

磺化聚醚砜/聚醚砜 共混超滤膜的制备及性能表征

杨 刘^{1,2}, 王海涛¹, 戴海平¹, 于 湑¹, 王鸿志³

(1. 天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室, 天津 300160; 2. 天津工业大学 理学院, 天津 300160;
3. 中钢集团工程设计研究院 石家庄分院, 石家庄 050021)

摘 要: 采用亲电取代反应成功合成磺化聚醚砜(SPES), 利用聚醚砜(PES)与其共混制备 SPES/PES 平板超滤膜, 并对其性能进行表征. 实验表明: 当 SPES 质量分数为 40% 时水通量达到最大值 409.8 L/(cm²·h), 牛血清蛋白(BSA)截留率达到 99.8%, BSA 吸附量减少了近 50%. 与单纯的 PES 膜相比, 由于强亲水性基团磺酸基团(-SO₃H)的成功引入, 使共混膜的水接触角减小, 含水率提高, 其亲水性得到了显著改善.

关键词: 磺化聚醚砜; 聚醚砜; 共混超滤膜; 亲水性

中图分类号: TS102.54 文献标识码: A 文章编号: 1671-024X(2009)01-0006-04

Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone/ polyethersulfone blending ultrafiltration membrane

YANG Liu^{1,2}, WANG Hai-tao¹, DAI Hai-ping¹, YU Tian¹, WANG Hong-zhi³

(1. Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane and Membrane Process of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China; 2. School of Science, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China;
3. Sinosteel Engineering Design and Research Institute, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: Sulfonated polyethersulfone(SPES), which was prepared by electrophilic substituent reaction, was blended with PES to obtain SPES/PES flat ultrafiltration membrane and its properties were tested. The pure water flux test showed that the pure water flux reached max 409.8 L/(cm²·h) when the amount of SPES was 40%. The BSA retention reached 99.8%, while the BSA adsorption reduced approximately half. Introducing of the hydrophilic sulfonic group (-SO₃H) into the blending membrane made its water contact angle decreased, water adsorption increased, and its hydrophilicity was improved obviously.

Key words: sulfonated polyethersulfone; polyethersulfone; blending ultrafiltration membrane; hydrophilicity

聚醚砜(PES)分子中由于同时具有苯环的刚性、醚基的柔性及砜基与整个结构单元形成的大共轭体系, 所以整个分子具有相当的稳定性、良好的耐化学和生物腐蚀性、突出的耐水解稳定性以及抗辐射性等特点. 同时由于 PES 有着一定的生物相容性, 因而逐渐受到医疗界的重视, 尤其在血液净化领域, 能制成透析膜、血滤膜、血浆分离膜和复合膜等, 有着广阔的发展前景. 然而, PES 虽然具有良好的物化性能, 但仍

然存在膜材料亲水性差的缺点, 这阻碍了它在更多领域的应用^[1-3]. 通过将 PES 与具有亲水功能的聚合物共混, 既可以保留 PES 膜材料原有的优良性能, 又改善了膜的亲水性, 扩大了膜的使用范围. 俞三传等^[4]将 PES、聚砜和磺化聚砜(SPSF)按一定比例共混, 用相转化法制备共混超滤膜, 发现对细胞色素 C 的截留率随着体系中 SPSF 的含量的增加而逐渐提高, 当 SPSF 的质量分数为 30% 时其截留率达到最大值, 而后随着

收稿日期: 2008-07-14 基金项目: 国际科学合作重点项目(2005DFA50160)

作者简介: 杨 刘(1983—), 男, 硕士研究生; 戴海平(1964—), 女, 研究员, 导师. E-mail: DAIHAIPING@126.com

SPSF 含量的进一步增加,膜的截留性能反而下降.吴开芬等^[6]研究了 PES/SPSF 共混膜,发现当 PES/SPSF=8/2,聚合物质量分数大于 24%时,所制得的超滤膜的水通量可达 80~120 L/(m²·h),对 PEG6 000 的截留率大于 90%.磺化反应是提高高分子材料亲水性的一种重要方法.本研究采用 PES 作为膜材料,利用亲电取代反应合成磺化聚醚砜 (SPES),并利用不同含量的 SPES 与 PES 共混,制得 SPES/PES 共混膜,并对其性能进行表征.

1 实验部分

1.1 材料及化学试剂

SPES, 自制;PES (RADEL[®] A, 相对分子质量为 58 000), 苏威(上海)有限公司产品;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC), 韩国三星精细化工股份有限公司产品;聚乙烯吡咯烷酮(PVP), BASF 公司产品;浓硫酸(98%), 天津市化学试剂五厂产品, 优级纯;氯磺酸, 上海金山亭新化学试剂厂产品, 化学纯;牛血清蛋白(BSA), 中国医学科学院血研所科技公司产品, 电泳纯.

