

静电纺精密过滤用聚醚砜/聚乙烯醇 纳米纤维膜的制备:交联体系的影响研究

任 杰^{1,2} 汪 滨^{1,2} 王娇娜^{1,2} 李秀艳¹ 李从举^{1,2*}

(1.北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029;

2.北京市服装材料研究开发与评价重点实验室,北京 100029)

摘 要 为了有效滤除输液剂中的不溶性微粒,采用静电纺丝技术制备聚醚砜(PES)/聚乙烯醇(PVA)纳米纤维基膜,然后选用戊二醛-水-乙醇、戊二醛-水-丙酮和戊二醛-水-丙三醇三种体系对基膜进行交联处理,制备了 PES/PVA 微孔滤膜。利用扫描电镜观察微孔膜的表现形貌,利用接触角测试仪测试微孔膜的亲水性能,利用靛蓝颗粒模拟药液中的不溶性微粒,测试 PES/PVA 微孔膜的过滤效果,探究了溶剂体系和配比对微孔膜表现形貌、亲水性和过滤性能的影响。结果表明:交联体系为戊二醛-水-乙醇时,水和乙醇的体积比为 70:30 时,PES/PVA 微孔膜的过滤效果最佳,通量为 $31.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率为 63.02%,可用于临床上药液的精密过滤。

关键词 聚醚砜,聚乙烯醇,静电纺丝,精密过滤

Preparation of electrospun PES/PVA nanofiber membrane for precision filtration: influence of solvent ratio of crosslinking agent

Ren Jie^{1,2} Wang Bin^{1,2} Wang Jiaona^{1,2} Li Xiuyan¹ Li Congju^{1,2}

(1.College of Material Science and Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,

Beijing 100029;2.Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,

Beijing 100029)

Abstract In order to effectively filter the insoluble particles in the infusion solution,the PES/PVA nanofibrous basilemma was prepared by electrospinning technology and crosslinked by glutaraldehyde which was dissolved in water-alcohol or water-acetone or water-propanetriol.The surface morphology of microporous membrane was observed by scanning electron microscope.The hydrophilicity of menbrane was test with contact angle machine.The filtration effect of membrane was tested under atmospheric pressure as indigo particle imitated insoluble particles in the liquid.The characterization and performance test of cross-linked membranes were carried out to study the effect of solvent system and ratio on the morphology,hydrophilicity and filtration properties of membrane.It turned out that the best solvent ratio of crosslinking agent was water and ethanol (70/30).The flux and rejection rate of hydrophilic fiber membrane were $31.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and 63.02% respectively.The membrane can be used for infusion terminal medical filter.

Key words polyether sulfone(PES),polyvinyl alcohol (PVA),electrospin,precise filtration

静脉输液是一种高效的临床治疗手段,药物、血液和电解质等患者所需物质可经输液进入静脉,直接参与体循环,从而达到较快的治疗效果^[1]。但是,人体最细的毛细血管直径仅为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$,输液剂中

的不溶性微粒直径一般为 $0 \sim 15 \mu\text{m}$ ^[2]。这些不溶性微粒不能通过代谢排出体外,滞留患者体内会阻塞血管,导致各种输液并发症^[3-6]。减轻输液并发症的最有效方法是使用带有药液滤膜的精密输液器。

基金项目:国家自然科学基金(2127400 和 51503005);北京市科技北京百名领军人才工程(LJ201614);北京市百千万人才工程(110403000402);北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目-北京市长城学者培育计划(CIT&TCD20150306);北京市属高校创新能力提升计划(TJSHG201310012021);北京服装学院创新团队与优秀人才培养计划(2014AL-68);北京市服装材料研究开发与评价重点实验室开放课题(2015ZK-02);北京服装学院校内重点项目(2016A-03)

作者简介:任杰(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米纤维滤膜材料的应用。

联系人:李从举(1972-),博士研究生导师,教授,主要研究方向为纳米技术与纤维材料。

目前,市场上销售的医用终端药液滤膜多采用相转化法、核径迹蚀刻法和拉伸法制得。相转化制膜的原理是高聚物溶液中溶剂和溶质发生相分离,溶质固化成膜,制膜过程简单易操作,但成膜机制复杂,结构调控的难度较大^[7-8];核径迹蚀刻法主要是通过重离子轰击和化学蚀刻等步骤处理绝缘薄膜从而制得核孔膜,核孔膜具有单一性孔径、过滤精度高的优点,但是具有放射性,偶发连孔现象^[9-10];拉伸法主要是通过熔融挤出、退火、拉伸、热定型等操作制备滤膜,滤膜呈带节点的纤维网状结构,孔道贯通,但只适用于分子量居中、长链数量适中的高聚物^[11-12]。因此,迫切需要开发一种新型的医用精密输液器滤膜。

