

准聚轮烷复合薄膜的制备及其在分离领域的应用

褚可欣 丁琦伟 牟蔚鑫 闫益恺 陈健壮* 林绍梁*

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室 上海 200237)

摘要 准聚轮烷复合薄膜具有独特的刺激响应性和优异的功能可拓展性,具有重要的实际应用价值。基于 1,4-二乙氧基柱[5]芳烃(DEP5A)和聚己内酯嵌段聚四氢呋喃嵌段聚己内酯(PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL)构建出嵌段结构的准聚轮烷(PPR)。通过优化聚合物浓度、柱芳烃含量、制膜湿度和溶剂等静电喷雾技术条件,成功制备出表面形貌均匀、疏水性强且对竞争性客体 1,4-二溴丁烷(DBrBu)具有响应性的 PPR 褶皱微球薄膜。最后,通过静电纺丝和静电喷雾相结合的制膜技术,制备出 PPR 微球和聚苯乙烯(PS)纤维组成的复合薄膜。由于薄膜中微球/纤维复合结构为有机污染物提供了更丰富的吸附位点,该复合薄膜在水中染料吸附分离的实验中获得了良好的效果。这为智能薄膜的研究和开发提供了一种新策略。

关键词 柱芳烃; 准聚轮烷; 静电喷雾; 静电纺丝; 复合薄膜

Preparation of Polypseudorotaxane Composite Membrane and Its Application in Separation Field

Zhuo, Kexin Ding, Qiwei Mou, Weixin Yan, Yikai
Chen, Jianzhuang* Lin, Shaoliang*

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The polypseudorotaxane (PPR) composite membrane exhibits unique stimuli-responsive properties and excellent functional extensibility, demonstrating significant practical application value, making them promising candidates for smart materials in environmental management, biomedical engineering and next-generation energy storage solutions. This study presents a systematic approach to design and fabricate advanced PPR composite membrane with tailored structures and desired performances. Firstly, a block-structured PPR was constructed by threading 1,4-diethoxy pillar[5]arene (DEP5A) macrocycles onto a triblock copolymer backbone of polycaprolactone block polytetrahydrofuran block polycaprolactone (PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL) via host-guest interactions. Subsequently, through systematic optimization of the electrospinning parameters including polymer concentration, pillararene content, ambient humidity, and solvent selection, we successfully fabricated PPR wrinkled microsphere membrane with uniform surface morphology, strong hydrophobicity, and responsiveness to the competitive guest molecule 1,4-dibromobutane (DBrBu). To further enhance functionality, we developed composite membrane composed of PPR microspheres and polystyrene (PS) fibers by combining electrospinning and electrospinning techniques. The microsphere/fiber composite architecture provides abundant adsorption sites for organic pollutants, enabling the membrane to achieve remarkable performance in aqueous dye adsorption and separation experiments. The structural characteristics and performance advantages of composite membrane were systematically investigated through scanning electron microscopy, contact angle measurements, and UV-vis spectroscopy. The stimuli-responsive behavior was attributed to the host-guest interaction between DEP5A and the polymer chains, while the enhanced separation efficiency originated from the synergistic effects of the microsphere-fiber composite architecture. This research presents a novel strategy for the investigation and development of smart membrane. The advanced membrane-making technology opens up new possibilities for creating multifunctional separation membranes, smart coatings, and environmental remediation materials.

Keywords pillararene; polypseudorotaxane; electrospinning; electrospinning; composite membrane

1 引言

随着工业化的快速发展,大量复杂且有毒的有机物、重金属、染料和病原生物等污染物排放到水中,导

致水体和土壤严重污染、淡水资源短缺,对水生生态系统和人类生命健康造成不利影响^[1]。因此,对于工业废水的净化和提纯处理十分必要。膜分离技术是一种以分离膜为核心,利用薄膜对液体中的某些成分进行选择性的

* E-mail: chenjianzhuang@ecust.edu.cn; slin@ecust.edu.cn

Received March 17, 2025; published March 27, 2025.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52325308, 52073092) and the Natural Science Foundation of Shanghai (No. 21ZR1415900).

项目受到国家自然科学基金(Nos. 52325308, 52073092)和上海市自然科学基金(No. 21ZR1415900)的支持。

透过的方法,通常需要在薄膜上设计特殊的结构或基团来实现其高效的选择性^[2]. 该技术具有高效、节能环保、操作简便、成本较低、易于控制和适用范围广等优点,已广泛应用于工业废水的处理中,具有巨大的经济和社会效益^[3].

