

丙烯腈/马来酸共聚物膜的辐射法制备与性能

李搏 沈翔宇 孙锐 汪谟贞 葛学武

(精准智能化学重点实验室 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘要 丙烯腈(AN)与亲水性单体共聚是制备抗污性高分子材料的研究方向之一。本研究以丙烯腈为主单体,马来酸(MA)为共聚单体,二甲亚砜(DMSO)水溶液为溶剂,采用 ^{60}Co γ -射线辐射引发AN/MA沉淀共聚反应合成AN/MA共聚物(P(AN-co-MA)),进一步采用相转化法,制备P(AN-co-MA)共聚物膜。研究了溶剂对单体转化率和共聚物分子量的影响,以及膜的孔隙率、亲水性、Zeta电势和抗污性能随马来酸酐(MAH)投料比的增加而发生的变化。结果表明:当以质量比为3:2的DMSO/H₂O混合体系为溶剂时,单体转化率达到80%以上,所得共聚物的分子量接近22万。随着MAH投料比从0%增加至30%(物质的量),共聚物的分子量逐渐减小,膜表面的孔隙率由17.2%增至25.1%,水接触角从50.8°减小到25.5°,Zeta电势由-11.8 mV降低至-22.7 mV。MAH物质的量投料比为30%的共聚物膜对牛血清白蛋白(BSA)的吸附量只有PAN均聚物膜的52.1%。本工作为利用辐射技术制备结构性能可调的聚丙烯腈基抗污染膜提供了有用的参考。

关键词 丙烯腈, 马来酸, 辐射共聚, 聚丙烯腈基亲水膜, 抗污性能

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0041

引用该文:

李搏, 沈翔宇, 孙锐, 等. 丙烯腈/马来酸共聚物膜的辐射法制备与性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(5): 050201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0041.

LI Bo, SHEN Xiangyu, SUN Rui, *et al.* Preparation of acrylonitrile/maleic acid copolymer membranes using a radiation method and their properties[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(5): 050201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0041.



Preparation of acrylonitrile/maleic acid copolymer membranes using a radiation method and their properties

LI Bo SHEN Xiangyu SUN Rui WANG Mozhen GE Xuewu

(Key Laboratory of Precision and Intelligent Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

基金资助: 国家自然科学基金(51973205、51773189)和中央高校基本科研业务费专项资金(WK9110000066、WK3450000005、WK3450000006)资助

第一作者: 李搏,男,1995年4月出生,2018年6月于安徽大学获学士学位,目前为中国科学技术大学在读硕士研究生,材料加工工程专业

通信作者: 汪谟贞,博士,副教授, E-mail: pstwmz@ustc.edu.cn; 葛学武,教授, E-mail: xwge@ustc.edu.cn

收稿日期: 初稿 2023-05-05; 修回 2023-05-25

Supported by National Natural Science Foundation of China (51973205, 51773189), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (WK9110000066, WK3450000005, and WK3450000006)

First author: LI Bo (male) was born in April 1995, and obtained his bachelor's degree from Anhui University in June 2018. Now he is a graduate student at University of Science and Technology of China, majoring in materials processing engineering

Corresponding author: WANG Mozhen, doctoral degree, associate professor, E-mail: pstwmz@ustc.edu.cn; GE Xuewu, professor, E-mail: xwge@ustc.edu.cn

Received 05 May 2023; accepted 25 May 2023

ABSTRACT Copolymerization of acrylonitrile (AN) with hydrophilic monomers is one of the research directions in the preparation of fouling-resistant polymeric materials. In this study, poly(acrylonitrile-co-maleic acid) copolymer (P(AN-co-MA)) membranes were prepared by ^{60}Co γ -ray-induced copolymerization of AN and MA in a dimethyl sulfoxide (DMSO)/water mixed solvent. A phase inversion method was then applied. The effects of the solvent on the monomer conversion and molecular weight of the copolymer were investigated. The dependence of porosity, hydrophilicity, Zeta potential, and anti-fouling properties of the copolymer membranes on the molar feed ratio of maleic anhydride (MAH) was also studied. The results showed that in the DMSO/water mixed solvent under a mass ratio of 3:2, the monomer conversion rate could reach over 80%, and the molecular weight of the obtained copolymer was close to 220 000. The porosity and hydrophilicity of the copolymer membrane increased with an increase in the molar feed ratio of MAH. The adsorption capacity of the copolymer membrane under a molar feed ratio of MAH of 30% for bovine serum albumin was only 52.1% of that of the polyacrylonitrile (PAN) homopolymer membrane. This study provides a useful reference for preparing PAN-based anti-fouling membranes with a controllable structure and properties using a radiation technique.

KEYWORDS Acrylonitrile, Maleic acid, Radiation-induced copolymerization, PAN-based hydrophilic membrane, Anti-fouling

