

纤维素膜膜孔和膜性能的接枝调控

巩祥壮,袁涛,张卓,孟建强,张宇峰

(天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地,天津 300387)

摘要:采用巯基乙酸对聚乙二醇(PEG)端基进行修饰,然后将再生纤维素膜乙烯基化,在UV照射的条件下,将巯基化PEG接枝到乙烯化后的再生纤维素膜表面,并用核磁共振对PEG和巯基化的PEG进行表征;分别用ATR-FTIR和XPS观察原膜、乙烯化膜、光引发后膜表面的结构组成;考察原膜与改性膜的纯水通量、孔径分布变化;并通过对牛血清磷酸缓冲溶液(BSA/PBS)的动态抗污染实验考察改性膜的耐污染能力.结果表明:成功合成出了巯基化PEG,ATR-FTIR及XPS证明了PEG链成功接枝在膜的表面;改性后膜的抗污染能力较原膜有所增强.

关键词:再生纤维素膜;膜孔;膜性能;接枝调控;巯基加成;聚乙二醇;抗污染

中图分类号: TQ340.649

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2013)06-0009-05

Graft regulation of cellulose membrane's pore and properties

GONG Xiang-zhuang, YUAN Tao, ZHANG Zhuo, MENG Jian-qiang, ZHANG Yu-feng

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: After the PEG end group modified by mercaptoacetic acid, the cellulose membrane regenerated by the vinyl, and then the thiol PEG is grafted to the regenerated cellulose membrane in UV irradiation conditions. The PEG and PEG thiol are characterized by NMR, and the surface structures of original membrane, vinyl membrane, light triggered membrane are observed by ATR-FTIR and XPS, respectively. The changes of pure water flux and pore size distribution of the original membrane and the modified membrane are also inspected, and the fouling resistance of modified membrane is observed by the dynamic anti-pollution experiment for bovine serum phosphate buffer solution (BSA / PBS). The experimental results show that the thiol of PEG is synthesized successfully, and ATR-FTIR and XPS prove that PEG chains are grafted onto the membrane surface successfully. Compared to the original film the anti-pollution capability of modified membrane has been enhanced.

Key words: regenerated cellulose membrane; membrane pore; membrane property; graft regulation; thiol-ene addition; polyethylene glycol; anti-pollution

随着生活水平的提高,人们对一些具有生理活性的蛋白质质量和纯度的要求越来越高^[1].因此,对处在复杂混合体系中的蛋白质进行分离的需求也日益增多.根据蛋白质分子大小,采用膜分离技术来分离蛋白质是目前最常用的方法,它具有设备简单、常温操作、无相变及化学变化、选择性高及能耗低等优点^[2-3].采用膜分离技术对含有蛋白质的溶液进行分离、纯化已得到了广泛的应用,如 Charcosset 等^[4]从一些大的蛋白质分子溶液中提取一些小分子的粒子,从一些消毒

液中提取细菌和病毒等;Manohar 等^[5]采用孔大小为 0.2 μm 的微孔膜成功分离了缺陷短波单孢菌;在制药过程中,Sundaram 等^[6]采用 0.1 μm 的微孔膜成功地分离了小分子的微生物;Shufang 等^[7]成功制备了基于尺寸大小来分离蛋白质的分离膜.本实验考虑选用再生纤维素微孔膜为基膜,并对其进行乙烯基修饰,然后通过巯基加成反应,将端基巯基化修饰后的单分散线性 PEG 分子接枝在纤维素微孔膜孔表面,根据 PEG 分子接枝量的不同得到相应不同孔径大小的微孔膜.

收稿日期: 2013-08-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(863计划)(2012AA03A602);国家自然科学基金资助项目(21274108)

第一作者: 巩祥壮(1988—),男,硕士研究生.

通信作者: 张宇峰(1962—),男,教授,博士生导师. E-mail: zyf9182@tjpu.edu.cn.