准聚轮烷(Polypseudorotaxane, PPR)是由多个大环主体分子通过非共价键作用穿到聚合物分子链上形成的超分子体系. 独特的轮-轴结构和体系内的超分子作用赋予 PPR 良好的可逆性和丰富的刺激响应性能^[4-10]. 通过对大环主体分子和客体聚合物的合理设计和调控,可以方便地制备出具有不同响应特性的准聚轮烷薄膜^[11-14]. 例如本课题组基于聚乙烯嵌段聚乙二醇嵌段聚己内酯(PE-*b*-PEG-*b*-PCL)和 1,4-二乙氧基柱[5]芳烃(1,4-Diethoxypillar[5]arene, DEP5A)制备出了微结构和浸润性可精准调控的准聚轮烷薄膜^[15], 基于聚己内酯嵌段聚乙二醇嵌段聚己内酯(PCL-*b*-PEG-*b*-PCL)和 DEP5A 制备出了蜂窝状多孔及规整的球状组装体薄膜^[16]和水粘附力可调控的准聚轮烷薄膜^[17], 基于 PCL-*b*-PEG-*b*-PCL 和偶氮苯桥联的柱[5]芳烃二聚体(P5-Azo-P5)制备出了光响应性的交联型准聚轮烷超疏水薄膜^[18].

静电纺丝技术是一种利用电场力将聚合物溶液或熔体拉伸成微/纳米纤维的有效方法^[19]. 静电喷雾技术是利用电场力将液体分散成微小的液滴,进而制备聚合物微/纳米颗粒的简便方法^[20]. 将静电纺丝和静电喷雾两种技术相结合,可以实现功能性微/纳米颗粒均匀地分布在微/纳米纤维表面或掺入微/纳米纤维中,制备出高性能的多功能复合薄膜材料^[21-22]. 该组合的制膜技术具有微/纳米纤维可控修饰、纤维与颗粒复合好、微/纳米颗粒分布均匀、材料可扩展性强等独特优势,已被广泛应用于制备复合热电纳米纤维膜^[23]、多功能 Janus 复合膜^[24]、超强可拉伸电极^[25]、可拉伸摩擦纳米发电

机^[26]等.

本研究以 DEP5A 为主体,商品化的聚己内酯嵌段聚四氢呋喃嵌段聚己内酯(Polycaprolactone-*block*-polytetrahydrofuran-*block*-polycaprolactone, PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL)为客体,通过主客体相互作用,在氯仿溶液中构建了嵌段结构的准聚轮烷. 随后,采用静电喷雾制膜技术,探究了柱芳烃含量、聚合物浓度、制膜湿度和溶剂对薄膜微观形貌的影响,并通过加入竞争性客体实现了对薄膜表面形貌和浸润性的调控. 此外,针对准聚轮烷薄膜强度较差、难于满足实际应用需求的问题,利用静电纺丝和静电喷雾相结合制膜技术,制备了 PPR 微球和聚苯乙烯(PS)纤维组成的复合薄膜,研究发现该复合薄膜相比于单独的 PS 纤维膜对含罗丹明的污水处理效果更好,可应用于工业废水分离膜领域.

2 结果与讨论

2.1 PPR 体系的构建

本团队前期在构建准聚轮烷的过程中发现, DEP5A 可以选择性的与聚乙烯^[11]和 PCL^[17]链段络合,而与聚乙二醇链段不络合. 本研究选用的客体聚合物为商品化的 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, 为了确定 DEP5A 是否与聚四氢呋喃(PTHF)链段络合,这里首先通过核磁共振氢谱(¹H NMR)研究了 PTHF 与 DEP5A 的络合情况(支持信息,图 S1),通过 PTHF、DEP5A 与它们的混合物的 ¹H NMR 图谱对比,并没有发现 PTHF 和 DEP5A 的峰出现位移或峰形变化,表明 DEP5A 与 PTHF 不发生络合,这可能是由于 PTHF 分子链上的氧与柱芳烃的富电子空腔之间存在电子排斥. 基于 DEP5A 和 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL, 构建嵌段结构准聚轮烷的过程和温度及竞争性客体响应过程如图 1 所示. 通过 ¹H NMR 对 PPR 的构建过程进行了跟