静电纺丝是一种公认的高效的制备亚微米级或纳米级纤维膜的技术,主要是通过给聚合物熔体或溶液施加电场,液滴拉伸分散,形成纤维^[13]。静电纺丝制备得到的纤维膜均一性高,孔道贯通,已广泛应用于过滤、光电、生物和医用等领域^[12-14]。

聚醚砜(PES)是一种综合性能优异的热塑性高聚物,具有良好的化学稳定性、机械强度和药物相容性,成膜性好,可整体进行高温灭菌处理,不发生蠕变老化,因此适合作为精密医用输液器滤膜的原料,但纯 PES 纳米纤维膜的亲水性较差^[15-16]。而聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性的聚合物,无毒,具有良好的生物相容性和力学性能,成纤性、成膜性好,通过化学、物理和辐射等方法对 PVA 内的羟基进行交联处理,用于提高 PES 滤膜的亲水性^[17-18]。

本研究采用静电纺丝制备 PES/PVA 纳米纤维基膜,选用戊二醛-水-乙醇、戊二醛-水-丙酮和戊二醛-水-丙三醇三种体系对 PES/PVA 基膜进行交联处理,制备了 PES/PVA 微孔滤膜,探究了交联剂溶剂配比对 PES/PVA 微孔膜表观形貌、亲水性和过滤性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚醚砜(PES),北京凯瑞捷成新材料科技有限公司;聚乙烯醇(PVA,聚合度为 1750 ± 50),北京益利精细化学品有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯),国药集团化学试剂有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、丙三醇,均为分析纯,北京市通广精细化工公司;戊二醛 50%(GA,分析纯),天津市福晨化学试剂厂;丙酮、硝酸,均为分析纯,北京化工厂;靛蓝,苗家姐妹手工坊;去离子水,

自制;pH 广泛试纸,杭州特种纸业有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360LV 型),日本电子公司;高压静电纺丝机(TL-Pro 型),深圳市通力微纳科技有限公司;微量精细电子天平(3AL204 型),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;磁力搅拌器(HJ-1 型),江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;袋式冲洗器(LR/CXQ-II 型),成都兰润生物科技有限公司;针式过滤器($\phi 25$ 型),上海市新亚净化器件厂;接触角测试仪(TBU 90E 型),德国 Data-physics 公司;紫外-可见分光光度计(TU-1901 型),北京普析通用仪器有限公司;研究级正置显微镜(Olympus BX51 型),日本 Olympus 公司;激光粒度测试仪(2000 型),英国马尔文仪器有限公司。

1.2 静电纺丝制备 PES/PVA 纳米纤维膜

配制 28%(wt,质量分数,下同)的 PES 纺丝液和 11% PVA 纺丝液。将 PES 纺丝液、PVA 纺丝液分别转移到不同的注射器中,连接泵前管和针头,注射器固定在推进泵中,设置 PES 纺丝液、PVA 纺丝液的推进速度均为 0.5 mL/h。针头连接正电,电压设为 $+(20 \pm 0.5)$ kV;在滚筒上粘贴无纺布,作为接收基材,滚筒连接负电,电压设为 -0.25 kV。设置滚筒转速为 60 r/min,接收距离为 5 cm,纺丝温度为 45℃。PES、PVA 混合纺丝 3 h,然后双针静电纺 PVA 纤维 2 h,制备得到 PES/PVA 基膜。

1.3 PES/PVA 纳米纤维基膜的交联处理

乙醇或丙三醇或丙酮与水分别以 10/90、30/70、50/50、70/30、90/10 的体积比混和,分别滴加 10%(体积比,下同)戊二醛,搅拌均匀,滴加浓硝酸调节溶液 pH=5,得到戊二醛交联剂。将静电纺 PES/PVA 基膜浸没在该溶液中,室温下交联处理 12 h,取出微孔膜,用去离子水多次冲洗,直至膜表面为中性,晾干,即可得到交联的 PES/PVA 微孔膜。然后将干燥的 PES/PVA 微孔膜浸没在去离子水中 24 h,取出晾干,进行其他测试。

