

·研究简报·

表面“原位”聚离子复合修饰的乙烯-乙烯醇共聚物膜的结构*

张军 孙梅 马小津

(天津市合成材料工业研究所 天津 300220)

李福绵

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 乙烯-乙烯醇共聚物, 聚离子复合物, 膜表面“原位”聚离子复合化

聚离子复合物(Polyionic complexes, PICs)是由聚正离子和聚负离子所构成的高度亲水的合成材料,可以通过不同聚离子的组合使其带有“净”电荷.因此,它具有优良的血液相容性.PIC透析膜对小分子电解质和低分子物质有很高的透过性^[1],然而,在高含水状态下PIC离子键的水合使其强度明显降低,并且由于其只溶于一定组成的三组份屏蔽溶剂(Shielding solvent),因此,给加工制膜带来诸多不便.乙烯-乙烯醇共聚物(Ethylene-vinyl alcohol copolymer, EVAL)表现出一定的亲水性,并且高分子链中含疏水性链段,有一定的机械强度,是一种性能很好的成膜材料,由EVAL制成的膜已应用于血液过滤等领域^[2].利用EVAL分子中羟基的反应性,可引入磺酸基、磷酸基等负电子基团或季胺基等正离子基团,从而衍生出各种EVAL型聚离子和相应的EVAL型聚离子复合物^[3].若在EVAL膜表面上引入离子基团,使EVAL膜表面离子化,再以相应的抗衡聚离子,经“原位”聚离子复合,则可以制成具有表面PIC层的EVAL型复合膜^[4],从而简化了一般聚离子复合物的成膜工艺.这一般只在膜表面的修饰手段,可赋予膜以某些性能,如改进血液相容性等.本文在原有工作的基础上,详细地研究了EVAL共聚物“原位”形成的聚离子复合物膜的结构和组成.

1 EVAL聚负离子溶液与表面正离子化EVAL膜的制备

乙烯-乙烯醇共聚物分子中拥有可供化学修

饰的羟基,经醚化、酯化和缩醛化反应,可以合成出取代度(或电荷密度)和电荷性质不同的聚离子,从而可衍生出相应的EVAL型聚离子复合物.

EVAL聚负离子溶液是分别将EVAL和磺酸丙内酯或磷酸反应后在EVAL分子中导入磺酸基和磷酸基制备的^[3,4].本文进一步研究了这两个反应中,反应物投料比与产物中羟基取代度的关系,结果见图1.可以看到,随着磺酸丙内酯投料比的增加,EVAL分子中被3-磺酸丙基醚取

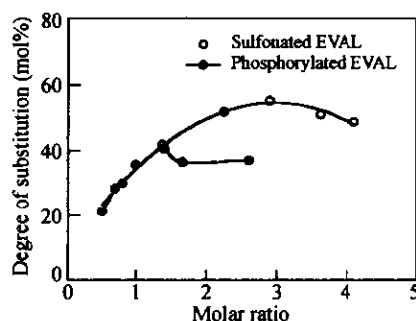


Fig. 1 The relationship of substitution degree of EVAL with molar ratio of phosphoric or propane sulfone

代的羟基量增加,即磺酸丙基醚取代度(DS)增加.适当过量的磺酸丙内酯可以改善EVAL在反应体系中的溶解性能^[5],有利于与磺酸丙内酯的反应,提高了3-磺酸丙基醚的取代度.但是,当磺酸丙内酯与EVAL分子中羟基的比值超过2.9时,3-磺酸丙基醚取代度呈降低趋势.磷酸酯基取代反应的结果与此类似.

表面正离子化 EVAL 膜是将预先制备的 EVAL 膜先与对二甲氨基苯甲醛反应,然后再与碘甲烷反应制备的^[4]. 第一步反应的最高取代度可达 44.6mol%, 第二步季胺化率为 85.9mol%. 如果使用过量的碘甲烷,经过更长时间的反应,季胺化率可接近 100%^[3].

2 EVAL 聚负离子溶液与表面正离子化 EVAL 膜的“原位”聚离子复合

对于强酸、强碱型聚离子复合物的化学组成、结构及其应用已有系统的研究,即使是任意的混合比,所生成的复合物仍由等摩尔的聚负离子与聚正离子组成^[6]. 本文研究了 EVAL 衍生的磺酸型、磷酸型聚负离子溶液与表面正离子化 EVAL 膜的“原位”聚离子复合反应,其结果见图 2. 可以看到,与溶液中的复合不同,磺酸型和磷酸型聚负离子的用量必须远远超过季胺化 EVAL 膜正离子基团含量,复合反应才能达到完全. 这可能是由于膜表面聚离子被固定难以和抗衡离子接触的缘故.