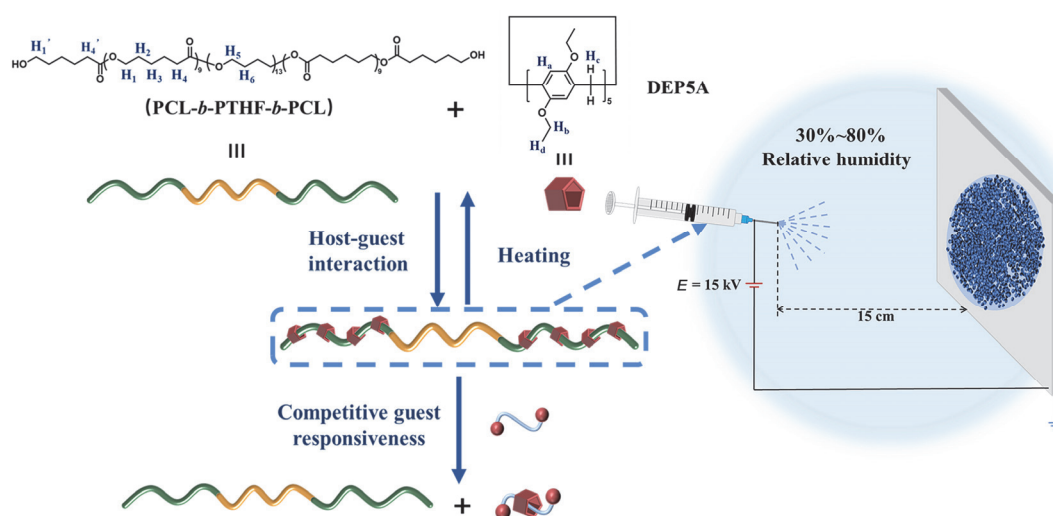


图 1 嵌段结构准聚轮烷的构建、温度和竞争性客体响应过程及利用静电喷雾技术制备 PPR 薄膜过程示意图

Figure 1 The construction of block structured PPR, its thermo and competitive guest response processes, and the schematic diagram of the process of preparing PPR membranes by electrospinning

踪, 在 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 中加入不同物质的量比(5, 10, 15 equiv.)的 DEP5A, 所构建 PPR 的 ^1H NMR 谱图(图 2)可以看出, 随着 DEP5A 物质的量比的增加, PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 中 PCL 链段上的氢对应的峰都向高场方向移动且峰形逐渐变宽强度减弱. 其中, H_1 从 $\delta=3.99$ 位移到 $\delta=3.97, 3.96, 3.94$, 端基 H_1' 从 $\delta=3.57$ 位移到 $\delta=3.34, 3.21, 2.91$, 放大图显示了 H_4 和 H_4' 从开始几乎重合的 $\delta=2.24$ 逐渐分开, H_4 位移到 $\delta=2.23, 2.21, 2.20$, H_4' 位移到 $\delta=2.11, 2.02, 1.84$. PTHF 链段上亚甲基的氢对应的峰($\text{H}_5, \delta=3.40$; $\text{H}_6, \delta=1.60$)没有发生位移或峰形变化, 表明 DEP5A 选择性地与 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 中的 PCL 链段络合, 而与 PTHF 链段不络合, 成功构建出嵌段结构的 PPR.

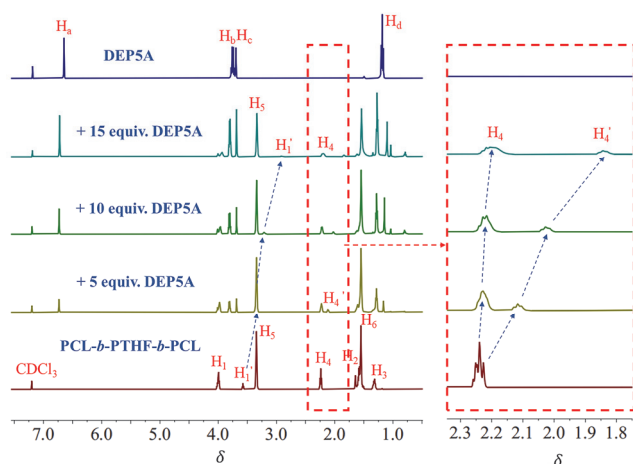


图 2 加入不同物质的量比 DEP5A 后 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的 ^1H NMR 谱图(600 MHz, CDCl_3 , 20°C); 放大图显示了 PCL 链段中 H_4 的变化

Figure 2 ^1H NMR spectra (600 MHz, CDCl_3 , 20°C) of PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) upon the addition of DEP5A. The enlarged view reveals the shifts of H_4 in PCL block

PPR 体系中超分子作用的存在, 赋予其竞争性客体和温度响应特性. 该 PPR 的竞争性客体和温度响应过程都可以通过 ^1H NMR 进行追踪. 从 PPR 的竞争性客体响应过程的 ^1H NMR 谱图(支持信息, 图 S2)中可以看出, 随着 PPR (15 equiv. DEP5A) 中加入 DBrBu 量的增加, PCL 链段上的氢对应的络合峰都向低场方向移动且峰形变窄并逐渐恢复至未络合的状态. 例如: PCL 链段上亚甲基的氢对应的峰 H_4 ($\delta=2.18$) 位移到 $\delta=2.20, 2.22, 2.23$. 表明 DEP5A 分子从 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 的 PCL 链段上逐渐脱离, 同时与 DBrBu 形成准轮烷, 说明 PPR 具有竞争性客体响应性. 从不同温度下 PPR (10 equiv. DEP5A) 的 ^1H NMR 谱图(支持信息, 图 S3)可以看出, 随着温度从 20°C 升高到 50°C , PCL 链段上的氢所对应的峰向低场位移, 并且峰形变窄强度增强, 例如: H_4 从 $\delta=2.18$ 位移到 $\delta=2.20, 2.23, 2.25$, 说明随着温度的升高, DEP5A 对于 PCL 链段的屏蔽作用减弱, 部分 DEP5A 会

从 PCL 链段上滑落, 该 PPR 具有温度响应性.

