

氨基酸修饰聚芳醚酮超滤膜的抗污染性能

侯淑华^{a*} 郑吉富^b 董雪^b

(^a渤海大学 辽宁 锦州 121013; ^b中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 膜分离技术广泛应用于水处理、医药、食品、化工等领域。但在膜使用过程中,膜容易被蛋白质和细菌所污染,降低了膜的分离性能和使用寿命,提高了膜技术的应用成本,极大的限制了膜的应用。本文以含羧基的酚酞聚芳醚酮(PEK-COOH)制备超滤膜,利用1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳酰二亚胺/*N*-羟基琥珀酰亚胺(EDC/NHS)方法将碱性氨基酸赖氨酸(Lys)、精氨酸(Arg)、组氨酸(His)接枝至超滤膜表面。实验结果表明,接枝氨基酸后水通量增加,静态蛋白吸附量降低,同时接枝组氨酸的超滤膜过滤牛血清白蛋白(BSA)3个循环后水通量恢复率达80%,表现出良好的抗污染性能。

关键词 超滤膜;表面接枝;抗污染

中图分类号:O633

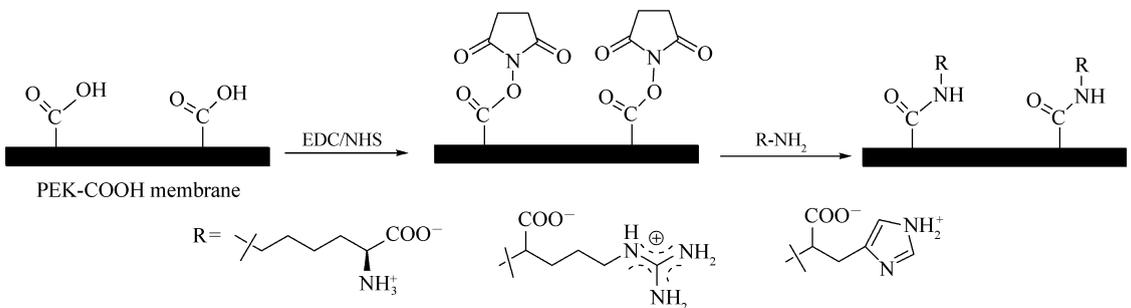
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)06-0644-05

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.06.160372

膜分离技术由于具有高效、节能、环保等特征而广泛应用于水处理、生物、医药、食品、化工等领域,产生了巨大的社会效益和经济效益^[1-2]。常用的膜材料包括聚砜(PSF)、聚偏氟乙烯(PVDF)等,这些材料大多具有较强的疏水性,在膜使用过程中,水中的微粒、胶体粒子等易在膜表面或膜孔内吸附、沉积造成膜污染。膜污染会造成膜通量大幅下降、从而提高了膜技术的应用成本,极大地限制了膜的应用。因此,开发抗污染膜是目前迫切需要解决的问题。

研究表明提高膜的亲水性能有效地降低膜污染,改善和提高膜在各领域的实际应用性能^[3-4]。膜亲水化改性的方法分为物理改性和化学改性^[5-10],物理改性主要包括表面涂敷,化学改性包括膜材料改性、表面处理、表面接枝等。物理改性随着膜的使用,其表面涂敷层易脱落,而常用的膜表面处理通常比较复杂和比较苛刻的表面处理过程,如,等离子体处理、 γ 射线辐射、UV辐射、电晕放电处理、高能电子束等,这些处理过程需要的设备复杂,成本较高,且不容易控制,易破坏膜的本体结构,不适合连续化大规模工业生产。膜表面的两性离子化在膜亲水改性过程中占有非常重要的地位^[11]。这主要是由于两性离子基团兼具亲水性、电中性,非氢键受体的特点,可以通过静电作用和氢键结合大量水分子,在其周围形成水合层,显示出较强的水合能力。水合层可有效阻止蛋白质、细菌、血小板等有机物的粘附,提高其抗污染性能。氨基酸作为天然小分子化合物具有两性离子的特征,将其接枝至膜表面将有效提高膜的抗污染能力。碱性氨基酸中含有两个碱基一个羧基,利用其中一个氨基作为反应位点接枝至膜表



