

# 研究论文

## 聚氨酯载体的逐层自组装亲水改性研究

李昕阳<sup>1\*</sup>, 和亚宁<sup>2</sup>, 邱 松<sup>1</sup>, 杨芳芳<sup>1</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院环保所, 北京 100013;

2. 清华大学化工系高分子研究所, 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

**摘要:**利用自组装技术在聚氨酯载体表面制备超支化重氮盐(HB-DAS)/聚苯乙烯磺酸钠(PSS)多层膜, 通过红外和椭偏仪表征膜的组装过程, 利用接触角研究改性后载体的亲水性和稳定性, 并对载体改性前后的生物学性能进行评价。结果表明, HB-DAS 和 PSS 可在聚氨酯表面形成均匀的薄膜。改性后聚氨酯表面具有良好的亲水性, 接触角随组装层数的增加而降低, 改性载体具有良好的耐酸碱性能。改性后载体对微生物的吸附性能明显优于改性前, 明显缩短生化系统的启动周期。

**关键词:**超支化重氮盐; 层层自组装; 聚氨酯载体; 亲水改性; 生物学性能

聚氨酯泡沫塑料由于其高孔隙率、高比表面积、良好的力学性能、高负载能力以及耐生物降解性而被广泛用作固定化微生物载体, 用于各类废水的处理<sup>[1~5]</sup>。但普通聚氨酯载体吸附微生物是通过材料表面与微生物之间的物理吸附实现的, 材料存在亲水性较差、生物相容性差以及稳定性差<sup>[6]</sup>的问题, 制约了其在废水处理领域的应用, 如何制备亲水性更好的聚氨酯载体, 提高载体对微生物的吸附性能已成为近期研究的热点。

层层自组装技术是上世纪 90 年代 Decher 等<sup>[7~9]</sup>提出的将载体交替浸入带有相反电荷的聚电解质溶液, 通过静电作用而形成多层聚合物薄膜的技术。该方法操作简单、成本低廉, 并可以控制组装条件来控制膜厚及膜内结构, 是在分子水平上控制高分子膜的最佳方法之一。

超支化重氮盐是一类具有超支化结构的重氮盐分子, 它兼具了超支化聚合物的多官能团性<sup>[10,11]</sup>和重氮盐的高反应性<sup>[12,13]</sup>, 与普通超支化聚合物相比, 超支化重氮盐末端的重氮盐基团赋予它良好的水溶性, 使其具有良好的组装性能, 同时重氮盐的反应性使其能够在诸多载体上稳定吸附。

本文基于超支化重氮盐的组装及反应特性, 在聚氨酯载体表面利用层层自组装技术制备聚合薄膜, 实现载体的表面亲水改性, 对其稳定性进行研究, 并用于模拟废水处理, 取得较好效果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

本文所用超支化重氮盐(HB-DAS)的化学结构式如图 1 所示, 合成和表征参见文献 14。合成的 HB-DAS 用超纯水稀释 15 倍即得到自组装所用的聚阳离子溶液, 在 4℃ 保存。自组装所用的聚阴离子为 1mg/L 的聚苯乙烯磺酸钠(PSS, Alfa Aesar 公司)溶液。葡萄糖, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。氢氧化钠, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。98% 浓硫酸, 国药集团化学试剂有限公司。高效微生物菌群 B350, 美国 Bio-System 公司。紫外-可见光谱仪(Lambda Bio-40), 美国 Perkin-Elmer 公司。椭偏仪(SE400, He-Ne 激光, 波长 632.8nm, 入射角 70°), 德国 Sentech Instruments 公司。表面接触角测量仪

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.03.006

收稿:2015-09-08;修回:2015-11-23;

\* 通讯联系人:李昕阳(1982—),男,江苏省无锡市人,博士,高级工程师,主要从事废水治理。Tel: 010-59202247;E-mail:lixinyang.bjhy@sinopec.com.