2.2 PPR 薄膜的制备及其响应性

2.2.1 PPR 薄膜的制备

将一定量的 DEP5A 和 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 在不同溶剂(氯仿、二氯甲烷和四氢呋喃)中超声溶解, 采用静电喷雾技术制备 PPR 薄膜. 在制膜过程中, 柱芳烃含量、聚合物浓度、溶剂以及制膜湿度都是影响薄膜表面形貌的重要因素. 因此, 为了制备出表面形貌规整且疏水性强的薄膜, 需要对上述制膜条件进行优化.

首先, 对单独的 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 和 DEP5A 制备的薄膜进行研究, 通过静电喷雾技术制备的薄膜的扫描电子显微镜 (SEM) 图 (支持信息, 图 S4) 可知, PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 薄膜表面为亲水的扁球状组装体, 水滴接触角为 64.3° , 而 DEP5A 薄膜表面为疏水性的不规则球状结构, 水接触角为 123.9° . 然后, 固定 DEP5A 与聚合物物质的量比(10 equiv.)和制膜湿度(60% RH), 探究聚合物浓度对 PPR 薄膜表面结构及微观形貌的影响. 从 PPR 中聚合物浓度为 5, 10 和 $15 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时制备的薄膜的 SEM 图(支持信息, 图 S5)可以看出, 在三种浓度下制备的薄膜表面都为褶皱的微球组装体, 只是球的直径和表面微结构有差别. 聚合物浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的薄膜表面微球直径为 $(10.78 \pm 1.59) \mu\text{m}$, 微球表面有大小和分布都不均的孔洞; 聚合物浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的薄膜表面微球具有较为均匀的孔且直径较为均一 $[(12.37 \pm 0.84) \mu\text{m}]$; 聚合物浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的薄膜表面微球无孔且直径相差较大 ($5 \sim 8 \mu\text{m}$), 这可能是由于聚合物浓度升高使溶液粘度变大, 限制了 PPR 分子的运动能力, 使微球尺寸均匀性变差并且相分离不明显. 此外, 不同聚合物浓度的 PPR 制备的薄膜表面疏水性都较好, 其中 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 所得到的薄膜表面疏水性最好, 这可能是由于微球直径相对较大且表面褶皱相对较多, 使该薄膜表面粗糙度较大.

之后, 固定聚合物浓度($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)和制膜湿度(60% RH), 研究不同柱芳烃含量的 PPR 制备的薄膜表面结构及微观形貌的差别. 从不同柱芳烃含量的 PPR 制备的薄膜的 SEM 图(支持信息, 图 S6)可以看出, 纯聚合物制备出的薄膜表面是亲水的扁球状组装体; 当 PPR 中柱芳烃与聚合物物质的量比为 2 equiv. 时, 柱芳烃含量相对较低, PPR 刚性较差, 制备的薄膜表面为直径不均匀的表面光滑微球; 当 PPR 中柱芳烃与聚合物物质的量比为 5 equiv. 时, 制备的薄膜表面为直径不均匀但刚性明显增强的微球; 当 PPR 中柱芳烃与聚合物物质的量比为 10 equiv. 时, 制备的薄膜表面为直径较为均一的褶皱微球, 薄膜表面疏水性最好; 当 PPR 中柱芳烃与聚合物物质的量比为 15 equiv. 时, 制备的薄膜表面的微球直径均匀性降低且褶皱增加; 当 PPR 中柱芳烃与聚合物物质的量比为 20 equiv. 时, 制备的薄膜表面的微球直径明显减小.

此外, 还探究了制膜湿度对制备的薄膜表面微结构和亲疏水性的影响, 从不同湿度下制备的 PPR 薄膜的 SEM 图(支持信息, 图 S7)可以看出, 不同湿度下制备的薄膜表面都为褶皱微球, 并且疏水性也都较好, 水接触角相差不大. 制膜湿度为 60% RH 时, 制备的薄膜表面微球直径相对均匀且水接触角最大. 最后, 对不同溶剂中构建的 PPR 制备的薄膜表面微结构和亲疏水性进行了研究(支持信息, 图 S8), 选氯仿为溶剂的 PPR 制备的薄膜表面为褶皱微球, 疏水性最强(水接触角达 148.7°), 选二氯甲烷为溶剂的 PPR 制备的薄膜表面为具有不均匀孔的不规则微球, 选四氢呋喃为溶剂的 PPR 制备的薄膜表面为直径不均匀的表面光滑的微球, 说明不同溶剂对于薄膜的表面微球组装体形貌具有显著影响.

综合以上研究结果, 优选的 PPR 薄膜的制备条件为: 聚合物浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 柱芳烃与聚合物物质的量比为 10 equiv., 制膜湿度为 60% RH, 溶剂为氯仿.

2.2.2 PPR 薄膜的竞争客体响应性

竞争性客体 DBrBu 与大环主体分子 DEP5A 具有更强的络合能力, 前面的核磁谱结果也证实了这一点, 所以可以将竞争性客体引入到 PPR 薄膜中, 用以调控薄膜的表面形貌及浸润性. 具体过程如下: 将 PPR 薄膜浸泡在含竞争性客体 DBrBu 的乙醇溶液(100 μL DBrBu + 100.0 mL 乙醇)中一段时间, 之后将薄膜取出浸泡在 100 mL 的乙醇溶液中除去游离的 DBrBu 分子, 再将薄膜取出静置干燥, 通过 SEM 观察薄膜表面的微观形貌, 探究 PPR 薄膜在竞争性客体溶液中的浸泡时间长短对其微观形貌的影响, 其流程示意图如图 3.