1.2 SPES 的合成

将 16 g PES 加入盛有 160 mL 浓硫酸(98%)的三颈烧瓶中,在室温下搅拌溶解形成均相溶液,然后在一定的温度下将一定量的氯磺酸逐滴加入上述溶液,搅拌速度为 800 r/min.反应完成后,在机械搅拌的作用下将反应产物慢慢滴入冰水中沉淀,滤出沉淀,用去离子水洗至 pH 为 6~7,在真空干燥箱内烘干后保存待用^[6-7].

1.3 SPES/PES 共混膜的制备

按照一定配方将 PES、SPES、添加剂 PVP、溶剂 DMAc 加入三口烧瓶中,在 70 ℃搅拌至均一、稳定、透明的铸膜液.将铸膜液于室温静置脱泡后,用玻璃棒将铸膜液在干净、光滑的玻璃板上刮成均匀薄层,在空气中停留 30 s 后将玻璃板浸入去离子水中浸泡 24~72 h,然后在甘油中浸泡 24~48 h,自然晾干.

1.4 纯水通量的测定

制备的膜在去离子水中清洗干净后,取直径为 4.4 cm 的圆形膜片,放入过滤器中,首先在 0.1 MPa 下预压 30 min,直至水通量基本稳定后再进行测量.每个样品测量 3 次,取平均值.水通量的计算公式如下:

$$J = \frac{V}{S \times t}$$

式中,J 为 0.1 MPa 下膜的水通量 (L/(m²·h));V 为单位时间内透过膜的水的体积 (L);S 为膜的有效面积

(m²);t 为测量的时间(h).

1.5 截留率的测定

以紫外-可见分光光度计测定 0.1 MPa 下分离 0.1%牛血清蛋白溶液所得的吸光度 (λ=278 nm),根据吸光度的变化计算截留率:

$$R = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100\%$$

式中,R 为膜的截留率;A₀ 为牛血清蛋白原液的吸光度;A 为透过液中牛血清蛋白的吸光度.

1.6 水接触角的测定

采用 YJ-82 润湿测量仪测量接触角,室温下用微量注射器将去离子水滴于材料表面,液滴直径约 3~4 mm,静止 3 min,快速测取接触角,重复测量 5 次,取平均值.

1.7 BSA 吸附的测定

将 PES 膜(3 cm×3 cm)浸入配制好的含牛血清蛋白(BSA)的磷酸盐缓冲液中(0.15 mol/L, pH 7.4),其中 BSA 的质量分数为 0.5%,在 37 ℃下浸泡 4 h,然后利用磷酸盐缓冲液对膜进行清洗 3 次,以除去膜表面的蛋白.取一干净的试管,配制 20 mL 质量分数为 1%的十二烷基磺酸钠(SDS)水溶液,然后将 PES 膜浸入试管中,室温下静置 2 h,使吸附在膜上的 BSA 充分溶解在 SDS 溶液中,然后利用 BCA 蛋白浓度测定法^[8]进行 BSA 含量的测定.

1.8 膜的含水率测定

将 SPES/PES 共混膜在 100 ℃真空干燥后称重,然后在室温下将膜浸泡于去离子水中 24 h 后取出,迅速擦干膜表面的水后称重.含水量用下式计算:

$$\text{含水量} = \frac{W_w - W_d}{W_d}$$

式中,W_w 为擦干表面的水后称取的重量 (g);W_d 为真空干燥后称取的重量(g).

2 结果与讨论

2.1 SPES 合成机理

PES 的磺化反应属于典型的亲电取代反应,苯环在该反应中作为电子的供体.苯环平面的大 π 电子云由于共振作用,比 C=C 双键的电子把各碳原子拉得更紧,与 σ 电子相比,它具有更丰富的电子云,更适合于亲电试剂的攻击.苯环亲电取代反应与苯环上带有的活性基团的性质及亲电试剂的活性相关.磺化时亲电试剂首先极化,极化后带正电的部分进攻苯环上负电密度大的负碳中心,形成络合物,然后脱 H⁺形成磺化

产物。

由于 PES 的每个苯环都与强吸电性的砒基相连,使苯环钝化,因此亲电取代十分困难;而且砒基、磺酸基本身所占的空间较大,磺化时的空间效应比相应的卤原子要大,因而位阻效应十分显著,PES 的磺化反应过程比较困难.因此 PES 在磺化时每个苯环最多接 1 个磺酸基,此外由于邻对位效应决定了磺酸基的接入位置,取代发生在苯环与醚键相连接的邻位(即位于砒基的间位).磺化反应方程式见图 1.