(easydrop),德国 Kruss 公司。扫描电子显微镜(S-4800),日本 Hitachi 公司。

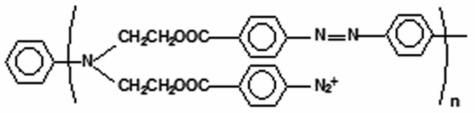


图 1 超支化重氮盐的结构式  
Figure 1 Chemical structure of HB-DAS

1.2 自组装膜的制备

分别以石英片、硅片、聚氨酯薄膜和多孔聚氨酯载体作为基底,制备 HB-DAS/PSS 多层膜,其中,石英基底用于紫外光谱检测,硅片基底用于自组装膜厚度检测,聚氨酯薄膜用于接触角检测,多孔聚氨酯载体用于生物学性能实验。制备过程如下,在冰水浴条件下,将载体在 HB-DAS 溶液中浸泡 10min,取出用去离子水反复洗去表面附着液,再将载体在 PSS 溶液中浸泡 10min,取出用去离子水洗涤,重复多次,得到多层自组装薄膜。

1.3 载体生物学性能实验

人工模拟废水组成:模拟废水采用葡萄糖配制,加入少量尿素、硫酸亚铁、磷酸二氢钾,模拟废水 COD 为 1000mg/L。

微生物吸附实验:往人工废水中加入一定量的 B350 菌种和载体,充分曝气,定期加入葡萄糖,3 天后取出载体,做 SEM 分析。

载体废水生化处理实验:在 2 个反应器(体积为 2L)中,分别加入改性前后的聚氨酯载体(约占 40% 反应器体积),接种污泥采某企业的二沉池回流污泥,浓度为 3g/L,采用连续进水,进水采用上述模拟废水,停留时间为 10h,每天测定进、出水的 COD。

1.4 COD 测定方法

COD 采用重铬酸钾法 GB11914-89 测定。

2 结果与讨论

2.1 自组装膜制备

图 2 给出了 HB-DAS/PSS 薄膜在逐层自组装过程中,紫外可见吸收光谱随浸渍次数的变化情况。其中,423nm 处的吸收峰是 HB-DAS 分子中偶氮生色团  $\pi-\pi^*$  跃迁所产生的。由图可以看出随着组装层数的增加,膜的紫外可见吸收均匀增长,HB-DAS 和 PSS 具有良好的组装性能。

图 3 给出了自组装薄膜在最大吸收[图 3(a)]以及膜厚[图 3(b)]随组装周期的变化。随浸泡次数的增长,自组装膜的最大吸收及膜厚随都随浸渍次数的增加而线性增长,进一步证实了 HB-DAS 和 PSS 的均匀逐层增长<sup>[15]</sup>。

2.2 聚氨酯表面制备自组装膜的表征

由于其高密度的重氮盐基团,聚合物重氮盐具有强反应性,可以在惰性的聚合物载体(如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯)表面吸附,并可以通过自组装技术得到稳定的多层膜<sup>[16]</sup>。本研究利用 HB-DAS 的特性,在聚氨酯载体表面组装 HB-DAS/PSS 多层膜,图 4 给出了在聚氨酯表面组装 10 层 HB-DAS/PSS 膜的 SEM 图,聚氨酯膜表面比较平整,组装 10 层膜之后,材料表面出现微球结构,这是因为 HB-DAS 分子中疏水的偶氮生色团聚集所致。由于 10 层自组装膜厚仅为几十纳米,改性后聚氨酯表面面貌没有明显改变。

对聚氨酯进行自组装后的亲水性进行研究[见图 5(a)]。随着组装层数的增加,表面接触角逐渐降低,聚氨酯本底、2 层、4 层、6 层、8 层以及 10 层自组装膜的表面接触角为 117°、95.1°、81.1°、78.5°、73.3° 和 65.1°[见图 5(b)]。自组装膜每层膜厚仅为 2~4nm,组装层数较少时,聚氨酯基底对亲疏水性有明显影响,当组装层数大于 6 层,自组装膜形成一定厚度的涂层后,材料表面呈现良好的亲水性能。