CLC TL13

聚丙烯腈(PAN)及其共聚物具有耐化学腐蚀、不易水解和机械性能好等优点,经常被制成膜材而广泛应用于超滤^[1-3]、抗污^[4-6]和抗菌^[7]等领域。但由于PAN分子链极性高,亲水性差,其均聚物膜很容易吸附介质中的蛋白质而遭受生物污染^[8],使膜的使用寿命下降^[9-11]。因此,在实际应用中,需要对PAN膜进行适当的改性,如亲水改性^[12-13]等,才能达到最佳的使用性能。PAN膜亲水改性方法一般有两种:一种是直接在已制备的PAN均聚物膜表面进行接枝或修饰亲水性官能团^[14-15];另一种是通过将丙烯腈(AN)和其他亲水性单体进行共聚,直接得到亲水性能优异的丙烯腈共聚物膜^[16-18]。后一种方法中,由于可选择的共聚单体种类较多,如丙烯酸甲酯(MA)、衣康酸(IA)和马来酸酐(MAH),可以得到多种亲水性的共聚物膜^[19],同时共聚改性可以实现膜基材的整体均匀改性,进而还可以调控除表面亲水性外的其他所关注的性能,因而丙烯腈的共聚反应在制备聚丙烯腈膜材料领域受到广泛关注。MAH的酸酐键遇水极易水解成羧基,因此是合成亲水性AN共聚物的常用单体之一。MAH与AN共聚获得亲水性共聚物的思路有两种:一种是先使AN和MAH在有机溶剂中共聚生成P(AN-co-MAH)共聚物,制成膜后再将膜表面的酸酐键水解生成羧基;另一种是在水体系中,MAH先水解成马来酸(MA),再与AN进行共聚反应。但众所周知,MAH在通常自由基聚合条件下几乎不能自聚^[20],

因此,在上述第一种方法中,MAH起到类似阻聚剂的作用,使得共聚反应的转化率很低。例如,刘晓辉等^[21]以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,偶氮二异丁腈为引发剂,在65℃下进行AN和MAH的自由基溶液共聚。结果表明:MAH在单体中的质量百分比为5%时,聚合反应的单体转化率只有26.67%;进一步增加MAH比例至20%时,转化率则进一步降低至10.72%。而第二种方法中,由于实际共聚单体已转变成MA,其反应活性较高,因此与AN的共聚反应较为顺利,直接得到丙烯腈-马来酸共聚物P(AN-co-MA)。例如,聂富强^[4]以过硫酸钾-亚硫酸钠($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-Na}_2\text{SO}_3$)为引发剂,将AN和MAH分散于水中,加热进行沉淀共聚反应,直接得到P(AN-co-MA),接着采用干湿纺丝法制备了亲水性的超滤中空纤维膜。

在合成AN共聚物的方法中使用化学引发剂有时会带来一些难以处理的问题,例如,引发剂片段在分子链中的残留对PAN的热性能产生了一定的影响;引发剂浓度和性质以及反应温度对聚合物分子量及分布影响复杂^[22]。相较于化学法,采用 γ 射线辐射引发聚合,不需要向反应体系中添加引发剂,可以在室温或者更低温度下进行反应^[23]。这个特点使得辐射引发的共聚反应有可能克服化学引发法中产物性质和性能会受引发剂和聚合温度影响的问题。不过到目前为止,关于 γ 射线辐射引发AN与亲水性单体共聚反应的报道很少。本课题组的孙锐等^[24]研究了 γ 射线辐射引发

AN和4-乙烯基吡啶(4-VP)在二甲亚砜(DMSO)中的溶液共聚反应,并制备了AN/4-VP二元共聚物膜,其亲水性随着共聚单体中4-VP物质的量比增加而有所提高。

本研究考察了 γ 射线辐射引发AN和MAH在DMSO水溶液中的共聚反应,并将得到的共聚物采用相转化法制成共聚物膜。通过红外光谱和凝胶色谱对共聚物的结构和分子量进行表征。通过扫描电镜、接触角仪和固体表面Zeta电位测试仪对共聚物膜的表面形貌、亲水性、孔隙率和Zeta电势进行分析。最后,通过牛血清白蛋白(BSA)的静态吸附实验对共聚物膜表面的抗污能力进行了评价。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

丙烯腈(AN)、马来酸酐(MAH)、二甲亚砜(DMSO)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯试剂,购于国药集团化学试剂有限公司。液相色谱级DMF购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。磷酸盐缓冲溶液(PBS,pH为7.2~7.4)购于大连美仑生物技术有限公司。牛血清白蛋白(BSA,分子生物学级)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。Parafilm M封口膜购于美国Bemis公司。所有试剂未经纯化,直接使用。实验用水均为去离子水。

1.2 P(AN-co-MA)共聚物的合成

实验采用DMSO和H₂O的混合溶液作为溶剂,质量比为3:2。先称取6.4 g H₂O和一定质量的MAH于样品瓶中,通过超声将MAH水解成MA,再依次加入4 g AN和9.6 g DMSO,制成均相混合单体溶液。将样品瓶中配制好的溶液连续通入氮气10 min(60气泡/min),然后盖紧瓶盖,用Parafilm M封口膜密封。放入⁶⁰Co放射源辐射场辐照24 h,剂量率为9.5 Gy/min,吸收剂量为13.7 kGy。⁶⁰Co放射源位于中国科学技术大学,活度为4.37×10¹⁴ Bq,剂量率采用丙氨酸/EPR标准剂量计标定。辐照结束后,将得到的沉淀产物依次用去离子水和乙醇各洗涤两遍后,放入60℃烘箱中烘干。采用上述相同的辐射聚合条件合成了PAN均聚物作为对比样。

1.3 P(AN-co-MA)共聚物膜的制备

聚合物膜的制备方法参考文献中的相转化法^[25]。称取一定质量的共聚物于三口烧瓶中,加入DMF,水浴加热至70℃,搅拌6 h,使聚合物充分溶解,配制成质量分数为5%的聚合物溶液,然后自然冷却至室温。取两块自制的洁净玻璃板(10 cm×5 cm),将适量的聚合物溶液滴在玻璃板上,再盖上另一块玻璃板,用力将溶液压成薄膜状。将两块玻璃板反向拉开,快速浸入到去离子水中,浸泡12 h以上,期间每隔4 h换水一次。得到的聚合物薄膜保存在去离子水中备用。PAN均聚物膜的制备与上述方法相同。