1.4 表征与测试

(1)电镜:利用 SEM 观察膜的表观形貌。利用 Smile View 软件在 SEM 图中随机量取 50 根纤维的直径,统计并分析数据。

(2)亲水性能测试:通过 SNS 注射针(SNS)在膜表面滴加 1 滴体积为 1 μ L 的去离子水,间隔 5 s 后,拍照,进行静态水接触角测量,每个样品上随机选取 3 个测试点。

(3)靛蓝粒度测试:将适量靛蓝粉末溶于去离子水,超声震荡 20 min,配制得到待测液。利用粒度测

试仪对溶液进行测试,测得靛蓝的粒度分布。

(4)过滤性能测试:配制浓度为 5×10^{-6} 的靛蓝溶液,超声震荡 20min,作为过滤原液。用软管连接袋式冲洗器和针式过滤器,组装过滤设备。在储液袋中灌入一定体积的原液。将滤膜剪成直径为 25mm 的圆片,在去离子水中浸泡润湿,安装到针式过滤器中。储液袋中靛蓝溶液液面和滤膜的高度差保持为 1m,打开流量调节阀,记录过滤 100mL 溶液所需的时间,通过式(1)计算通量:

$$J_v = \frac{V \times 36}{\pi \times T} \quad (1)$$

式中, J_v 为通量, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为过滤的滤液体积, mL; T 为过滤所需时间, s。

利用紫外可见吸光度计测试过滤前后滤液中靛蓝的吸光度,通过式(2)计算截留率:

$$R = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 为截留率, %; A_0 为过滤前原液的吸光度; A 为过滤后滤液的吸光度。

通过研究级正置显微镜观察 PES 纤维滤膜表面过滤前后的变化。

2 结果与讨论

2.1 靛蓝的粒度分析

靛蓝溶液的粒度分布测试结果如图 1 所示。由图可知,表面积平均粒径 $D[3, 2] = 1.930 \mu\text{m}$, 体积平均粒径 $D[4, 3] = 2.915 \mu\text{m}$, 粒度分布宽度为 $[d(0.9) - d(0.1)] / d(0.5) = (5.578 - 2.515) / 2.424 = 1.897$ 。靛蓝颗粒的粒径均匀度较好,且靛蓝为蓝色颗粒,便于观察过滤效果。因此,在过滤测试中可用靛蓝模拟输液剂中的不溶微粒。粒径大于 $2 \mu\text{m}$ 的颗粒占靛蓝总量的 61.10%。

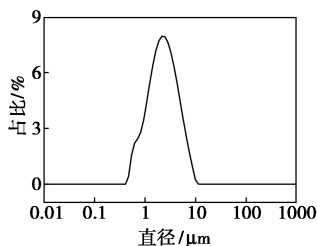


图 1 靛蓝的粒度分布图

2.2 交联体系的影响

3 种交联体系对 PES/PVA 微孔膜性能的影响和作用机理大致相同,因此以戊二醛-水-乙醇体系为例进行分析。

2.2.1 表观形貌分析

当以水和乙醇混合溶液作为溶剂时,交联处理后的微孔膜表观形貌如图 2 所示。由图可知,水和乙醇的体积比不同,交联处理后的 PES/PVA 微孔膜的表观形貌明显不同。当水和乙醇比例为 10/90 和 30/70 时,PVA 纤维溶解程度较小,仅在纤维交叠处形成“连结点”[图 2(a)—(b)]。当混合溶剂中水和乙醇体积比为 50/50 时,良溶剂和不良溶剂配比达到最佳,PVA 的溶解程度适中,微孔膜表面形成分布较均匀的带有孔洞的薄膜[图 2(c)]。随着水含量的继续增加,交联过程中 PVA 纤维的溶解量逐渐增加,薄膜覆盖面积减小,分布稀疏[图 2(d)—(e)]。