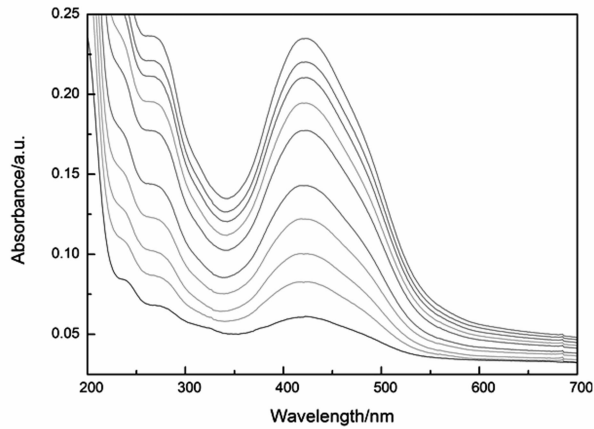


图 2 紫外吸收随层数的增长

Figure 2 The UV-Vis spectra of the HB-DAS/PSS film versus the number of bilayers

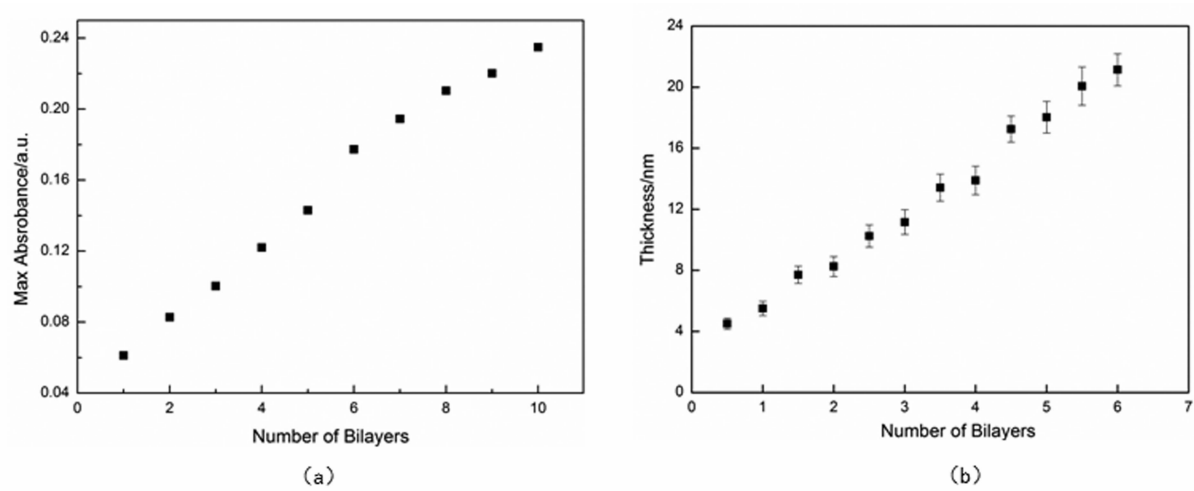


图 3 (a)最大紫外吸收;(b)厚度随层数的增长

Figure 3 The max absorbance (a) and thickness (b) of the multilayer film versus the number of bilayers

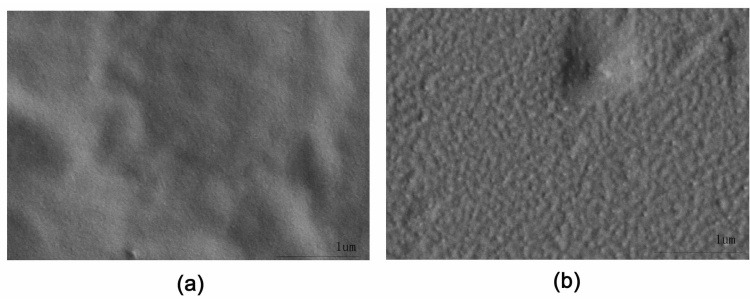


图 4 (a)聚氨酯基底;(b)表面自组装 10 层膜后的 SEM

Figure 4 SEM images of (a) PU surface and (b) PU surface coated with ten HB-DAS/PSS bilayers

亲水改性后材料的稳定性对于其在实际工程中的应用具有重要意义。图 6 给出了改性后的聚氨酯载体(组装层数为 6 层)在水溶液、pH 为 2 的酸性溶液以及 pH 为 11 的碱性溶液中接触角随浸泡时间的变化情况。HB-DAS 具有高反应活性的重氮盐基团,可以与聚氨酯表面形成共价键,HB-DAS 与 PSS 除