由于 PEG 分子对蛋白质具有很强的排斥作用, 选用 PEG 分子接枝到膜孔上, 改性后的再生纤维素分离膜可用于蛋白质分离, 对缓解蛋白质吸附、提高膜的耐污染性具有重要作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂包括: 聚乙二醇(PEG2000)、二甲苯、二氯甲烷、无水乙醚, 天津博迪化工股份有限公司产品; 冰乙酸、95%乙醇、丙酮, 天津市风船化学试剂科技有限公司产品; 对甲苯磺酸、巯基乙酸、安息香二甲醚(DMPA), 阿拉丁试剂有限公司产品; 乙烯基三甲氧基硅烷, 玛雅试剂有限公司产品; 再生纤维素膜, 直径 47 mm, 平均孔径 0.2 μm , 德国赛多利斯公司产品; 牛血清白蛋白(组分 V, BSA), 北京普博欣生物科技有限责任公司产品。

所用仪器包括: 万分之一电子天平、实验室 pH 计, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司产品; 磁力搅拌器, 天津市欧诺仪器仪表有限公司产品; 紫外照射装置(UV-12W), 实验室自制; Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振仪(400 MHz), 德国 BRUKE 公司产品; S4800 型场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司产品; CFP-1100-A 型毛细管流动孔径分析仪, 美国 Porous Materials Inc 产品; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司产品; ASAP-2020 氮吸附仪, 美国麦克仪器公司产品。

1.2 聚乙二醇的端基修饰

聚乙二醇的端基修饰即巯基化实验, 是由 PEG2000 和巯基乙酸为反应物, 以对甲苯磺酸为催化剂, 通过酯化反应来合成的^[9]。具体步骤如下。

(1) 将 100 mL 二甲苯加入到三口烧瓶中, 在氮气保护下预加热到 120 $^{\circ}\text{C}$, 再依次加入 10 g PEG2000、1.38 g 巯基乙酸、10 mg 对甲苯磺酸, 搅拌反应 10 h。

(2) 反应结束后, 反应聚合物用 200 mL 无水乙醚在 5 $^{\circ}\text{C}$ 下纯化, 再用二氯甲烷为溶剂, 重复洗涤 3 遍。

(3) 真空室温干燥 2 d 可得最后的产物。

1.3 再生纤维素膜的乙烯基化^[9]

将再生纤维素膜放入纯水中, 30 $^{\circ}\text{C}$ 下振荡洗涤 2 h, 取出放入烘箱 40 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 4 h, 备用。用移液管量取 33.75 mL 的 95% 乙醇, 加入 2 mL 乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂(MeOSiVi), 然后用冰醋酸将上述溶液的 pH 值调至 3.5, 密封室温搅拌 2 h。将烘干后的再生纤维素膜称重后, 放入上述溶液中, 室温搅拌反应 2 h。然

后将膜取出放入烘箱, 于 120 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h。将膜取出后, 用 95% 乙醇在振荡器洗涤 4 h。最后将膜取出放入烘箱中于 40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥过夜, 室温干燥保存。

1.4 紫外引发改性纤维素膜的制备

先将制备好的乙烯化膜在 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温烘箱中烘干 2 h, 备用。将 0.03 g 光引发剂安息香二甲醚 DMPA 溶解在 12.5 mL 丙酮中后, 加入 10 mL 纯水, 混合均匀后, 加入 0.3 g 合成后的 PEG2000-SH, 再将烘干好的乙烯化膜称重, 加入上述溶液中, 通入氮气保护。最后在实验室自制的 UV-12W 紫外灯装置照射下引发反应, 照射时间 10 min。反应结束后, 将膜取出烘干称重, 制样准备测试。

1.5 测试与表征

(1) 核磁表征。采用 Bruker-400MHz 核磁共振波谱仪对修饰后的 PEG 进行表征。

(2) 膜的表面性质和结构表征。采用 Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪对膜表面进行测试, 考察膜的化学组成; 采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(XPS) 仪对改性前后的膜表面元素组成及元素相对含量进行分析; 采用 S4800 型场发射扫描电镜(FE-SEM) 观察膜表面形貌。

(3) 膜性能的测试。采用膜性能测试装置考察膜的纯水通量, 计算公式为:

$$J = \frac{V}{S \cdot \Delta t} \quad (1)$$

式中: J 为纯水通量 ($\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$); V 为透过液体积 (mL); S 为膜有效面积 (cm^2); Δt 为通过时间 (h)。膜性能测试装置为实验室自制, 如图 1 所示。