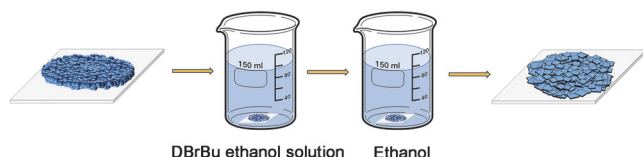


图 3 PPR 薄膜竞争性客体响应性实验流程示意图

Figure 3 Schematic illustration of competitive guest responding experiment on PPR membrane

由竞争性客体中浸泡不同时间的 PPR 薄膜的 SEM 图(图 4)可知, 随着薄膜在含竞争性客体 DBrBu 的溶液中浸泡时间的增加, DBrBu 能够促使 DEP5A 从 PCL 链段上脱落, 形成小分子准轮烷, 使得薄膜表面完整的褶皱微球逐渐瓦解. 未浸泡竞争客体溶液的薄膜表面为具有少量小孔的褶皱微球(图 4a), 当浸泡 5 s 时, PPR 组装的褶皱微球表面出现破裂(支持信息, 图 S9a); 当浸泡 30 s 时, PPR 组装的褶皱微球表面破裂更加严重, 并出现较多的方块组装体(支持信息, 图 S9b); 当浸泡时间达到 10 min 时, PPR 组装的褶皱微球几乎全部瓦解或被方块组装体掩盖(图 4b). 同时, 随着竞争性客体溶液中浸泡时间的增加, PPR 薄膜表面微观形貌发生改变也伴随着疏水性的显著变化, 水接触角从原本的 148.7°逐步

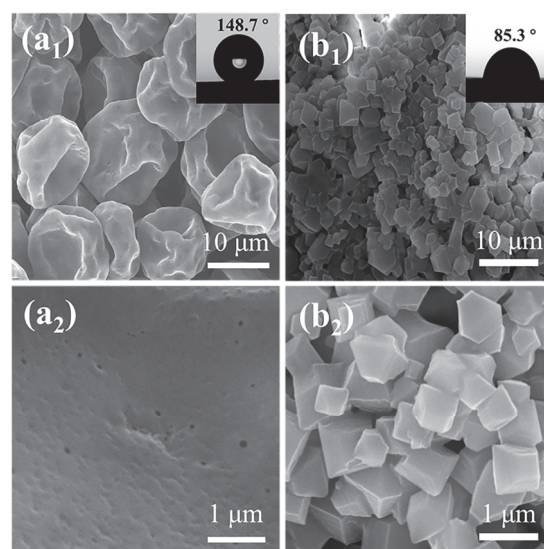


图 4 在竞争性客体中浸泡不同时间的 PPR ($10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 10 equiv. DEP5A)薄膜的 SEM 图: (a₁) 0 s, (b₁) 10 min. (a₂), (b₂) 分别为(a₁), (b₁)的放大图, (a₁), (b₁)的插图为对应的接触角数据

Figure 4 SEM images of PPR membranes soaked in competitive guests for different times (a₁) 0 s, (b₁) 10 min. (a₂), (b₂) are enlarged views of (a₁), (b₁), respectively. The insets (a₁), (b₁) are contact angle data

降低至 137.3°, 113.3°和 85.3°. 上述结果充分证明了 PPR 薄膜具有竞争性客体响应性, 并且可以通过该响应性来调控薄膜的微观结构以及表面浸润性.

2.3 复合薄膜的制备及应用

2.3.1 PS 纤维膜及 PPR/PS 复合薄膜的制备

选用稳定性好、疏水性强和成本低的聚苯乙烯为原料, 通过静电纺丝技术制备了 PS 纤维膜, 首先选用体积比为 $V(\text{THF}) : V(\text{DMF}) (N,N\text{-二甲基甲酰胺}) = 8 : 2$ 的混合溶剂, 配置不同浓度的 PS 溶液(20% (w), 25% (w), 30% (w)), 因为在纺丝过程中, 纺丝溶液的浓度差异会对高分子链间纠缠相互作用力产生显著影响, 这一影响对于出丝状态以及纤维直径大小而言至关重要. 从 SEM 图中(支持信息, 图 S10)可以看出其中浓度为 20% (w)的 PS 溶液所制得的纳米纺丝膜表面为纤维串珠结构, 这可能是因为当纺丝液浓度过低时, 高分子链之间因无法形成足够的纠缠, 导致射流紊乱、雾化, 最终无法形成直径均匀的纤维. 而浓度为 30% (w)的 PS 溶液黏度太大, 流动性差, 难以吸取, 同时容易堵塞注射器针头, 无法喷射成射流, 相比之下, 25% (w)的 PS 溶液喷射出的纤维较为连续, 且尺寸较为均匀, 因此选用 25% (w)的 PS 制备的纤维膜做为复合薄膜的基底. 之后, 采用静电喷雾技术在 PS 纤维膜上喷涂 PPR 微球, 得到复合薄膜, 其示意图如图 5 所示.