Scheme 1 The process of the surface grafting of amino acid onto carboxyl membrane

面,另外的氨基与羧基易在膜表面形成两性离子,提高其抗污染能力。由于 PSF 和 PVDF 表面没有反应位点,很难通过表面接枝的方法对其改性。我们前期合成的含有羧基的酚酞聚芳醚酮(PEK-COOH)具有优良的机械性能、成膜性和耐热性能^[12-13]。因此,本文拟利用 PEK-COOH 中的羧基与碱性氨基酸反应制备表面两性离子化超滤膜考察其抗污染性能(Scheme 1)。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC,98%),2-(*N*-吗啡啉)乙磺酸(MES,99%),赖氨酸(Lys,98%)、精氨酸(Arg,98%)、组氨酸(His,98%)均购自上海阿拉丁试剂有限公司;*N*-羧基琥珀酰亚胺(NHS,>98%,美国 Alfa 公司);牛血清蛋白(BSA, $M_w = 6.7 \times 10^4$,北京鼎国生物技术有限责任公司)。

Bio-Rad Digilab Division FTS-80 型红外光谱仪(美国 Digilab 公司);岛津 UV-1800 型紫外可见光谱仪(日本岛津公司);JC2000C 型接触角仪(上海中晨数字技术设备有限公司);SurPASS 型固体表面 Zeta 电位测量仪(澳大利亚 Anton Paar GmbH 公司);Thermo ESCAL 250 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Scientific 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 超滤膜的制备 羧酸聚合物按照文献[12]报道的方法制备。羧酸聚合物膜制备采用传统的相转化方法^[14],步骤如下:PEK-COOH 溶解于 *N,N*-二甲基乙酰胺中配成质量分数为 17% 的铸膜液。过滤、真空脱泡后在 30 °C 恒温室中熟化 12 h。在室温 25 °C,湿度 50% 条件下,用刮刀在平板玻璃上刮膜,刀缝 150 μm。之后立即将玻璃板放入去离子水中。相转化完全后,用水充分洗涤,待用。

羧酸聚合物表面修饰氨基酸:将 EDC(200 mmol/L)与 NHS(100 mmol/L)溶于 2-(*N*-吗啡啉)乙磺酸(MES)缓冲溶液(pH=5.5,50 mmol/L)中,将 PEK-COOH 膜置于 EDC/NHS 溶液中,25 °C,100 r/min 摇床振荡反应 4 h。取出活化 PEK-COOH 膜,用去离子水洗去未反应的 EDC/NHS,迅速将膜浸泡于 0.1 mol/L 的氨基酸(Lys、Arg、His)溶液中,反应 24 h,制得氨基酸改性 PEK-COOH 膜。制得的改性膜用去离子水反复洗涤,浸入水中备用。

1.2.2 蛋白吸附 截取 3.5 cm×3.5 cm 膜完全浸泡在 10 mL pH=7.4 磷酸缓冲溶液中含 0.2 g/L 的 BSA。在 25 °C,100 r/min 振荡 20 h,利用紫外分光光度计测试吸附前后蛋白浓度的变化,计算吸附量。

1.2.3 抗污染性能 在三池循环错流装置上装膜后,在 0.2 MPa 下,采用 10 mmol/L pH=7.4 磷酸缓冲液对膜预压 1 h,后在 0.1 MPa 下,平衡 0.5 h,测水通量(F),继续测试 0.5 h 后,采用 1 g/L 的 BSA 污染 1 h,并利用紫外测试 BSA 的截留,去离子水冲洗 0.5 h,测水通量至此为 1 个循环,测试 3 个循环,每 5 min,取样 1 次。根据膜的通量恢复程度来评价膜的抗污染能力。超滤膜的水通量和 BSA 的截留计算方法参考文献[2]报道方法。