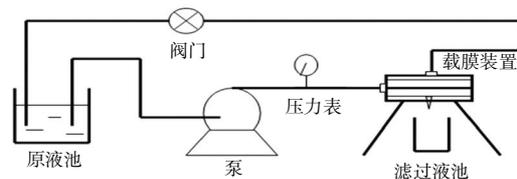


图 1 膜性能测试装置图

Fig.1 Schematic diagram of membrane testing system

(4) 膜接枝密度的计算。膜表面的接枝率为:

$$G_D = \frac{G_Y}{S_{SA} \cdot M_W} \quad (2)$$

式中: G_D 为膜表面接枝密度 (nm^{-2}); G_Y 为膜表面接枝率 (g/cm^2), 由称重法算出; S_{SA} 为测试比表面积 (m^2), 由 ASAP-2020 型氮吸附仪测定; M_W 为 PEG 分子质量 (g/mol)。

(5) 膜孔径分布的测试: 采用 CFP-1100-A 型毛细管流动孔径分析仪分别对原膜、改性膜进行孔径分

布测试.

(6) 膜的动态抗污染性研究: 配制 1 g/L 的 BSA/PBS 溶液, 分别将原膜、改性膜置入自制的膜性能测试装置中, 考察其对 BSA/PBS 溶液通量的变化, 由瞬时通量比 R 来评估膜的耐污染性能:

$$R = F_1/F_0 \quad (3)$$

式中: F_1 为瞬时通量 ($L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$); F_0 为初始通量 ($L/(m^2 \cdot h \cdot kPa)$).

2 结果与讨论

2.1 PEG2000-SH 的合成

PEG2000-SH 的核磁图谱如图 2 所示.

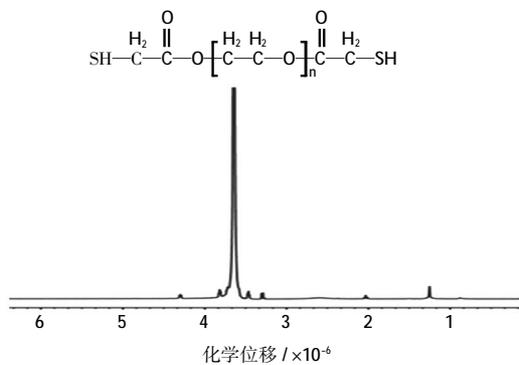


图 2 PEG2000-SH 的核磁图谱

Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PEG2000-SH

本实验中的 PEG2000-SH 是由 PEG2000 与巯基乙酸经酯化反应合成的. 在巯基-烯接枝反应中, PEG-SH 分子中—SH 含量的高低对反应效果的影响至关重要. 由图 2 可以看出, 在 3.25×10^{-6} 处出现的吸收峰为 $-\text{CH}_2\text{SH}$ 中亚甲基氢的作用; 4.29×10^{-6} 处出现的吸收峰为 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 中亚甲基氢的作用; 3.65×10^{-6} ~ 3.83×10^{-6} 处出现的吸收峰为 $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 中亚甲基氢的作用. 通过计算对比这些吸收峰的强度可以发现, PEG2000-SH 的巯基化程度为 97%.

2.2 膜的表面性质和结构表征

2.2.1 红外表征

图 3 所示为再生纤维素原膜、乙烯化膜、接枝膜的红外谱图.

由图 3 可知, 与原膜的红外谱图相比, 乙烯化后膜在 1601 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 这是乙烯基三甲氧基硅烷中的 $\text{C}=\text{C}$ 键吸收峰; 在 1276 cm^{-1} 处出现了微弱的吸收峰变化, 这是由于乙烯基三甲氧基硅烷中的 $\text{Si}-\text{C}$ 键引入所导致的; 在 $700\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{C}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的振动吸收峰, 由此可证明乙烯化反应成功. 膜经光引发接枝后, 在 1736 cm^{-1} 处出现了

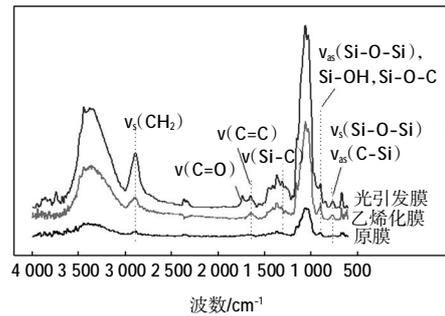


图 3 再生纤维素原膜、乙烯化膜、光引发膜的红外谱图

Fig.3 FTIR of spectra unmodified, vene-functionalized and photo-initiated regenerated cellulose membrane

$\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 这是接枝的 PEG2000-SH 上所带的 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰; 在 1100 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}$ 峰强变强, 这是由于在接枝了 PEG2000-SH 后膜表面上的 $\text{C}-\text{O}$ 比例增加所导致的; 光引发膜在 2961 cm^{-1} 处的峰变强, 这是由于接枝上的 PEG2000 分子链上 $-\text{CH}_2-$ 的作用. 由此可以说明 PEG2000-SH 成功接枝到了膜上.