2.3.2 PPR/PS 复合薄膜的应用

罗丹明 B (RhB)是最常用的阳离子染料之一, 我们选其作为有机染料分别对单独 PS 纤维膜与 PPR/PS 复合

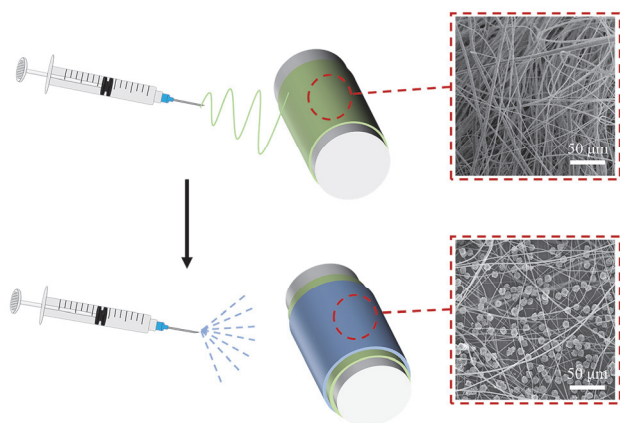


图5 利用静电纺丝和静电喷雾结合法制备 PPR/PS 复合薄膜过程示意图

Figure 5 The process diagram of preparing PPR/PS composite membranes by electrospinning and electrospaying

薄膜的选择性分离性能进行了探究. 首先配置浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液, 用来模拟染料废水溶液. 裁剪与滤头大小和形状匹配的薄膜, 装在滤头中心并卡紧, 即获得 PS 纤维膜和 PPR/PS 复合膜滤头.

用注射器吸取配好的 RhB 溶液, 在一定压力下让溶液通过薄膜, 收集滤液. 过滤前后溶液及薄膜的照片对比如图 6(a)和 6(b)所示, 与 PS 纤维膜相比, 经 PPR/PS 复合薄膜过滤的罗丹明溶液, 粉红色基本消失, 说明该复合薄膜能有效分离有机染料分子, 达到净化污水的效果. 而对于单独的 PS 纤维膜, 溶液过滤前后颜色变化不明显, 这说明了 PPR 微球在薄膜选择性过滤分离染料的过程中起到了关键作用. 之后, 通过紫外-可见光谱探究了 PS 纤维膜和 PPR/PS 复合薄膜过滤前后溶液吸收峰的变化, 从图 6(c)中可以看出, 未经过滤的罗丹明溶液在 560 nm 处的特征峰较高, 经 PS 纤维膜过滤后, 溶液吸收峰强度降为原来的 54.3% , 经 PPR/PS 复合薄膜过滤后, 溶液吸收峰几乎消失(强度仅为原来的 7.1%). 进一步说明了 PPR/PS 复合薄膜对于罗丹明染料具有较好的分离效果. 这可能是由于柱芳烃的存在赋予了准聚轮烷微球足够的刚性, 使其在使用过程中能够较好地保持原有形状, 同时准聚轮烷微球表面的褶皱形貌使其具备了更高的比表面积, 使微球和纤维共同构建的复合薄膜展现出更多的染料吸附位点, 从而实现了 PPR/PS 复合薄膜对 RhB 染料的高效吸附.

3 结论

利用 DEP5A 对 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 中 PCL 链段的选择性识别作用, 成功构建了嵌段结构的准聚轮烷. 通过核磁证明了该准聚轮烷具有竞争性客体和温度响应性. 研究发现 DEP5A 物质的量比为 10 equiv. 、聚合物浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、制膜湿度为 $60\% \text{ RH}$ 时, 通过静电喷雾技术制备的准聚轮烷薄膜表面的微球最为规整, 并且