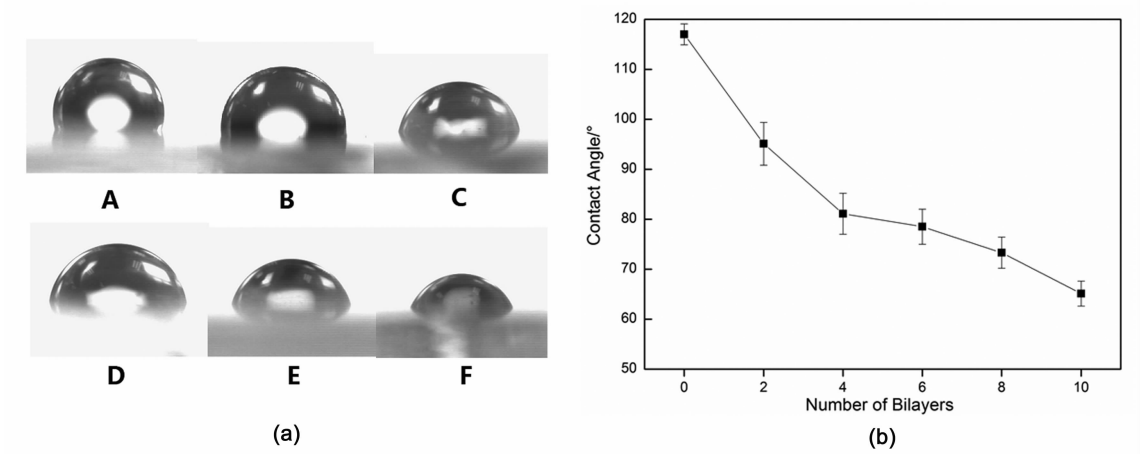


图 5 (a)不同层数自组装膜表面接触角:(A)本底,(B)2 层,(C)4 层,(D)6 层,(E)8 层,(F)10 层;(b)接触角随层数的变化

Figure 5 (a) The contact angle of PU surface with HB-DAS/PSS bilayers;  
(A) PU surface,(B) 2 bilayers,(C) 4 bilayers, (D) 6 bilayers, (E) 8 bilayers, (F) 10 bilayers;  
(b) the change of contact angle versus number of bilayers