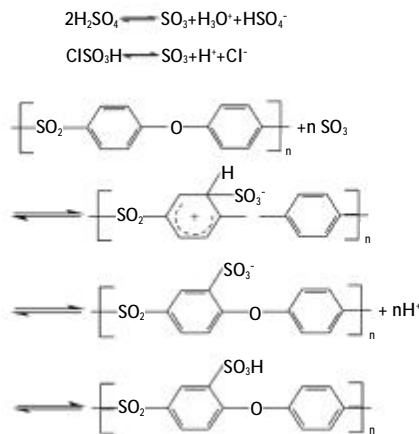


图 1 PES 磺化反应机理

Fig.1 Sulfonation mechanism of PES

2.2 SPES/PES 共混膜的过滤性能

为了考察 SPES/PES 共混膜的过滤性能,分别测试纯水通量和 BSA 截留率,实验结果如图 2 所示.

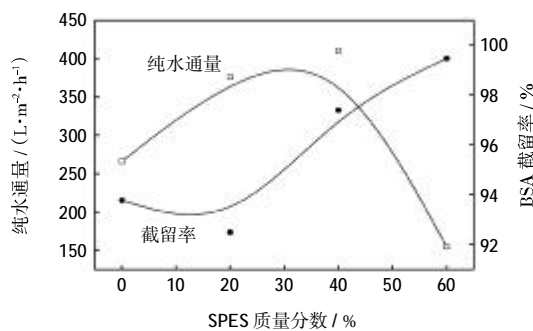


图 2 SPES 含量对纯水通量及 BSA 截留率的影响

Fig.2 Effect of amount of SPES on pure water flux and BSA retention

由图 2 可以看出:随聚合物组份中 SPES 含量的增加,水通量逐渐增加,并在 SPES 质量分数为 40% 时达到最大值 409.8 L/(cm·h),随后水通量逐渐下降.这是因为 SPES 比例过高时,由于聚合物分子量降低,溶液粘度下降^[9],沉淀速度加快,易形成致密的皮层,导致水通量降低.而对 BSA 的截留率则随着 SPES 含

量的增加,致密皮层的加厚而逐渐提高.上述结果表明:与纯 PES 膜相比,在一定的 SPES 含量内 PES/SPES 共混膜过滤性能得到提高.

2.3 SPES/PES 共混膜的亲水性测试

水接触角和含水率是衡量膜材料亲水性的两项重要指标,水接触角越小,含水率越高,膜材料的亲水性越好.图 3 所示为 SPES 含量对水接触角及含水率影响的实验结果.

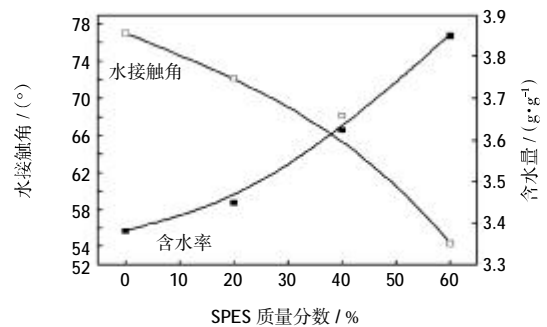


图 3 SPES 含量对水接触角及含水量的影响

Fig.3 Effect of amount of SPES on water contact angel and water adsorption

从图 3 可以看出:随着共混膜中 SPES 含量的提高,共混膜的水接触角从 77° 逐渐减小到 54°,膜的含水量也由 3.383 g/g 上升至 3.852 g/g,说明共混膜的亲水性较 PES 膜有很大改善.

2.4 SPES/PES 共混膜的蛋白吸附

蛋白吸附在膜表面是膜污染的重要原因.当膜用于血液透析、血液净化、血液浓缩器等医用膜时,其表面迅速形成了蛋白吸附层,蛋白吸附层的组成、构象以及变性对材料的血液相容性具有重大的影响.通过蛋白吸附层引起血小板粘附从而导致血小板血栓^[10-11].可见材料蛋白吸附特性对材料的血液相容性具有重要影响,而这种特性与材料的亲水性以及材料的表面特性(这里主要指表面粗糙度)有关.图 4 为 SPES 含

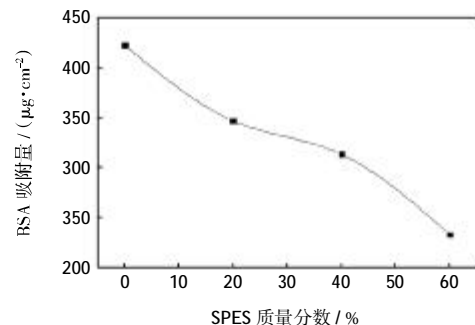


图 4 SPES 含量对蛋白吸附的影响

Fig.4 Effect of amount of SPES on adsorption of BSA

量对 SPES / PES 共混膜蛋白吸附量影响变化图。

由图 4 可以看出,共混膜对 BSA 的吸附量由 $422.35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 下降至 $232.82 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,吸附量降低了近 50%。因为 SPES 含量的增加使得膜的亲水性提高,而亲水性表面容易引起吸附蛋白的解吸^[12]。此外,亲水性基团的引入会使共混膜具有一定粗糙度的微相分离结构,这同样会使膜表面的蛋白吸附量降低^[13]。