2 结果与讨论

2.1 碱性氨基酸修饰 PEK-COOH 超滤膜

利用 EDC/NHS 方法将碱性氨基酸接枝至超滤膜 PEK-COOH 表面,通过红外光谱(图 1)可以看出,活化后羧基 C=O 伸缩振动峰(1690 cm^{-1})减弱,在 1772 和 1742 cm^{-1} 处有新的吸收峰产生,为活性中间体中内酰胺 C=O 伸缩振动峰。与氨基酸反应后活性中间体峰消失,1651 cm^{-1} 处峰增强,说明有酰胺键的生成。组氨酸 1772 cm^{-1} 处峰强度减弱较少,是因为与组氨酸中咪唑的 C=N 双键伸缩振动峰重合导致的,红外光谱分析表明超滤膜表面已经成功接枝了氨基酸。

利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 PEK-COOH 及氨基酸修饰的不对称膜表面的化学成分进行了分析(图 2)。接枝后膜表面在 399.8 eV 处出现 N(1s)峰。PEK-COOH 膜中不含有 N 元素,氨基酸是 N 元素的唯一来源,表明氨基酸已成功接枝至膜表面。

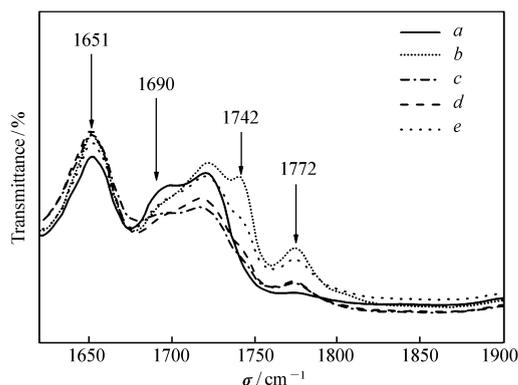


图1 PEK-COOH、活化 PEK-COOH 及氨基酸修饰膜表面的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectra of the PEK-COOH membrane, activated membrane and grafted membranes

a. PEK-COOH; b. Activated PEK-COOH; c. PEK-Lys; d. PEK-Arg; e. PEK-His

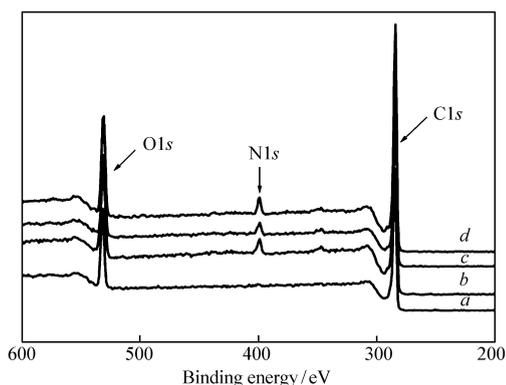


图2 膜表面 X 射线光电子能谱

Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of membrane surfaces

a. PEK-COOH; b. PEK-Lys; c. PEK-Arg; d. PEK-Lys

2.2 碱性氨基酸修饰 PEK-COOH 超滤膜的过滤性能

未修饰前的 PEK-COOH 及碱性氨基酸修饰的超滤膜的性能如表 1 所示。氨基酸修饰后,超滤膜的通量均增加,而对 BSA 的分离性能基本无影响。超滤膜的接触角无太大变化,可能是由于 PEK-COOH 中含有羧基,具有较好的亲水性,导致改性前后亲水性变化不大。

表 1 超滤膜的性能

Table 1 The properties of ultrafiltration membrane

Membrane	Flux/(L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·MPa ⁻¹)	Rejection/%	Contact angle/(°)
PEK-COOH	957 ± 10	99.6 ± 0.1	83 ± 3
PEK-Lys	1164 ± 80	99.3 ± 0.1	80 ± 2
PEK-Arg	11700 ± 60	99.3 ± 0.1	81 ± 2
PEK-His	967 ± 30	99.6 ± 0.1	80 ± 2