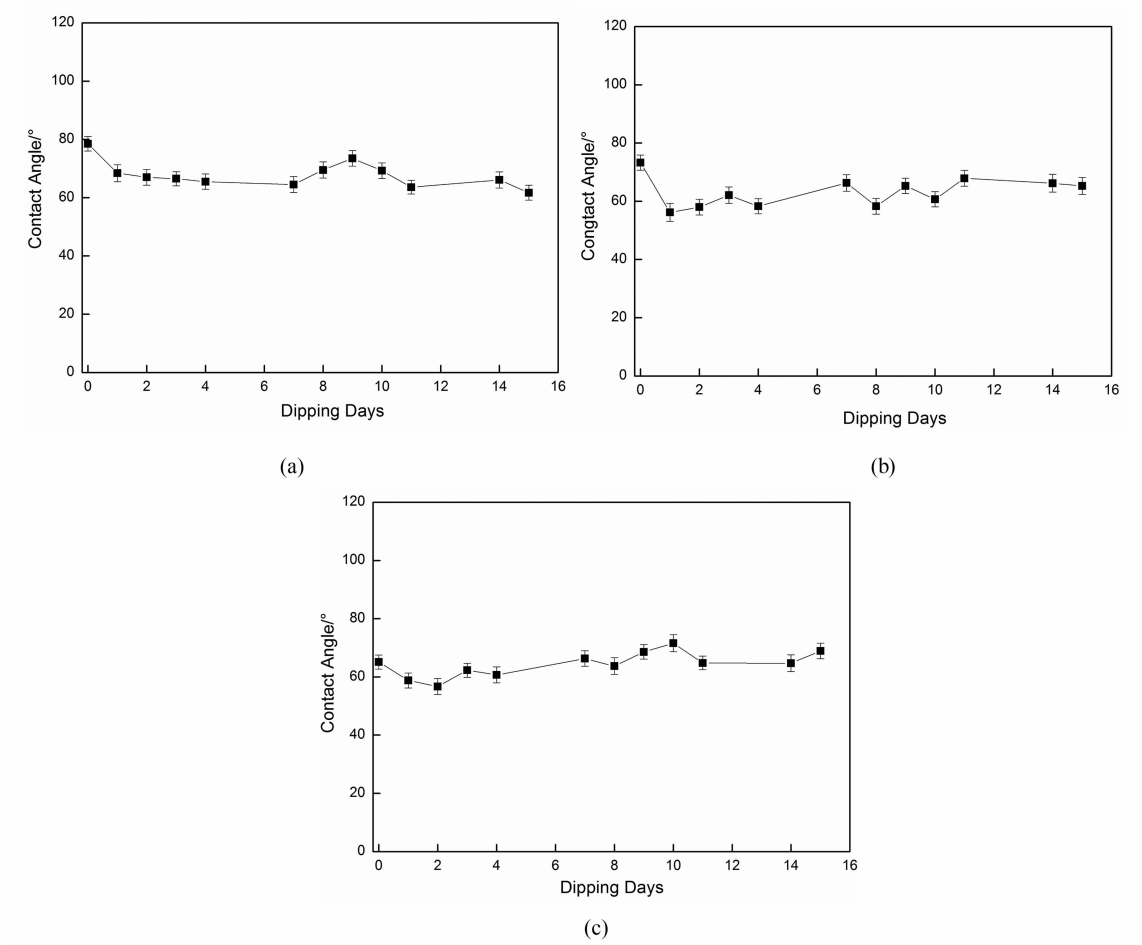


图 6 自组装膜(6 层)在(a)水溶液;(b)pH=2 的酸溶液;(c)pH=11 的碱溶液中浸泡不同天数接触角的变化

Figure 6 The change of contact angle of HB-DAS/PSS bilayers(6 bilayers)dipped in (a) aqueous solution;  
(b) acid solution with pH=2;(c) alkaline solution with pH=11

静电作用外,也能形成共价结合,载体改性后稳定性好,在酸碱溶液中浸泡半个月后,接触角无明显变化。

在多孔聚氨酯载体表面制备多层 HB-DAS/PSS 自组装膜(组装层数为 10 层),并对其亲水性进行表征(见图 7)。多孔聚氨酯载体表面疏水,难以浸润,在使用过程中载体漂浮在反应器表面,挂膜缓慢,且微生物表面亲水,在疏水的聚氨酯表面吸附强度低,容易脱落。而改性聚氨酯载体具有良好的亲水性,浸润性好,呈悬浮状态,容易挂膜,微生物吸附力强,使用过程中能够显著缩短生化系统的启动时间,提高处理效果。

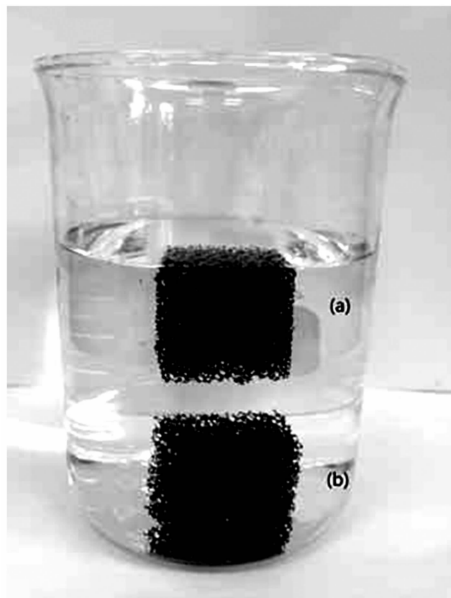


图 7 改性前后载体亲水性比较:

(a)改性前;(b)改性后

Figure 7 The change of hydrophilicity of PU carrier (a) before, (b) after modification