2.2.2 XPS 分析

图 4 所示为再生纤维素原膜、乙烯化膜、光引发膜的 XPS 谱图, 其分析数据如表 1 所示.

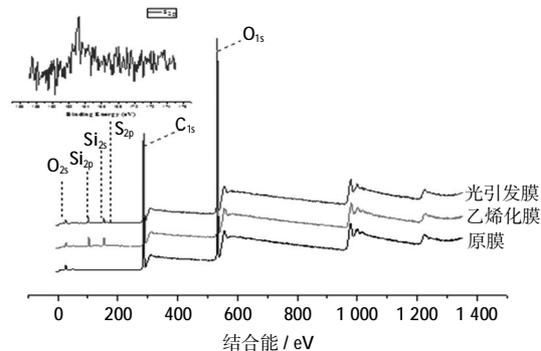


图 4 再生纤维素原膜、乙烯化膜和光引发膜的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of unmodified, ene-functionalized, photo-initiated regenerated cellulose membranes

表 1 原膜、乙烯化膜、光引发膜的 XPS 元素分析

Tab.1 Chemical composition of unmodified, ene-functionalized, photo-initiated regenerated cellulose membrane

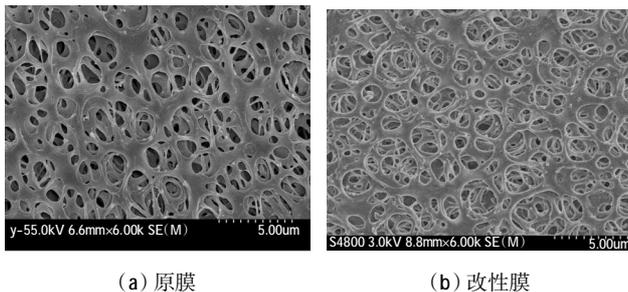
样品	O	C	Si	C/O
原膜	40.36	59.64	0	1.48
乙烯化膜	39.17	53.64	7.19	1.37
光引发膜	38.43	57.88	3.68	1.51

结合图 4 和表 1 可以看出: 乙烯化膜表面出现了乙烯基三甲氧基硅烷中的硅元素, 且 C/O 元素比例 1.37 低于原膜的 1.48, 由于乙烯基三甲氧基硅烷中氧含量较高, 由此可以说明乙烯基三甲氧基硅烷成功接枝到了再生纤维素膜上. 光引发后膜上出现了微弱的

S 元素峰, S 元素的出现说明光引发后的膜上带有巯基 PEG; 光引发膜表面 C/O 元素比例为 1.51, 高于乙烯化膜, 这可能是由于膜表面的 PEG2000-SH 分子链上 C 元素含量较高所导致的. 再结合图 3 中红外谱图的数据, 可以证明巯基化 PEG 分子成功接枝到了乙烯基化的再生纤维素膜上.

2.2.3 SEM 分析

图 5 为场发射扫描电子显微镜观测到的再生纤维素原膜和接枝 PEG2000 分子后膜的表面形貌.



(a) 原膜 (b) 改性膜

图 5 再生纤维素膜改性前后的 FESEM 图

Fig.5 FESEM images of regenerated cellulose membrane before and after modified

由图 5 可见: 再生纤维素原膜表面孔径比较规整均一, 孔径相对较大; 接枝后的膜经 FESEM 电子轰击时变白, 尤其在膜孔的周围比较明显, 孔径显得不够规整. 这是由于 PEG2000 常温下是白色固体, 膜表面接枝上了 PEG 分子, 所以发白, 膜孔处发白比较明显, 可能是较多的 PEG 分子链接枝到膜孔上所致. 由于 PEG 是链状分子, 接枝到膜表面及膜孔上时, 分子链出现了卷曲缠绕, 会造成膜孔径有一定的减小.