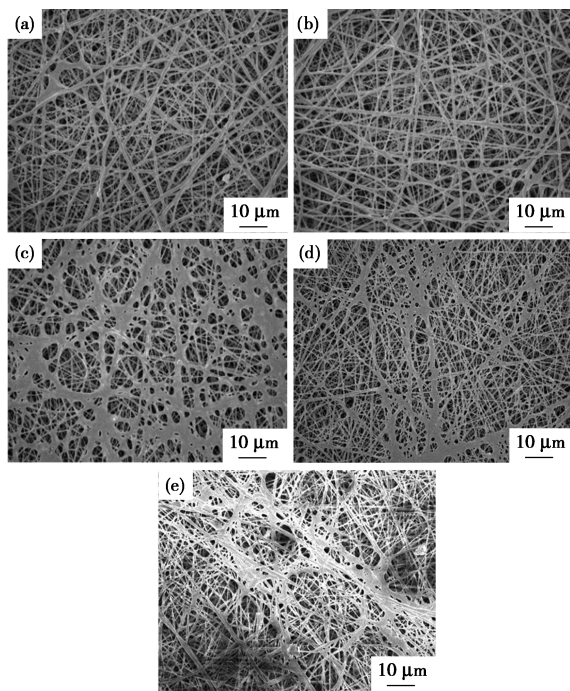


图 2 交联剂中水和乙醇体积比对微孔膜表观形貌的影响

[水和乙醇体积比分别为:(a)10/90;(b)30/70;(c)50/50;(d)70/30;(e)90/10]

2.2.2 亲水性分析

图 3 为不同体积比水和乙醇处理后的 PES/PVA 微孔膜的水接触角变化情况。由图可知,随着交联剂溶剂中水含量的增大,水接触角的总体趋势为逐渐减小,说明微孔膜的亲水性逐渐提高。这是因为戊二醛和 PVA 发生缩醛反应,副产物为水,水含量的增大会抑制反应的发生,PVA 的交联程度降低,交联处理后的微孔膜亲水性增强,水接触角减小。当溶剂中水含量为 30%时,受微孔膜不均匀性的影响,微孔膜的水接触角略大于溶剂配比为 30/

70 的膜,但此时水接触角仍小于 60° ,膜为亲水性。

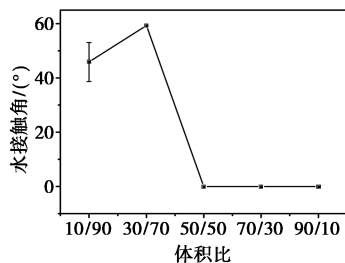


图3 交联剂中水和乙醇体积比对微孔膜水接触角的影响

2.2.3 过滤性能分析

图4显示了不同体积比的水和乙醇作为溶剂交联处理后的 PES/PVA 微孔膜的通量和截留率。

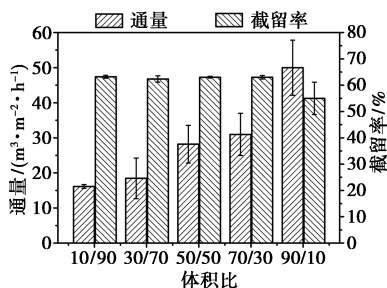


图4 交联剂中水和乙醇的配比对微孔膜过滤性能的影响

由图可知,微孔膜的通量随着交联剂中水含量的增加而增大。这是因为随着交联剂中水含量的增加,微孔膜表面的 PVA 交联度减小,亲水性提高,通量增大。

截留率主要受 PVA 纤维溶解程度的影响。水和乙醇体积比为 10/90 到 70/30 时,微孔膜对靛蓝颗粒的截留率均达到了 63% 以上,且标准偏差均较小;当水和乙醇的体积比为 90/10 时,截留率下降,且 3 组测量结果的偏差较大。这是因为在交联过程中,静电纺 PES/PVA 基膜中的 PVA 溶于水,当溶剂中水和乙醇体积比为 90/10 时,溶解程度达到了最大,微孔膜厚度减小,且微孔膜均匀度下降,影响了微孔膜的过滤效果。

当以水和乙醇的混合溶剂作为交联剂溶剂时,最佳体积比为 70/30。此时,微孔膜的通量为 $31.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率为 63.02%。微孔膜是通过筛分作用截留杂质的,通常首先截留大颗粒,而靛蓝中粒径大于 $2 \mu\text{m}$ 的颗粒有 61.10%。因此,理论上 PES/PVA 微孔膜可 100% 截留大于 $2 \mu\text{m}$ 的不溶性微粒。