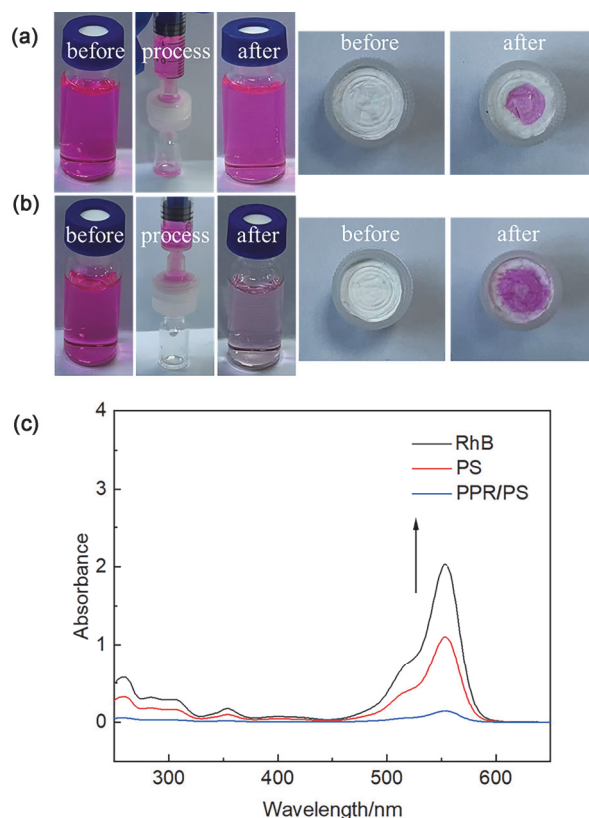


图6 过滤含罗丹明溶液前后溶液及薄膜的照片对比. (a) PS 纤维膜; (b) PPR/PS 复合薄膜; (c) 含罗丹明溶液及经 PS 纤维膜和 PPR/PS 复合薄膜过滤后溶液的紫外-可见吸收光谱图

Figure 6 Comparative photographs of the solution color and film before and after filtration of Rhodamine-containing solution using membranes. (a) PS membrane; (b) PPR/PS composite membrane; (c) UV-vis absorption spectra of the Rhodamine-containing solution and the solutions filtered through PS membrane and PPR/PS composite membrane

疏水性良好. 可以通过浸泡含竞争性客体的乙醇溶液, 调控薄膜表面的微结构和润湿性. 采用静电纺丝和静电喷雾相结合的制膜技术, 成功制备出 PPR 微球和 PS 纤维组成的复合薄膜, 研究发现相比于单独的 PS 纤维膜, 该复合薄膜对于水中的罗丹明 B 染料具有更好的去除效果. 本研究对于工业废水中染料分离和多功能多尺度微纳材料复合薄膜的开发具有重要的意义.

4 实验部分

4.1 试剂

二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺、三氟化硼乙醚溶液、1,4-二乙氧基苯、多聚甲醛、乙醇和聚苯乙烯($M_w = 2.8 \times 10^5$)购自上海泰坦科技有限公司, 上述试剂均为市售试剂, 无需纯化直接使用. PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 和 PTHF 纯化后使用. 纯化步骤: 取一定量 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 或 PTHF 溶解在二氯甲烷中, 超声溶解 1 h , 之后加入纯水萃取分液三次, 取有机层, 加入无水硫酸钠干燥过夜后抽滤, 旋蒸, 真空干燥 24 h 得到

纯化后的聚合物. 通过凝胶渗透色谱(GPC) (DMF 为流动相)测得 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL $M_n=4.38 \times 10^3$, $M_w/M_n=1.10$, PTHF $M_n=5.91 \times 10^3$, $M_w/M_n=1.08$. DEP5A 根据文献[27]制备.

4.2 PPR 及 PPR/PS 复合薄膜的制备

将 DEP5A 和 PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL 按照一定的物质的量比加入到 5 mL 玻璃小瓶中, 用一定量的氯仿溶解, 超声 10 min 后即得到 PPR 溶液. 用 5 mL 注射器吸取 PPR 溶液, 通过静电喷雾技术制备薄膜. 制膜条件: 注射速度 $4 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$, 工作电压 15 kV, 接收距离 15 cm, 相对湿度 30%~80% RH.

取一定量 PS, 用体积比为 8:2 的 THF 和 DMF 溶解, 超声 30 min 后静置 1 d 得到 PS 溶液, 通过静电纺丝技术制备出 PS 纤维膜. 制膜条件: 注射速度 $4 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$, 工作电压 15 kV, 接收距离 15 cm, 相对湿度 60% RH, 之后继续在 PS 纤维膜上通过静电喷雾技术喷涂一层 PPR 微球薄膜, 形成 PPR/PS 复合薄膜.

4.3 分析表征与仪器

静电纺丝机用于制备 PPR 薄膜及 PPR/PS 复合薄膜. 生产厂家: 云帆(天津)仪器有限公司, 规格型号: YFSP-T. 核磁共振氢谱(^1H NMR)用于表征 DEP5A 的成功合成, PPR 的成功构建以及其温度和竞争性客体响应过程. 生产厂家: 瑞士布鲁克公司, 规格型号: ASCEND 600. 扫描电子显微镜(SEM)用于观察聚合物薄膜表面形貌. 生产厂家: 日本日立公司, 规格型号: S-4800. 接触角测量仪用于测量薄膜表面水滴的接触角. 文中接触角数据为测试 5 次后取得的平均值, 生产厂家: 德国德飞公司, 仪器型号: OCA15EC. 紫外-可见光光度仪用于测量 PPR 薄膜及 PPR/PS 复合薄膜在过滤罗丹明水溶液前后峰的变化. 生产厂家: 日本 Shimadzu 公司, 仪器型号: Shimadzu Spectrometer UV-2600i.