2.3 碱性氨基酸修饰 PEK-COOH 超滤膜的蛋白吸附

通过将膜置于蛋白质溶液中 20 h 后蛋白质浓度的变化,考察碱性氨基酸修饰后超滤膜对蛋白质的静态吸附能力(图 3)。从图 3 可以看出,碱性氨基酸修饰后对 BSA 的吸附能力均降低,其中组氨酸修饰的膜对 BSA 的吸附量最低。在 pH 值为 7.4 的条件下,测试 PEK-COOH、PEK-Lys、PEK-Arg 和 PEK-His 的膜表面电位(Zeta 电位),分别为(-112.6 ± 10.5)、(-88.9 ± 10.2)、(-86.8 ± 9.8)和(-77.0 ± 4.6) mV。接枝碱性氨基酸后,Zeta 电位绝对值降低,表明膜表面电荷数降低,从而降低了对 BSA 的吸附。其中组氨酸修饰的膜表面 Zeta 电位绝对值最小,对 BSA 的吸附量也最低。

2.4 碱性氨基酸修饰 PEK-COOH 超滤膜的抗污染性能

动态 BSA 水溶液过滤实验表明组氨酸修饰的 PEK-COOH 超滤膜具有良好的抗污染性能。在过滤 1 g/L 的 BSA 溶液 3 h,期间每隔 1 h 清洗 1 次,共清

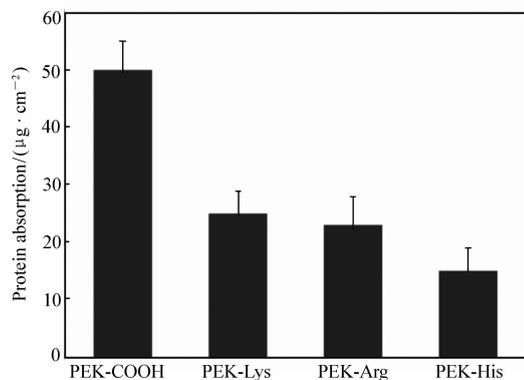


图3 BSA 在不同超滤膜表面的吸附变化

Fig. 3 BSA adsorption on different ultrafiltration membranes

洗3次后,PEK-His膜第1循环通量恢复率可达90%以上,PEK-COOH通量恢复率为76%;3个循环后,PEK-His通量恢复率为80%,而PEK-COOH通量恢复率只有58%(图4)。

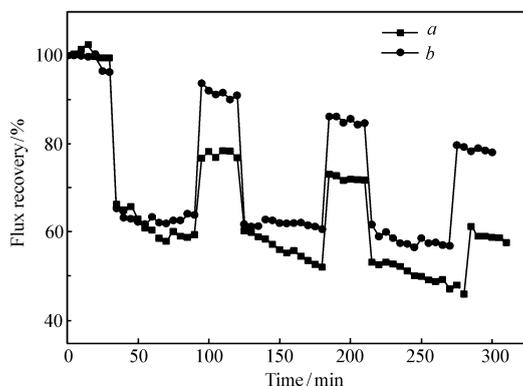


图4 PEK-COOH(a)和PEK-His(b)超滤膜动态过滤BSA溶液实验

Fig.4 Time-dependent permeate flux variation of the PEK-COOH(a) and PEK-His(b) ultrafiltration membranes during the BSA solution filtration process

3 结 论

通过相转化方法制备了含有羧基的酚酞聚砜醚酮不对称膜(PEK-COOH)。利用EDC/NHS方法成功将碱性氨基酸接枝至超滤膜的表面。静态蛋白质吸附实验结果表明氨基酸修饰的超滤膜具有良好的抗污染能力。动态BSA溶液过滤试验也表明PEK-His超滤膜具有很好的抗污染性能,3个循环后,水通量恢复率在80%以上。