1.4 表征方法

1.4.1 红外光谱测定

AN/MA共聚物和PAN均聚物的傅里叶变换红外光谱(FTIR)采用KBr压片法在Thermo Fisher Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪测得。测量波数范围为400~4 000 cm⁻¹,分辨率为2 cm⁻¹,扫描次数32次。

1.4.2 聚合物分子量测定

(1)采用黏度法测定。称取约80 mg干燥的聚合物溶于25 mL DMF中,加热使其充分溶解。量取10 mL聚合物溶液于乌氏黏度计(毛细管直径 $\phi=0.55$ mm)中,再将乌氏黏度计置于(30±0.1)℃的恒温水浴槽中,保温10 min后测定溶液的流出时间(t)以及纯溶剂DMF的流出时间(t_0),每组的流出时间都要测3次以上,且误差不超过0.2 s。将测得的流出时间代入到公式(1)中得到相对黏度(η_r),再代入公式(2)得到增比黏度(η_{sp}),最后以溶液的质量浓度为横坐标, η_{sp}/C 和 η_r/C 为纵坐标,将得到的点拟合成直线,外推至 $C=0$ 后,两条直线会在纵坐标上相交于一点,得到PAN的特性黏数 $[\eta]$ 。

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

将 $[\eta]$ 代入到公式(3)^[26-27],通过计算得到PAN的重均分子量。

$$[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} M_w^{0.72} \quad (3)$$

(2)采用凝胶渗透色谱法(GPC)测定。将样品溶于色谱级DMF中,配制成质量浓度为5 mg/mL的溶液。取0.5 mL溶液经0.22 μ m过滤器(NY有机系针头过滤器)过滤,去除杂质,然后注入到

Waters 1515 型凝胶色谱仪中进行测试。测试所用的标样为聚苯乙烯, 检测器型号为 Waters 2414, 色谱柱为聚苯乙烯凝胶, 在 40 °C 恒温下进行测定, 流动相为 DMF, 流速为 1.0 mL/min。

1.4.3 聚合物产率测定

聚合物的产率采用称重法测定。反应前加入的 AN 和 MAH 总质量记为 m_1 , 得到的聚合物的质量记为 m_2 , 聚合物的产率(Y)为式(4)。

$$Y(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

因辐射引发丙烯腈聚合属于链式聚合机理, 单体一旦引发即迅速生成高分子链, 因此, 总单体转化率(简称单体转化率)可认为近似等于产率^[28]。

1.4.4 聚合物膜表面形貌表征

P(AN-co-MA) 共聚物膜表面形貌使用扫描电镜(SEM, HITACHI SU8220, 3 kV)进行观察。将聚合物膜裁成 0.5 cm×0.5 cm 大小的方形, 晾干后用导电胶带固定在载物盘上, 观察前对样品进行真空喷金 90 s。

1.4.5 聚合物膜表面孔隙率(P)表征

膜的孔隙率(P)采用称重法来计算^[29-30]。将膜裁成 1 cm×1 cm 大小的方形, 使用游标卡尺测定 3 组以上膜的厚度, 得到平均厚度 $h=55 \mu\text{m}$ 。放入去离子水中浸泡 24 h 后取出, 用吸水纸吸干膜表面的水, 称取此时湿膜的质量, 记为 m_1 。将湿膜放入 60 °C 烘箱中烘干, 称取此时干膜的质量, 记为 m_2 。通过公式(5)计算膜的孔隙率。其中, ρ 为水的密度, 1.00 g/cm³; a 为膜的表面积。每组实验重复 3 次, 取平均值。

$$P(\%) = \frac{(m_1 - m_2)/\rho}{a \cdot h} \times 100\% \quad (5)$$

1.4.6 水接触角(CA)测定

将聚合物膜裁成 1 cm×1 cm 大小的方形, 晾干后用双面胶固定在载玻片上, 用接触角测定仪(SL200B, Solon Tech. Co., Ltd.)测量其静态水接触角, 水滴体积为 2 μL 。

1.4.7 Zeta 电势测定

将聚合物膜浸泡在浓度为 0.001 mol/L 的 KCl 溶液中 4 h 以上, 取出后使用胶带固定在固体表面 Zeta 电位测试仪(SurPASS 3)的载具(Clamping 10×20)上, 测定膜表面的 Zeta 电势。测试所用的溶液为 pH=(7.0±0.2) 的 0.001 mol/L 的 KCl 溶液, 每组样品测 3 个数据, 取平均值。

1.4.8 牛血清白蛋白(BSA)吸附实验

将共聚物膜裁成 1 cm×1 cm 方块, 置于 PBS 缓冲液中, 在 37 °C 恒温烘箱中静置 12 h。以 PBS 为溶剂, 配制浓度为 2 mg/mL 的 BSA 溶液。将上述处理好的膜转移到 24 孔板中, 每个孔滴入 2 mL BSA 溶液, 同时设置空白组, 在 37 °C 恒温中静置吸附 12 h。吸取 1 mL 吸附后的溶液, 用 2 mL PBS 缓冲液进行稀释, 使用紫外分光光度计(TU-1901)在吸收波长为 280 nm 下进行蛋白质含量的测定。将没有放入膜的空白组蛋白质溶液的吸光度定为 a_0 , PAN 均聚物膜组溶液蛋白质溶液吸光度定为 a_1 , 共聚物膜组溶液蛋白质的吸光度定为 a_x , 代入公式(6)计算共聚物膜吸附 BSA 蛋白质的量相对于 PAN 均聚物膜吸附量的百分数(A)。

$$A(\%) = \frac{a_0 - a_x}{a_0 - a_1} \times 100\% \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