图5为显微镜下交联制备得到的微孔膜过滤后

的表观形貌。由图可知,PES/PVA 微孔膜表面均分布着大量的蓝色颗粒物,说明微孔膜成功地将靛蓝颗粒截留在膜表面。由图5还可看出,当水和乙醇体积比为 90/10 时,纤维表面有部分粗纤维裸露,应该是 PES 纤维,且微孔膜均匀性较差,这也验证了此时通量增加和截留率下降是由于 PVA 纤维溶解量增加而引起的[图5(e)]。

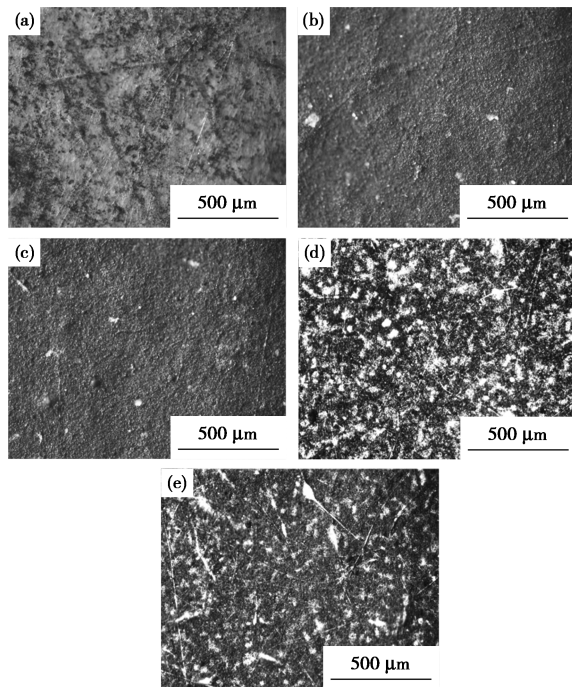


图5 交联剂水和乙醇的配比对过滤后的微孔膜表观形貌的影响
[水和乙醇体积比分别为:(a)10/90;(b)30/70;(c)50/50;(d)70/30;(e)90/10]

2.2.4 其他两种体系分析

本实验还考察了以戊二醛为交联剂,水/丙酮和水/丙三醇两种体系对微孔膜性能的影响。实验发现水和丙酮的最佳体积比为 90/10,此时,通量为 $32.3 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率为 60.36%;水和丙三醇的最佳体积比为 90/10,此时,微孔膜通量为 $51.3 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,微孔膜的截留率为 57.31%。比较发现,最佳的交联体系为戊二醛-水-乙醇。

3 结论

利用静电纺丝技术结合交联处理制备 PES/PVA 微孔膜,以戊二醛为交联剂,交联剂溶剂共选用了水-乙醇、水-丙酮和水-丙三醇 3 种混合溶液,探究交联剂溶剂配比对微孔膜表观形貌、亲水性和过滤性能的影响。结果发现,3 种交联体系对微孔膜性能的影响及作用机制大致相同。

混合溶液作为交联剂溶剂对微孔膜性能的影响如下:(1)交联剂溶剂体积比通过影响 PVA 的溶解量,导致 PES/PVA 微孔膜的表现形貌明显不同;(2)随着交联剂中水含量的增大,水接触角的总体趋势为逐渐减小,因交联均匀度的影响,趋势出现波动;(3)随着交联剂中水含量的增大,微孔膜的通量增大,截留率减小,因交联均匀度的影响,趋势出现波动。

最佳的交联体系为戊二醛-水-乙醇,水和乙醇的最佳体积比为 70/30,此时,微孔膜通量为 $31.0\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,截留率为 63.02%。该条件下制备的 PES/PVA 微孔膜可用于组装一次性精密型输液器,滤除 $2\mu\text{m}$ 以上的不溶性微粒。