2.3 膜平均孔径分析

图 6 所示为再生纤维素原膜、改性膜的平均孔径. 其中 1#、2#、3#、4# 分别代表接枝密度为 0.78、0.92、1.12、1.37 nm^{-2} 的改性膜.

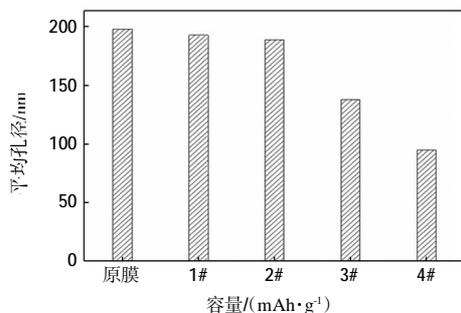


图 6 再生纤维素原膜、改性膜的平均孔径

Fig.6 Average pore size of unmodified, modified regenerated cellulose membrane

由图 6 可知, 原膜的平均孔径为 198 nm, 改性以后膜的平均孔径相比于原膜的孔径均有所降低, 且随

着接枝密度的增加, 膜的平均孔径逐渐减小.

2.4 膜纯水通量的测试

图 7 所示为再生纤维素原膜、改性膜的纯水通量测试结果. 其中 1#、2#、3#、4# 分别代表接枝密度为 0.78、0.92、1.12、1.37 nm^{-2} 的改性膜.

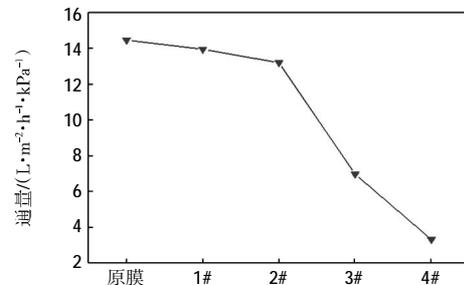


图 7 再生纤维素原膜、改性膜的纯水通量

Fig.7 Water flux of unmodified, modified regenerated cellulose membrane

由图 7 可以看出, 再生纤维素膜的纯水通量达到 14.47 $\text{L}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$, 在对其改性之后, 膜的纯水通量出现了下降, 且随着改性膜接枝密度的提高, 膜的纯水通量下降的更加明显, 当接枝密度为 1.37 nm^{-2} 时膜的纯水通量下降到 2.65 $\text{L}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$. 这是由于高接枝率的膜具膜孔接枝量也比较多, 导致其孔径变小, 水通量下降.

2.5 膜的动态抗污染性能

图 8 所示为再生纤维素原膜、改性膜的 BSA/PBS 溶液通量变化图, 其中 1#、2#、3#、4# 分别代表接枝密度为 0.78、0.92、1.12、1.37 nm^{-2} 的改性膜.

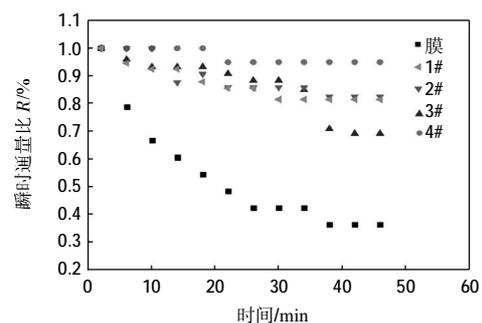


图 8 再生纤维素原膜、改性膜的 BSA/PBS 溶液通量

Fig.8 BSA/PBS flux of unmodified, modified regenerated cellulose membrane

由图 8 可以看出, 随着时间的延长, 原膜和改性膜在 BSA/PBS 溶液中的通量都出现了一定程度的下降, 在 40~50 min 后达到了平衡; 其中原膜的通量下降较快, 而改性膜的通量变化较小. 这是由于膜接枝上 PEG 分子后, 由于 PEG 分子本身对 BSA 的非特异性吸附, 减少 BSA 吸附在膜上, 减缓了对膜的污染. 由此说明, 接枝 PEG 明显地提高了膜的抗污染能力.