AN 和 MAH 可以很好地溶解在 DMSO、DMF 等有机溶剂中, 但由于 MAH 几乎不能发生均聚反应, 与 AN 进行共聚时, 其作用类似阻聚剂。以单体中 AN 和 MAH 质量比为 9:1 的体系为例, 当用 γ -辐射引发聚合反应结束后, 得到的是一个均一的溶液体系, 这说明 AN 和 MAH 在 DMSO 中进行的是溶液聚合反应。在这个体系中, 单体转化率仅 46.7%, 使用乌氏黏度计测得的重均分子量也较低, 为 5.7×10^4 。而在水溶液中, MAH 可以转化成 MA, 后者的聚合反应活性较高, 当用 γ -辐射引发聚合反应结束后, 聚合物以白色沉淀物的形式析出, 说明 AN 和 MA 在水中进行的是沉淀聚合反应, 此时单体转化率达 87.2%, 产物的重均分子量也较高, 为 1.9×10^5 。虽然以纯水为溶剂时得到的单体转化率和 PAN 分子量都很高, 但由于 AN 仅微溶于水, 20 °C 时在水中的饱和溶解度仅为 7.3 g/100 mL, 这使得加入的 AN 质量浓度高于 7% 时, 反应前聚合体系不是均相溶液, 而是分层体系, 会造成聚合反应场所多元化, 使聚合物的分子量分布变宽^[22]。如果采用 DMSO:H₂O 质量比为 3:2 的混合溶剂体系作为溶剂, 这样即使 AN 的质量浓度超过 20% 也能形成均相单体溶液体系, 而且和纯水为溶剂时一样, 产物以沉淀的形式析出, 此时单体转化率达 82.5%, 共聚物的重均分子

量可达 2.2×10^5 。因此，本工作中采用DMSO:H₂O质量比为3:2的混合溶剂，在不同AN/MAH物质

的量投料比下，用辐射沉淀共聚的方法制备了一系列聚丙烯腈共聚物。

表1 丙烯腈与马来酸酐在不同介质中的辐射共聚反应的转化率和所得产物重均分子量
Table 1 Conversion of radiation-induced copolymerization of acrylonitrile and maleic anhydride in different solvent systems and the weight average molecular weight of the corresponding product

溶剂 Solvent	转化率 / % Conversion	重均分子量* Weight-average molecular weight*
DMSO	46.7	5.7×10^4
H ₂ O	87.2	1.9×10^5
DMSO/H ₂ O	82.5	2.2×10^5

注：*，由黏度法测得的重均分子量。

Note: *, weight-average molecular weight measured by viscosity method.

2.2 辐射沉淀聚合产物结构表征

由不同AN/MAH物质的量投料比制备的共聚物的红外光谱和GPC谱图分别见图1(a)和(b)。作为对比，MAH和在相同反应条件下制备的PAN均聚物的红外谱图也列于图1(a)中。可以看到，共聚物和均聚物中都存在PAN的特征吸收峰，即 2940 cm^{-1} 和 2870 cm^{-1} 处亚甲基中-CH₂的伸缩振动吸收峰、 2246 cm^{-1} 处C≡N的伸缩振动吸收峰， 1455 cm^{-1} 处-CH₂的弯曲振动吸收峰， 1357 cm^{-1} 和 1253 cm^{-1} 处次甲基中-CH弯曲振动和摇摆振动^[31-32]。但与MAH和纯PAN谱图相比，共聚物在 1740 cm^{-1} 处出现了一个明显的新吸收峰，而不是与MAH中酸酐对应的在 1780 cm^{-1} 和 855 cm^{-1} 处两

个羰基的伸缩振动吸收峰，这说明在DMSO/H₂O混合溶剂中实际是AN和MA的共聚反应，而非AN和MAH，因此得到的是P(AN-co-MA)共聚物。共聚物的谱图中在 3450 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处出现了很强的吸收峰，这也对应着O-H的伸缩振动和弯曲振动吸收峰。

图1(b)为不同AN/MAH物质的量投料比下制备的P(AN-co-MA)共聚物的GPC谱图。随着MAH量的增加，P(AN-co-MA)共聚物的重均分子量逐渐减小，从MAH物质的量投料比为5%时的 2.4×10^5 减至30%时的 1.9×10^5 。这与文献中报道的用化学引发剂引发AN和MA的沉淀共聚反应规律一致^[4,33]，这说明末端MA单元自由基活性比末端AN单元自由基聚合活性低。

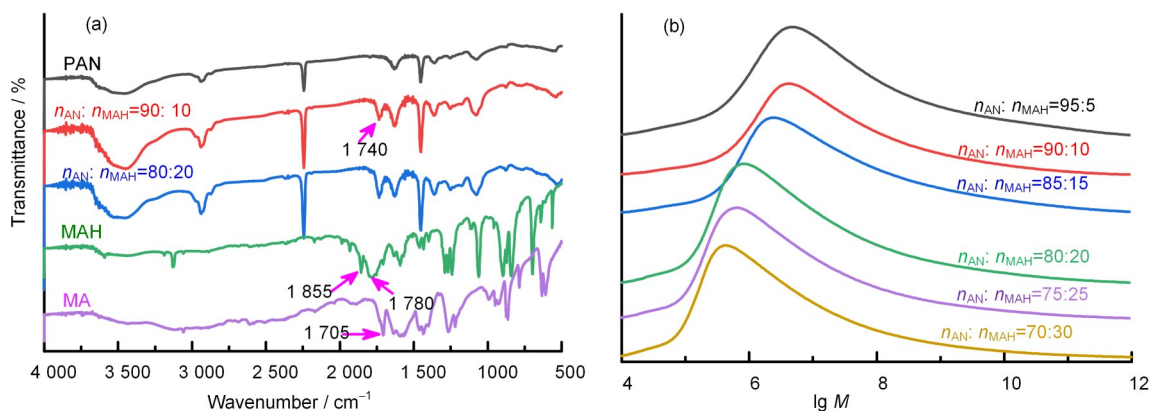


图1 MAH、MA和不同AN/MAH物质的量投料比制备的P(AN-co-MA)共聚物的红外光谱(a)；P(AN-co-MA)共聚物的GPC谱图(b)