### 2.3 改性聚氨酯载体生物学性能

以 B350 作为模型菌,考察自组装改性前后的聚氨酯载体吸附微生物的性能(组装层数为 10 层)。在模拟废水中驯化 3 天后,取出填料,清洗,用 SEM 表征其微生物吸附情况。由图 8 可以看出,改性前后空白的载体表面都比较平整,粗糙度小[见图 8(a),8(b)]。经过相同时间的微生物挂膜培养,改性后载体表面的微生物吸附量[见图 8(d)]明显大于未改性的载体[见图 8(c)],说明经过亲水改性后,材料具有很好的细胞亲和性,微生物更容易粘附在聚氨酯载体表面。王德源等<sup>[17]</sup>采用直接发泡技术制备亲水性的聚氨酯,改性后聚氨酯对污泥的吸附速度明显高于普通聚氨酯泡沫,与本研究的结论一致。

改性前后载体对模拟废水 COD 的去除效果如图 9 所示,亲水改性后(自组装组装层数为 10 层),聚氨酯载体的挂膜性能明显提高,3 天即完成挂膜驯化,COD 的去除率达到 93%;而未改性的载体由于其亲水性差,水在其表面难以浸润铺展,只有外围能够与活性污泥接触吸附,启动时间长,需 8 天才能完成挂膜驯化,COD 去除率为 91%。

## 3 结论

(1)利用超支化重氮盐 HB-DAS 的反应性以及组装性能,在聚氨酯载体表面组装均匀的 HB-DAS/PSS 多层膜,实现载体的表面亲水改性,该方法操作简便,亲水改性后的载体在酸、碱溶液中都具有良好的稳定性;

(2)模拟废水的处理实验表明,聚氨酯载体经过亲水改性可改善载体对微生物的吸附性能,显著缩短

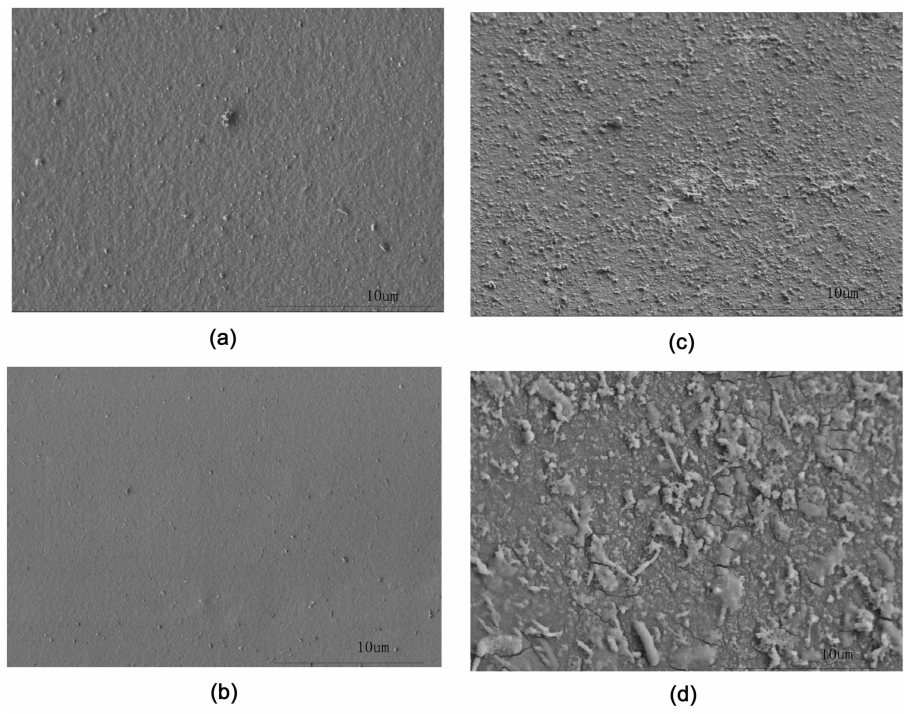


图 8 (a)未改性空白载体;(b)改性空白载体;(c)未改性载体吸附 B350;(d)改性后载体吸附 B350 的 SEM  
Figure 8 SEM images of (a) PU surface;(b) modified PU surface; (c) adsorption of B350 on PU surface;  
(d) adsorption of B350 on modified PU surface