参 考 文 献

- [1] Brans G, Schroën C G, Vander Sman R, *et al.* Membrane Fractionation of Milk: State of the Art and Challenges[J]. *J Membr Sci*, 2004, **243**(1/2): 263-272.
- [2] Cassano A, Conidi C, Drioli E. Comparison of the Performance of UF Membranes in Olive Mill Wastewaters Treatment[J]. *Water Res*, 2011, **45**(10): 3197-3204.
- [3] Li X, Luan S, Yuan S, *et al.* Surface Functionalization of Styrenic Block Copolymer Elastomeric Biomaterials with Hyaluronic Acid via a "Grafting to" Strategy[J]. *Colloid Surf B: Biointerfaces*, 2013, **112**: 146-154.
- [4] Zhang Q, Zhang S, Dai L, *et al.* Novel Zwitterionic Poly(arylene ether sulfone)s as Antifouling Membrane Material[J]. *J Membr Sci*, 2010, **349**(1/2): 217-224.
- [5] Yu H, Kang Y, Liu Y, *et al.* Grafting Polyzwitterions onto Polyamide by Click Chemistry and Nucleophilic Substitution on Nitrogen: A Novel Approach to Enhance Membrane Fouling Resistance[J]. *J Membr Sci*, 2014, **449**(1): 50-57.
- [6] Yue W, Li H, Xiang T, *et al.* Grafting of Zwitterion from Polysulfone Membrane via Surface-Initiated ATRP with Enhanced Antifouling Property and Biocompatibility[J]. *J Membr Sci*, 2013, **446**(11): 79-91.
- [7] Zhu J, Su Y, Zhao X, *et al.* Improved Antifouling Properties of Poly(vinyl chloride) Ultrafiltration Membranes via Surface Zwitterionization[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(36): 14046-14055.
- [8] Yuan S, Zhao J, Luan S, *et al.* Nuclease-Functionalized Poly(styrene-*b*-isobutylene-*b*-styrene) Surface with Anti-Infection and Tissue Integration Bifunctions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(20): 18078-18086.
- [9] Meng H, Cheng Q, Li C. Polyacrylonitrile-Based Zwitterionic Ultrafiltration Membrane with Improved Anti-Protein-Fouling Capacity[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, **303**(5): 399-405.
- [10] Alves P, Ferreira P, Kaiser J, *et al.* Surface Grafting of Carboxylic Groups onto Thermoplastic Polyurethanes to Reduce Cell Adhesion[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **283**(20): 744-750.
- [11] Cai T, Li X, Wan C, *et al.* Zwitterionic Polymers Grafted Poly(ether sulfone) Hollow Fiber Membranes and Their Antifouling Behaviors for Osmotic Power Generation[J]. *J Membr Sci*, 2016, **497**: 142-152.
- [12] Wang Z, Chen T, Xu J. Novel Polyaryletherketones Containing Various Pendant Groups. I. Synthesis and Characterization[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, **63**(9): 1127-1135.

- [13] Wang Z, Chen T, Xu J. Novel Poly(aryl ether ketone)s Containing Various Pendant Groups. II. Gas-Transport Properties [J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, **64**(9):1725-1732.
- [14] Liu Y, Su Y, Zhao X, *et al.* Improved Antifouling Properties of Polyethersulfone Membrane by Blending the Amphiphilic Surface Modifier with Crosslinked Hydrophobic Segments[J]. *J Membr Sci*, 2015, **486**:195-206.

Antifouling Properties of Poly(aryl ether ketone) Ultrafiltration Membranes by Surface-Grafting Amino Acids

HOU Shuhua^{a*}, ZHENG Jifu^b, DONG Xue^b

(^aBohai University, Jinzhou, Liaoning 121013, China;

^bChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China)

Abstract Separation membrane is widely used in various separation processes such as in wastewater treatment, medicine, food and dairy processing, and chemical engineering. However, membranes are easily to be fouled by proteins and microbes, which decrease the membrane performance and lifetime. As a result, separation membranes can be expensive which inhibit it's wide use. In this study, cardo poly(aryl ether ketone) containing carboxyl (PEK-COOH) was used to fabricate ultrafiltration membrane. Lysine (Lys), arginine(Arg) and histidine(His) were introduced to the PEK-COOH membrane surface *via* 1-ethyl-3-(3'-dimethylaminopropyl)carbodiimide(EDC)/*N*-hydroxysuccinimide(NHS) method. The results show that the pure water flux increases compared with PEK-COOH membrane. Also, the amino acid modified membranes are resistant to protein adsorption. Furthermore, the flux recovery ratio of His-modified membrane is 80% after three cycles during the bovine serum albumin(BSA) solution filtration process, indicating a high antifouling property.

Keywords ultrafiltration membrane; surface-grafting; antifouling