Fig. 1 FTIR spectra of MAH, MA and P(AN-co-MA) copolymers prepared at different molar feed ratios of AN/MAH (a); GPC curves of P(AN-co-MA) copolymers prepared at different molar feed ratios of AN/MAH (b)

2.3 P(AN-co-MA)共聚物膜表面形貌表征

图2(a~g)是不同AN/MAH物质的量投料比下

制备的P(AN-co-MA)共聚物膜表面的SEM形貌图。无论是均聚物还是共聚物膜的表面均为多孔结构。这些孔洞是由于相转化法成膜过程中，溶

剂和水相互扩散交换, 导致聚合物与溶剂相发生相分离, 膜固化除去溶剂相后形成的。因此, 膜的孔径由扩散过程决定, 与聚合液的浓度、黏度、聚合物亲水性、两种溶剂间相互作用、温度及膜厚等多种参数均相关, 具有一定的分布。在其他条件相同的情况下, 不同AN/MAH物质的量投料比下所制备的P(AN-co-MA)共聚物膜的孔径大多

数是在0.5~1 μm。采用称重法测得膜的总体孔隙率如图2(h)所示, 呈现出随MAH物质的量投料比的增加而增大的趋势, 由17.2%增至25.1%。这是由于随着MAH投料比的增加, 共聚物中羧基的含量增大, 在进行相转化过程中, 共聚物亲水性增加, 同时也加速了溶剂与非溶剂之间的交换, 使共聚物膜孔隙率增加^[31]。

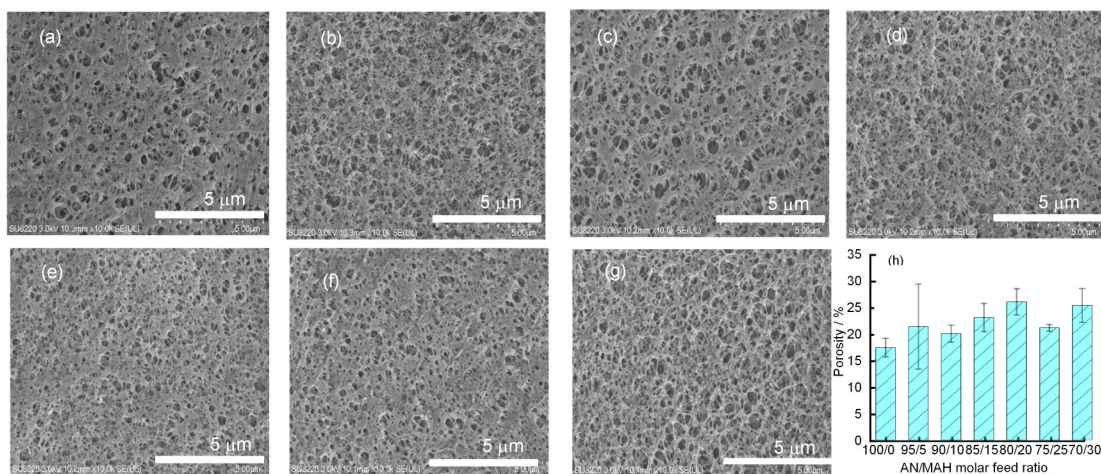


图2 PAN和不同AN/MAH物质的量投料比制备的P(AN-co-MA)共聚物膜的SEM形貌图(a~g)和孔隙率(h)
(a)纯PAN; AN与MAH物质的量投料比依次为(b)95/5、(c)90/10、(d)85/15、(e)80/20、(f)75/25和(g)70/30

Fig.2 SEM images (a~g) and the porosity (h) of PAN and P(AN-co-MA) copolymer membranes prepared at different AN/MAH molar feeding ratios: (a) PAN; (b) 95/5, (c) 90/10, (d) 85/15, (e) 80/20, (f) 75/25, and (g) 70/30

2.4 P(AN-co-MA)共聚物膜表面亲水性和Zeta电势表征

图3(a)为P(AN-co-MA)共聚物膜表面水接触角随AN/MAH物质的量投料比的变化。随着MAH物质的量投料比的增加, 膜表面水接触角从50.8°逐渐减小至25.5°, 说明亲水性随之增大。这一方

面是因为MAH量增加使得共聚物膜表面有更多的亲水性基团(-COOH), 另一方面膜表面孔隙率随亲水基团量增加而增大, 进一步提高了膜的水润湿性^[35]。羧基基团的增加显然对于膜的抗蛋白质吸附能力是有利的, 因为这会使膜表面的Zeta电势变负, 并进一步增大, 如图3(b)所示。