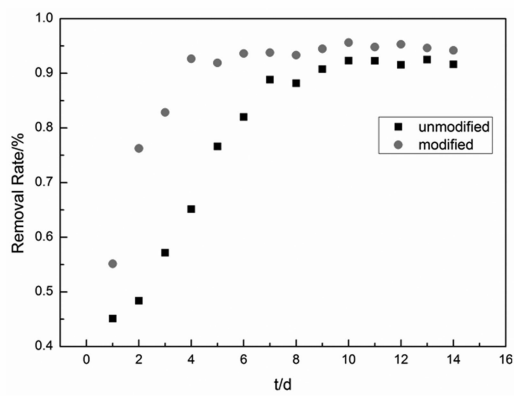


图 9 载体改性前后的 COD 去除率对比生物学性能实验  
Figure 9 COD removing biological Tests of PU carriers before and after modification

生化系统的启动周期。

参考文献：

[ 1 ] Venkata M S, Chandrasekhara R N, Sarma P N. J Hazard Mater, 2007, 144(1/2):107~117.  
[ 2 ] 耿佳,冯芳,孔丹,王东田. 环境科学与技术,2013,36(3):145~149.  
[ 3 ] Guo W S, Ngo H H, Dharmawan F, et al. Bioresour Technol, 2010,101(5):1435~1439.  
[ 4 ] Ngo H H, Guo W, Xing W. Bioresour Technol, 2008, 99(7):2429~2435.  
[ 5 ] 王玉晓,孔秀琴,冯权,卢海涛,王德源,唐黎明,邢新会. 环境科学,2012,33(10):3489~3494.  
[ 6 ] Nakajima-Kambe T, Shigeno-Akutsu Y, Nomura N, Onuma F, Nakahara T. Appl Microbiol Biotechnol,1999,51(2): 134~140.  
[ 7 ] Decher G, Hong J D, Schmitt J. Thin Solid Folms, 1992, 210: 831~835.

- [ 8 ] Decher G. Science, 1997, 277: 1232~1237.
- [ 9 ] 邱学青, 吴渊, 邓永红, 杨东杰, 欧阳新平, 易聪华. 高分子学报, 2010, 6(6): 609~704.
- [10] Gao C, Yan D. Progress in Polymer Science, 2004, 29: 183~275.
- [11] 唐黎明, 由虎, 齐东超. 高分子学报, 2006, (1): 189~192.
- [12] Zollinger H. Diazo Chemistry, Verlag Chemie. ; Weinheim, 1994.
- [13] Nuyken O, Scherer C, Baidnl A, Brenner A R, Dahn U, Gartner R, Kaiser-Rohrich S, Kollefrath R, Matusche P, Voit B. Prog Polym Sci, 1997, 22: 93~183.
- [14] Che P C, He Y N, Zhang Y, Wang X G. Chem Lett, 2004, 33: 22~23.
- [15] Li X Y, Fan P Y, Tuo X L, He Y N, Wang X G. Thin Solid Films, 2009, 517(6): 2055~2062.
- [16] Li X Y, Wang X L, Ye G, Xia W J, Wang X G. Polymer, 2010, 51: 860~867.
- [17] 王德源, 冯权, 王玉晓, 唐黎明, 邢新会. 高分子学报, 2012, 679~684.

## Hydrophilic Modification of Polyurethane Carrier through Layer-by-Layer Self-Assembly

LI Xin-yang<sup>1\*</sup>, HE Ya-ning<sup>2</sup>, QIU Song<sup>1</sup>, YANG Fang-fang<sup>1</sup>

(1. *Environmental Protection Institute of Beijing Research Institute of Chemical Industry, Sinopec, Beijing 100013, China*; 2. *Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

**Abstract:** In this paper, HB-DAS/PSS multilayers were fabricated through layer-by-layer self-assembly on polyurethane carrier surface. The multilayers fabrication process was characterized by using UV-vis absorption spectroscopy and optical ellipsometry. The biological quality of carries was carefully investigated. Uniform HB-DAS/PSS multilayers on the polyurethane surface could be obtained. The modified polyurethane surface showed good hydrophilicity and the water contact angle decreased as the numbers of the multilayers increased. The modified carriers showed good stability, high adsorption rate for microorganism, and short start-up period of biochemical system.

**Key words:** Hyperbranched polymeric diazonium salt; Layer-by-layer self-assembly; Polyurethane carrier; Hydrophilic modification; Biological quality