References

- [1] Kaffle, S. R.; Adhikari, S.; Shrestha, R.; Ban, S.; Khatiwada, G.; Gaire, P.; Tuladhar, N.; Jiang, G.; Tiwari, A. *Water Sci. Technol.* **2024**, 89, 2290.
- [2] Liang, B.; He, X.; Hou, J.; Li, L.; Tang, Z. *Adv. Mater.* **2018**, 31, 1806090.
- [3] Bera, S. P.; Godhaniya, M.; Kothari, C. J. *Basic Microb.* **2021**, 62, 245.
- [4] Zhang, M.; Yan, X.; Huang, F.; Niu, Z.; Gibson, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1995.
- [5] Xiao, T.; Zhou, L.; Sun, X.-Q.; Huang, F.; Lin, C.; Wang, L. *Chinese Chem. Lett.* **2020**, 31, 1.
- [6] Wu, Y.; Shangguan, L.; Li, Q.; Cao, J.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zhu, T.; Wang, F.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 19997.
- [7] Lu, F.; Chen, Y.; Fu, B.; Chen, S.; Wang, L. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, 33, 5111.
- [8] Li, J.; Wang, H.; Liu, B.; Chen, J.; Gu, J.; Lin, S. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2201851.
- [9] Chen, L.; Liu, Y.; You, W.; Wang, J.; He, Z.; Mei, H.; Yang, X.; Yu, W.; Li, G.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, 64, e202417713.
- [10] Cheng, L.; Wang, W.; Bai, R.; You, W.; Liang, Y.; Yan, Z.; Zhang, R.; Yan, X.; Yu, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, 64, e202422104.
- [11] Chen, J.; Li, N.; Gao, Y.; Sun, F.; He, J.; Li, Y. *Soft Matter* **2015**, 11, 7835.
- [12] Zhang, Y. M.; Liu, Y. H.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2019**, 32, 1806158.
- [13] Chen, L.; Sheng, X.; Li, G.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 7046.
- [14] Wang, C.; Gao, B.; Xue, K.; Wang, W.; Zhao, J.; Bai, R.; Yun, T.; Fan, Z.; Yang, M.; Zhang, Z.; Zhang, Z.; Yan, X. *Sci. Adv.* **2025**, 11, ead8262.
- [15] Yin, X. X.; Li, J. J.; Zhuo, K. X.; Mou, W. X.; Huang, L. L.; Chen, J. Z.; Lin, S. L. *Acta Chim. Sinica* **2024**, 82, 790 (in Chinese). (尹晓璇, 李进杰, 糕可欣, 牟蔚鑫, 黄灵丽, 陈健壮, 林绍梁, 化学学报, **2024**, 82, 790.)
- [16] Dong, J. H.; Li, J. J.; Wang, H.; Liu, B. X.; Peng, B.; Chen, J. Z.; Lin, S. L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 803 (in Chinese). (董锦辉, 李进杰, 王赫, 刘彬秀, 彭博, 陈健壮, 林绍梁, 化学学报, **2021**, 79, 803.)
- [17] Li, J.; Dong, J.; Cui, K.; Wang, H.; Sun, Y.; Yao, Y.; Chen, J.; Gu, J.; Lin, S. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 10917.
- [18] Li, J.; Dong, J.; Wang, H.; Yang, X.; Chen, J.; Gu, J.; Lin, S. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, 8, 2101627.
- [19] Yang, W.; Yang, C.; Jing, G.; Wang, S.; Li, J.; Zhang, X.; Liu, P.; Yu, N. *AIP Adv.* **2024**, 14, 090701.
- [20] Huang, J. J.; Tian, Y.; Chen, L.; Liao, Y.; Tian, M.; You, X.; Wang, R. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, 54, 7611.
- [21] Si, Y.; Yang, J.; Wang, D.; Shi, S.; Zhi, C.; Huang, K.; Hu, J. *Small* **2023**, 20, 2304705.
- [22] Si, Y.; Shi, S.; Hu, J. *Matter* **2024**, 7, 1373.
- [23] He, X.; Shi, J.; Hao, Y.; He, M.; Cai, J.; Qin, X.; Wang, L.; Yu, J. *Carbon Energy* **2022**, 4, 621.
- [24] Li, T.-T.; Sun, L.; Zhang, Y.; Shiu, B.-C.; Ren, H.-T.; Peng, H.-K.; Lin, J.-H.; Lou, C.-W. *Chem. Eng. J.* **2023**, 472, 144820.
- [25] Cao, J.; Liang, F.; Li, H.; Li, X.; Fan, Y.; Hu, C.; Yu, J.; Xu, J.; Yin, Y.; Li, F.; Xu, D.; Feng, H.; Yang, H.; Liu, Y.; Chen, X.; Zhu, G.; Li, R. W. *InfoMat* **2022**, 4, e12302.
- [26] Li, Y.; Xiao, S.; Zhang, X.; Jia, P.; Tian, S.; Pan, C.; Zeng, F.; Chen, D.; Chen, Y.; Tang, J.; Xiong, J. *Nano Energy* **2022**, 98, 107347.
- [27] Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T. A.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5022.

(Lu, Y.)