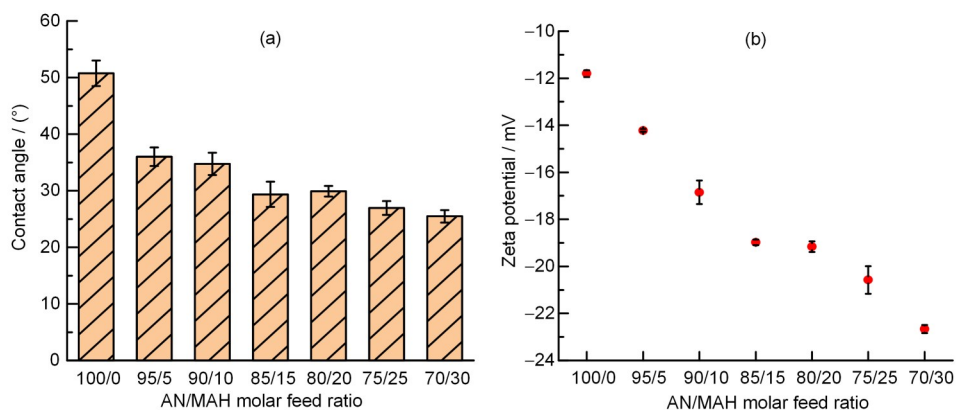


图3 PAN和不同AN/MAH物质的量投料比制备的P(AN-co-MA)共聚物膜的水接触角(a)和Zeta电势(b)

Fig.3 Water contact angles (a) and Zeta potential (b) of PAN and P(AN-co-MA) copolymer membranes prepared at different molar feed ratios of AN/MAH

随着MAH投料比的增加，膜表面的Zeta电势由-11.8 mV降低至-22.7 mV。这种情况下，对于Zeta电势为负的蛋白质来说，膜表面的Zeta电势越负，其与蛋白质之间的相斥的作用越强，从而阻碍了蛋白质在膜表面的吸附，抗污性能越好^[36-37]。

2.5 P(AN-co-MA)共聚物膜表面BSA吸附能力表征

BSA的等电点为pH=5.0左右，因此在pH=7.0的缓冲液中，其Zeta电势为负值。从图4可以看出，随着MAH物质的量含量增大，共聚物膜表面对BSA蛋白质的吸附量在逐渐减少。当MAH的物质的量含量增至30%时，P(AN-co-MA)共聚物膜对蛋白质的吸附量仅是纯PAN膜吸附量的47.9%。结合图3的结果，进一步证明随着MAH投料量的增多，共聚物中MA的含量也随之增加，共聚物膜表面的Zeta电势则随之进一步变负，与Zeta电势为负的蛋白质之间的静电排斥作用进一步增大，抑制了蛋白质在膜表面的沉积和吸附，提升了共聚物膜的抗污染能力^[38]。

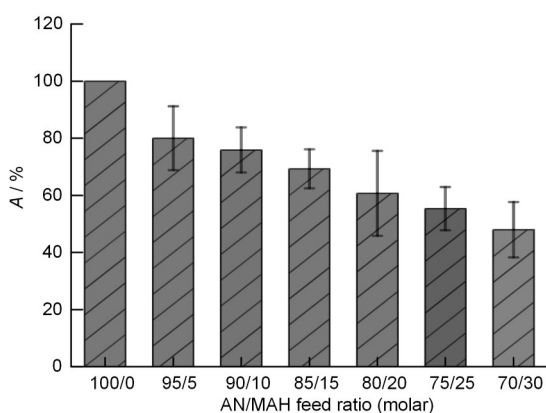


图4 不同AN/MAH物质的量投料比制备的P(AN-co-MA)共聚物膜相对于纯PAN膜对BSA蛋白质的吸附能力
Fig.4 Relative BSA adsorption ability of the P(AN-co-MA) copolymer membranes prepared at different molar feeding ratios of AN/MAH to pure PAN membrane

3 结论

本论文研究了在⁶⁰Co γ -射线辐射作用下，AN和MAH分别在DMSO、水以及DMSO水溶液中共聚反应之间的不同，确定了AN和MAH在DMSO水溶液中的辐射沉淀聚合的最佳条件，进一步制备了不同AN/MAH物质的量投料比的P(AN-co-MA)共聚物膜，对共聚物膜的化学结构、分子量、亲水性和抗BSA吸附能力进行了表征。结果表明，

在DMSO/H₂O混合溶剂体系中，采用辐射引发法可以成功地进行AN和MA的沉淀共聚合，单体转化率可达85%以上，所得共聚物的重均分子量为10⁵数量级。随着MAH在单体中物质的量含量的增加，聚合物中羧基含量上升，共聚物膜表面的孔隙率上升，17.2%增至25.1%，亲水性增加，水接触角从50.8°减小到25.5°，Zeta电势由-11.8 mV降低至-22.7 mV。与PAN膜相比，共聚物膜对BSA的吸附量下降了52.1%。以上研究结果表明，利用 γ -辐射可以在DMSO水溶液中制备结构和性能可调的P(AN-co-MA)共聚物，这为拓展辐射技术在膜材料制备领域中的应用提供有用的参考。

作者贡献说明 汪谟贞和葛学武提出了本文的研究思路和实验方案；李搏完成了本工作中所有聚丙烯腈及共聚物的合成和表征；沈翔宇为膜材的水接触角、Zeta电势和抗污性能表征提供了帮助；孙锐为辐射聚合的实施提供了指导和帮助。

参考文献

- Nie F Q, Xu Z K, Wan L S, *et al.* Acrylonitrile-based copolymers containing reactive groups: synthesis and preparation of ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, **230**(1/2): 1-11. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.10.016.
- 叶鹏. 丙烯腈/马来酸共聚物膜与脂肪酶的固定化[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
YE Peng. Immobilization of lipase on acrylonitrile/maleic acid copolymer membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- 魏秀珍, 李光胜, 聂井姣, 等. 紫外键联马来酸酐表面改性聚丙烯腈超滤膜[J]. *化工进展*, 2014, **33**(5): 1236-1241.
WEI Xiuzhen, LI Guangsheng, NIE Jingjiao, *et al.* Modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane surface with maleic anhydride by ultraviolet-initiated bonding[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, **33**(5): 1236-1241.
- 聂富强. 丙烯腈/马来酸共聚物分离膜的制备及表面改性[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
NIE Fuqiang. Preparation and surface modification of acrylonitrile/maleic acid copolymer separation membrane [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- Nie F Q, Xu Z K, Ye P, *et al.* Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactive groups: effects