3 结 论

(1) 通过巯基乙酸与 PEG2000 之间的酯化反应制备巯基化聚乙二醇,并采用核磁共振波谱仪进行表征,结果表明,成功合成出了巯基化聚乙二醇,PEG 巯基化程度可达 97%.

(2) 用巯基烯加成反应将 PEG2000-SH 成功接枝到乙烯化后的再生纤维素膜上,接枝密度可达 1.37 nm^{-2} .

(3) 接枝改性后,与原膜相比,随着接枝密度的增加,膜的平均孔径降低,通量降低,抗污染能力提高.

参考文献:

- [1] 傅小伟,金益英,周石磊,等. 蛋白质分离纯化技术研究进展[J]. 广东化工,2011,38(4):35-36.
- [2] 姚红娟,王晓琳,王宁. 膜分离在蛋白质分离纯化中的应用[J]. 食品科学,2003,24(1):167-171.
- [3] 校迎军,张玉忠,李泓. 阳离子树脂填充 EVAL 中空纤维膜吸附剂对牛血清/牛血红蛋白混合物的分离性能[J]. 天津工业大学学报,2010,29(4):5-9.
- [4] CHARCOSSET C. Membrane processes in biotechnology: An overview[J]. Biotechnology Advances, 2006, 24(5): 482-492.
- [5] MANOHAR Kalyanpur. Downstream processing in the biotechnology industry[J]. Molecular Biotechnology, 2002, 22(1): 87-98.
- [6] SUNDARAM S, AURIEMMA M, HOWARD G Jr, et al. Application of membrane filtration for removal of diminutive bioburden organisms in pharmaceutical products and processes [J]. J Pharm Sci Technol, 1999, 53(4): 186-201.
- [7] YU Shufang, LEE Sang Bok, KANG Munsik, et al. Size-based protein separations in poly (ethylene glycol)-derivatized gold nanotubule membranes[J]. Nano Letters, 2001, 1(9): 495-498.
- [8] YU Huaqing, FENG Zeng-guo, ZHANG Ai-ying, et al. Novel triblock copolymers synthesized via radical telomerization of N-isopropylacrylamide in the presence of polypseudorotaxanes made from thiolated PEG and α -CDs [J]. Polymer, 2006, 47(17): 6066-6071.
- [9] TINGAUT Philippe, HAUERT Roland, ZIMMERMANN Tanja. Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(40): 16066-16076.

· 科研鉴定 ·

“三维纺织复合材料单面缝合系统机构设计”项目 通过天津市科委验收

由天津工业大学岳建锋副教授主持完成的天津市应用基础及前沿技术研究计划项目“三维纺织复合材料单面缝合系统机构设计”于 2013 年 8 月 16 日通过市科委组织的专家验收.

为了在纺织复合材料加工领域实现对复杂异形件的缝合,该项目设计了一台单边缝合机. 在一个引线针的基础上,增加一个钩线针,取代了传统缝纫机械安置在被缝件底部的钩线机构,由两针配合在被缝件的一个表面完成 OSS 线迹的单边缝合. 采用复数矢量法结合分析软件,对钩线机构、刺料机构和挑线机构进行运动学分析和计算,研究了机构运动的位移、轨迹等特点,并对单面缝合机构进行了速度、加速度等分析,其结果表明各传动构件的运动变化规律能够满足工作要求. 针对单边缝合机初始设计模型中的设备外形、传动路线及钩线机构进行结构优化,对引线及钩线机构进行可调节性设计,实现了缝合参数的连续调节. 针对单边缝合机械手中各机构在时间上的动作配合关系进行了设计与规划,并利用仿真软件对各机构的位移进行了分析,为设备在工作中的调试并形成预期理想的线迹提供了理论依据. 选取虚拟样机软件 Pro/e 研究各部分机构的建模方法,建立了单边缝合机总体三维模型,对单边缝合机进行了运动仿真分析,在仿真软件环境中验证了机构设计的合理性. 对单边缝合机的驱动方案及主要的零部件进行了分析对比与选择,确定了齿轮、带轮及轴承等主要零部件的型号及参数. 对单边缝合设备的整体样机进行加工制造,并将设备样机安装在六自由度工业机械手上进行了缝合实验,采用多股尼龙材料作为缝线,并分别以玻璃纤维及碳纤维复合材料做为缝料,得到了预期的单边缝合 OSS 线迹.

(科技处 郭建辉)