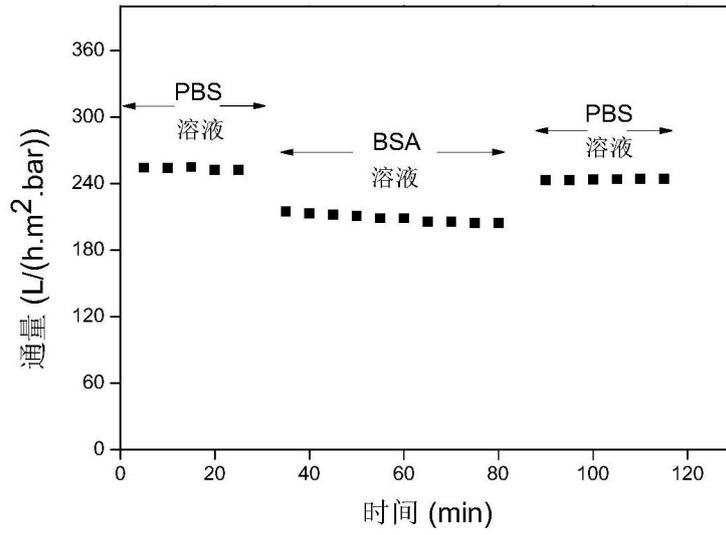


图4

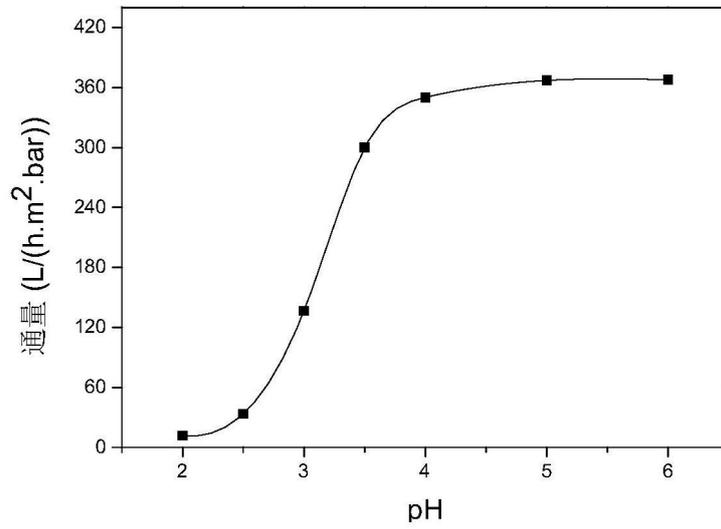


图5