- of surface-immobilized poly(ethylene glycol)s on anti-fouling properties and blood compatibility[J]. *Polymer*, 2004, **45**(2): 399-407. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.11.007.
- 6 Nie F Q, Xu Z K, Huang X J, *et al.* Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactive groups: surface modification by the immobilization of poly(ethylene glycol) for improving antifouling property and biocompatibility[J]. *Langmuir*, 2003, **19**(23): 9889-9895. DOI: 10.1021/la035315h.
- 7 Abd El-Rehim H A, Mostafa T B, Bashindy A E M. Radiation synthesis and characterization of maleic anhydride/acrylic acid copolymers and their heterocyclic compound derivatives for possible uses as antibacterial agents[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2005, **42**(7): 853-867. DOI: 10.1081/ma-200063124.
- 8 Pal D, Neogi S, De S. Improved antifouling characteristics of acrylonitrile co-polymer membrane by low temperature pulsed ammonia plasma in the treatment of oil-water emulsion[J]. *Vacuum*, 2016, **131**: 293-304. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.07.010.
- 9 Beril Melbiah J S, Kaleekkal N J, Nithya Rabekkal D, *et al.* Improved permeation, separation and antifouling performance of customized polyacrylonitrile ultrafiltration membranes[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, **159**: 157-169. DOI: 10.1016/j.cherd.2020.04.014.
- 10 Zhao X T, Su Y L, Chen W J, *et al.* Grafting perfluoroalkyl groups onto polyacrylonitrile membrane surface for improved fouling release property[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **415/416**: 824-834. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.05.075.
- 11 吴畅, 于跃, 张辰, 等. 抗污染性 P(AN-co-4-VP)超滤膜的制备及性能[J]. *大连工业大学学报*, 2020, **39**(3): 203-207. DOI: 10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2020.0310.
- WU Chang, YU Yue, ZHANG Chen, *et al.* Preparation and properties of antifouling P(AN-co-4-VP) ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2020, **39**(3): 203-207. DOI: 10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2020.0310.
- 12 Wang H T, Yang L, Zhao X H, *et al.* Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by blending sulfonated polyethersulfone[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009, **17**(2): 324-329. DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60211-6.
- 13 Fang L F, Yang H Y, Cheng L A, *et al.* Effect of molecular weight of sulfonated poly(ether sulfone) (spes) on the mechanical strength and antifouling properties of poly(ether sulfone)/SPES blend membranes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56**(39): 11302-11311. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02996.
- 14 陈志军, 黄年华, 柳浩. 聚丙烯腈纤维接枝丙烯酸亲水改性的研究[J]. *武汉纺织大学学报*, 2013, **26**(6): 32-36.
- CHEN Zhijun, HUANG Nianhua, LIU Hao. The hydrophilic properties of polyacrylonitrile fiber modified with acrylamide[J]. *Journal of Wuhan Textile University*, 2013, **26**(6): 32-36.
- 15 Meng H, Cheng Q, Li C X. Polyacrylonitrile-based zwitterionic ultrafiltration membrane with improved anti-protein-fouling capacity[J]. *Applied Surface Science*, 2014, **303**: 399-405. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.015.
- 16 Han N, Zhang X X, Yu W Y, *et al.* Effects of copolymerization temperatures on structure and properties of melt-spinnable acrylonitrile-methyl acrylate copolymers and fibers[J]. *Macromolecular Research*, 2010, **18**(11): 1060-1069. DOI: 10.1007/s13233-010-1115-7.
- 17 Tan L L, Han N, Qian Y Q, *et al.* Superhydrophilic and underwater superoleophobic poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, **564**: 712-721. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.06.051.
- 18 李燕芬, 刘元法, 郭静, 等. 聚丙烯腈超滤膜的亲水改性及抗污染性能[J]. *大连工业大学学报*, 2020, **39**(6): 449-454. DOI: 10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2020.0612.
- LI Yanfen, LIU Yuanfa, GUO Jing, *et al.* Antifouling properties of PAN ultrafiltration membrane after hydrophilic modification[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2020, **39**(6): 449-454. DOI: 10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2020.0612.
- 19 陈文静, 杨小龙, 韩顺涛, 等. 聚丙烯腈材料改性方法及研究进展[J]. *中国塑料*, 2022, **36**(4): 158-165. DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.2022.04.023.
- CHEN Wenjing, YANG Xiaolong, HAN Shuntao, *et al.* Research progress in modification methods of polyacrylonitrile materials[J]. *China Plastics*, 2022, **36**(4): 158-165. DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.2022.04.023.