参考文献

- [1] 王晨,薛玲,林华,等.一次性使用输液器的药液过滤器、滤膜过滤性能的研究[J].首都医药,2011(20):4.
- [2] 张峻梓,王海涛,田庆丰.一次性使用输液器用药液过滤器滤膜滤除率研究[J].中国医疗器械信息,2009,15(6):34-35.
- [3] 秦锁娣.静脉输液微粒的来源、危害及防范措施[J].哈尔滨医药,2011,31(5):380-381.
- [4] Khandoga A, Stampfl A, Takenaka S, et al. Ultrafine particles exert prothrombotic but not inflammatory effects on the hepatic microcirculation in healthy mice in vivo[J]. Circulation, 2004, 109(10):1320-1325.
- [5] 孙锦珠.输液微粒污染来源、危害及预防措施[J].中外医学研究,2011,29(9):149-150.
- [6] Puntis J W, Wilkins K M, Ball P A, et al. Hazards of parenteral treatment: do particles count? [J]. Archives of Disease in Childhood, 1992, 67(12):1475-1477.
- [7] Marinaccio P J, Knight R A. Process for producing micro-

porous films and products; US, 3876738[P]. 1975-04-08.

- [8] Reuvers A J, Smolders C A. Formation of membranes by means of immersion precipitation; part II. the mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water[J]. Journal of Membrane Science, 1987, 34(1):67-86.
- [9] 郭士伦.核孔膜的特性和应用[J].物理,1988,17(5):285-289.
- [10] Husaini S N, Zaidi J H, Malik F, et al. Application of nuclear track membrane for the reduction of pollutants in the industrial effluent[J]. Radiation Measurements, 2008, 43(1):S607-S611.
- [11] 刘霞,丁治天,刘正英,等.辊温辊温对高密度聚乙烯拉伸微孔膜及其片晶结构的影响[J].高分子学报,2011(11):1278-1283.
- [12] 田普锋,寇开昌,丁美平,等.聚四氟乙烯拉伸微孔膜的制备[J].化工新型材料,2005,33(12):81-83.
- [13] 李岩,黄争鸣.聚合物的静电纺丝[J].高分子通报,2006(5):12-19.
- [14] 王娇娜,尹泽芳,李从举.静电纺丝复合反渗透膜的改性制备与脱盐性能[J].高等学校化学学报,2016,37(2):396-402.
- [15] Xu Z L, Qusay F A. Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 233(1):101-111.
- [16] 程魏.亲水改性聚醚砜纳滤膜及抗污染性能研究[C].天津:天津大学,2010.
- [17] Koski A, Yim K, Shivkumar S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning[J]. Materials Letters, 2004, 58(3):493-497.
- [18] Wang X, Yucel T, Lu Q, et al. Silk nanospheres and microspheres from silk/pva blend films for drug delivery[J]. Biomaterials, 2010, 31(6):1025-1035.

收稿日期:2016-11-14

(上接第 93 页)

气孔直径增大,在石墨烯用量为 1%, SiO_2 用量为 30%条件下,10mg $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /石墨烯复合光催化剂在 80min 内对 MB 溶液(10mg/L,40mL)的光催化降解率达到 99.2%。

参考文献

- [1] Hussain M, Ceccarelli R, Marchisio D L, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO_2 nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(1):45-51.
- [2] 崔星,石建稳,陈少华. TiO_2 光催化降解气态污染的影响因素研究进展[J].化工进展,2013,32(10):2377-2385.
- [3] 杨广志,王筠,李运林,等. TiO_2 纳米功能材料的制备及其应用研究[J].化工新型材料,2015,43(11):218-220.
- [4] Du J, Lai X Y, Yang N L, et al. Hierarchically ordered macro-

mesoporous TiO_2 -graphene composite films: Improved mass transfer, reduced charge recombination, and their enhanced photocatalytic activities [J]. ACS Nano, 2011, 5(1):590-596.

- [5] 王昭,毛峰,黄祥平,等. TiO_2 /石墨烯复合材料的制备及其光催化性能[J].材料科学与工程学报,2011,29(2):267-273.
- [6] 王侃,陈英旭,叶芬霞. SiO_2 负载的 TiO_2 光催化剂可见光催化降解染料污染物[J].催化学报,2004,25(12):931-936.
- [7] Cetinkaya T, Neuwirthová L, Kutlákova K M, et al. Synthesis of nanostructured $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ as an effective photocatalyst for degradation of acid orange[J]. Applied Surface Science, 2013, 279(15):384-390.
- [8] 刘红,王小华,王翠,等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合光催化剂制备工艺参数优化及其表征[J].武汉科技大学学报,2012,35(4):276-280.

收稿日期:2016-10-27

修稿日期:2017-11-22