2.5 SPES/ PES 共混膜的表征

红外光谱是获取有机物结构信息的快速和直接的方法,图 5 是 PES 膜和 SPES/ PES 共混膜的红外光谱图。

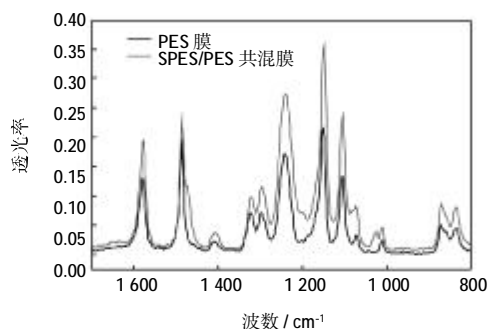


图 5 SPES/PES 共混膜与 PES 膜红外谱图

Fig.5 FT-IR spectrum of SPES/PES blending membrane and PES membrane

由图 5 可见,SPES/ PES 共混膜的红外光谱图在 1026 cm^{-1} 左右^[9,14-15]出现了 1 个新的峰,而该峰正是磺酸基中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 对称伸缩震动峰,证明磺酸基被成功引入到共混膜中。磺酸基是强亲水性基团,它的引入使得共混膜含有亲水性基团,因此共混膜的亲水性比纯 PES 膜的亲水性强。

3 结 论

通过各项性能测试可知:SPES/ PES 共混膜的水接触角从 77° 逐渐减小至 54° ,含水量从 3.383 g/g 上升至 3.852 g/g ,膜的亲水性有很大提高;当 SPES 质量分数为 40% 时,共混膜的纯水通量达到了最大值 $409.8 \text{ L}/(\text{cm} \cdot \text{h})$;共混膜的牛血清蛋白 (BSA) 截留率达到 99.8%,BSA 吸附量由 $422.35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 下降至 $232.82 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,降低了近 50%,其血液相容性得到明显改善。因此,通过共混制得的 SPES/ PES 膜比纯 PES 膜在各

项性能方面都很大改善,有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 任彦荣,李志强.磺化聚醚砜的研究及其应用进展[J].化学推进剂与高分子材料,2005,3(2):23-27.
- [2] 侯长军,袁 泉.聚醚砜改性及其生物相容性[J].化学推进剂与高分子材料,2006,4(4):49-55.
- [3] LUO Ming-liang, ZHAO Jian-qing. Hydrophilic modification of poly (ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO_2 nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2005, 249: 76-84.
- [4] 俞三传,高从培.多元合金超滤膜的研制[J].膜科学与技术,2001,21(2):10-13.
- [5] 吴开芬,李书申,韩式荆.聚醚砜-磺化聚砜共混膜的研究[J].环境化学,1993,12(6):458-462.
- [6] 项昭保,霍丹群,侯长军,等.聚醚砜的磺化改性[J].重庆大学学报,2002,25(10):117-120.
- [7] 代 化,卢 丽,柳艳芳,等.聚醚砜的磺化与热性能[J].胶体与聚合物,2005,23(1):33-34.
- [8] BRASH J L. Role of plasma protein adsorption in the response of blood to foreign surfaces[C]//Blood Compatible Materials and Devices. Sharma C P, Szycher M, editors. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co, Inc, 1991: 3-24.
- [9] 吕慧娟,申连春,王彩霞,等.聚醚砜的磺化及表征[J].高等学校化学学报,1998,19(5):833-835.
- [10] COURMEY J M, SUNDARAM S, FORBES C D. Extracorporeal circulation: biocompatibility of biomaterials [C]//Management of Bleeding Disorders in Surgical Practice Frobes C D, Cushieri A. Oxford: Blackwell Scientific, 1993: 236-273.
- [11] BRASH J L. Role of plasma protein adsorption in the response of blood to foreign surfaces [C]//Blood Compatible Materials and Devices. Sharma C P, Szycher M. Lancaster, PA: Technomic, 1991: 3-24.
- [12] 易 树,尹光福.生物材料表面界面特性与其生物相容性的研究[J].中国口腔种植学杂志,2003,8(2):83-88.
- [13] LU D R, PARK K. Effect of surface hydrophobicity on the conformational changes of adsorbed fibrinogen [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1991, 144(1): 271-281.
- [14] 代 化,邹 华,许 晶,等.磺化聚醚砜质子交换膜的制备及性能研究[J].现代塑料加工应用,2006,18(3):22-25.
- [15] 王 哲,倪宏哲,范 猛,等.磺化聚醚砜质子交换膜材料的合成与性能 [J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(3): 238-242.