- 20 潘祖仁. 高分子化学[M]. 5版. 北京: 化学工业出版社, 2011.
PAN Zuren. Polymer chemistry[M]. 5th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- 21 刘晓辉, 胡晓辉. 丙烯酸与亲水性单体的自由基共聚合及聚合物的成膜性[J]. 天津工业大学学报, 2016, **35**(4): 6-9. DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2016.04.002.
LIU Xiaohui, HU Xiaohui. Radical copolymerization of acrylonitrile with hydrophilic monomer and film-forming exploration of polymer[J]. Journal of Tiangong University, 2016, **35**(4): 6-9. DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2016.04.002.
- 22 曾照坡. 混合溶剂沉淀聚合法制备P(AN/IA)及其结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
ZENG Zhaopo. Preparation of P(AN/IA) by mixed solvent precipitation polymerization and its structural properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- 23 葛学平, 白如科. γ -射线辐射活性自由基聚合研究[J]. 化学进展, 2007, **19**(9): 1406-1412.
GE Xueping, BAI Ruke. The investigation of living/controlled free radical polymerization under γ -ray irradiation[J]. Progress in Chemistry, 2007, **19**(9): 1406-1412.
- 24 孙锐, 王雨松, 姜志文, 等. 丙烯酸/4-乙烯基吡啶辐射溶液共聚合[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, **40**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0103.
SUN Rui, WANG Yusong, JIANG Zhiwen, *et al.* Radiation-induced solution copolymerization of acrylonitrile and 4-vinylpyridine[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, **40**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0103.
- 25 郭玉阳, 张洪超, 张雪松, 等. 水解聚丙烯腈超滤膜的制备与性能[J]. 现代塑料加工应用, 2020, **32**(3): 12-15. DOI: 10.19690/j.issn1004-3055.20200017.
GUO Yuyang, ZHANG Hongchao, ZHANG Xuesong, *et al.* Preparation and properties of hydrolyzed polyacrylonitrile ultrafiltration membrane[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2020, **32**(3): 12-15. DOI: 10.19690/j.issn1004-3055.20200017.
- 26 张志成, 葛学武, 葛敏, 等. 辐射引发丙烯酸-丙烯酸甲酯-衣康酸三元沉淀共聚合[J]. 高等学校化学学报, 1994, **15**(10): 1575-1577.
ZHANG Zhicheng, GE Xuewu, GE Min, *et al.* Radiation induced precipitation copolymerization of acrylonitrile, methyl acrylate and itaconic acid[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1994, **15**(10): 1575-1577.
- 27 Shibukawa T, Sone M, Uchida A, *et al.* Light-scattering study of polyacrylonitrile solution[J]. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1968, **6**(1): 147-159. DOI: 10.1002/pol.1968.150060114.
- 28 陈稀, 黄象安. 化学纤维实验教程[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1988.
CHEN Xi, HUANG Xiang'an. Chemical fiber experimental course[M]. Beijing: Textile Industry Press, 1988.
- 29 Safarpour M, Khataee A, Vatanpour V. Preparation of a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane modified with reduced graphene oxide/titanium dioxide (TiO₂) nanocomposite with enhanced hydrophilicity and antifouling properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(34): 13370-13382. DOI: 10.1021/ie502407g.
- 30 郭雪松, 顾嘉怡, 胡建臣, 等. 聚丙烯腈/羧基丁苯乳胶复合纳米纤维膜的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2021, **42**(2): 34-40. DOI: 10.13475/j.fzxb.20200804607.
GUO Xuesong, GU Jiayi, HU Jianchen, *et al.* Preparation and properties of polyacrylonitrile/carboxyl styrene butadiene latex composite nanofibrous membranes[J]. Journal of Textile Research, 2021, **42**(2): 34-40. DOI: 10.13475/j.fzxb.20200804607.
- 31 Zhao Y Q, Liang J J, Peng M X, *et al.* A new process based on mixed-solvent precipitation polymerization to synthesize high molecular weight polyacrylonitrile initiated by ammonium persulphate[J]. Fibers and Polymers, 2016, **17**(12): 2162-2166. DOI: 10.1007/s12221-016-6385-z.
- 32 Liu C L, Ni X P, Chen H F, *et al.* High molecular weight poly(acrylonitrile-co-3-aminocarbonyl-3-butenic acid methyl ester) prepared by mixed solvent polymerization I. Effect of monomer feed ratios on polymerization and stabilization[J]. Journal of Polymer Research, 2019, **26**(12): 1-11. DOI: 10.1007/s10965-019-1927-x.
- 33 裴玉新, 徐又一. 丙烯酸-马来酸酐共聚物合成的研究(一)[J]. 纺织学报, 1999, **20**(6): 23-25. DOI: 10.13475/j.fzxb.1999.06.008.
PEI Yuxin, XU Youyi. Synthesis and characterization of acrylonitrile-maleic anhydride copolymer(I) [J]. Journal of Textile Research, 1999, **20**(6): 23-25. DOI: 10.13475/j.fzxb.1999.06.008.
- 34 Xu Z W, Wu T F, Shi J, *et al.* Photocatalytic antifouling PVDF ultrafiltration membranes based on synergy of graphene oxide and TiO₂ for water treatment[J]. Journal

- of Membrane Science, 2016, **520**: 281-293. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.07.060.
- 35 Senthilkumar S, Rajesh S, Jayalakshmi A, *et al.* Biocompatibility studies of polyacrylonitrile membranes modified with carboxylated polyetherimide[J]. Materials Science and Engineering C, 2013, **33**(7): 3615-3626. DOI: 10.1016/j.msec.2013.04.043.
- 36 Wang S Y, Fang L F, Cheng L, *et al.* Novel ultrafiltration membranes with excellent antifouling properties and chlorine resistance using a poly(vinyl chloride) -based copolymer[J]. Journal of Membrane Science, 2018, **549**: 101-110. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.11.074.
- 37 Han N, Zhang W X, Wang W J, *et al.* Amphiphilic cellulose for enhancing the antifouling and separation performances of poly (acrylonitrile-co-methyl acrylate) ultrafiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2019, **591**: 117276. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117276.
- 38 Akbari A, Aliyarizadeh E, Mojallali Rostami S M, *et al.* Novel sulfonated polyamide thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux and anti-fouling properties[J]. Desalination, 2016, **377**: 11-22. DOI: 10.1016/j.desal.2015.08.025.