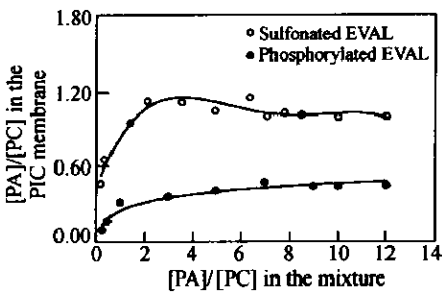


Fig.2 The composition of PIC membrane between cationically modified EVAL membrane and sulfonated or phosphorylated EVAL with respect to component amount

3 PIC 表层膜表面的化学组成

具有亲水性和疏水性链段的 EVAL 膜表面特性与其本体性质由于形成不对称膜本已就有很大不同^[7],再经表面原聚离子复合修饰,引入聚离子复合物组分后,EVAL 膜表层的组成更会发生很大变化.我们用元素分析和 X 射线光电子能谱方法测定了两类聚离子复合物膜的组成.前者可测出整体膜的聚负离子与聚正离子的组成,后者可得到膜表面聚负离子对聚正离子的组成比例,其结果 分别总结于表 1 中和图 3 及图 4 中.从下式可定义膜表面聚离子复合系数,以表示聚

离子复合反应平衡的程度.
即 $\frac{[PA]/[PC]_{(表面)}}{[PA]/[PC]_{(整体)}}$ = 表面聚离子复合系数,
式中 PA 表示聚负离子,PC 表示聚正离子.

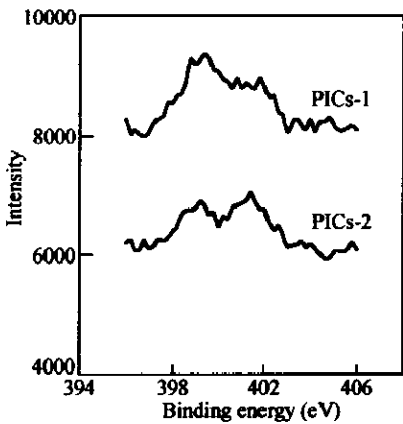


Fig. 3 The N ESCA spectra of the PIC membrane from cationically modified EVAL membrane and sulfonated EVAL solution

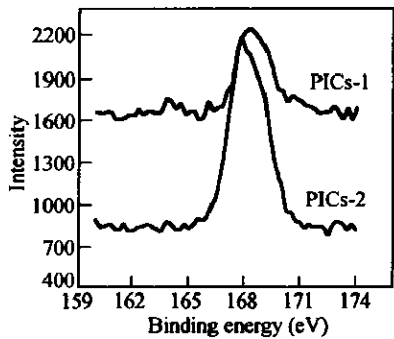


Fig. 4 The S ESCA spectra of the PIC membrane from cationically modified EVAL membrane and sulfonated EVAL solution

表 1 列出不同条件下形成的 PIC 膜表面和膜整体负离子基团对正离子基团的比例及膜的表面

Table 1 The molar ratio of polyanion to polycation on the surface or in the bulk of the membrane and the polyionic complexation factor

Sample	PICs-1	PICs-2	PICp-1	PICp-2
[PA]/[PC](surface)	30.56	79.78	55.96	102.50
[PA]/[PC](bulk)	39.98	77.74	67.20	108.50
Polyionic complexation factor	76.44	102.62	83.27	94.47

PICs: The PIC layer from cationically modified EVAL membrane and sulfonate EVAL

PICp: The PIC layer from cationically modified EVAL membrane and phosphoryled EVAL

聚离子复合系数. 结果表明,“原位”聚离子复合反应程度为 30~100%,膜表面为电中性或正电性. 而且,由于膜表面组成接近膜整体组成,证明正离子化 EVAL 膜与磺酸型或磷酸型聚负离子的原地聚离子复合反应主要发生在膜表面.

4 EVAL 膜和 PIC 表层膜的断面结构

具有不对称结构的聚合物膜可采用 Loeb-Sourirajan 法,即相转移法制备^[8]. EVAL 膜也是

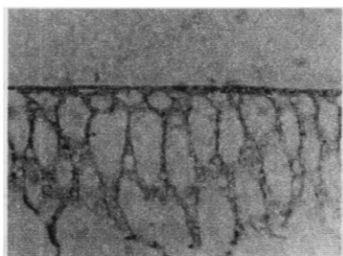


Fig. 5 Microphotograph of the cross-section of EVAL membrane

利用该法成膜的^[9]. 图 5 是 EVAL 膜的断面结构照片. 可以看到, EVAL 膜为不对称膜,由致密的

表皮层 (Skin layer) 和多孔的支撑层,即指状孔

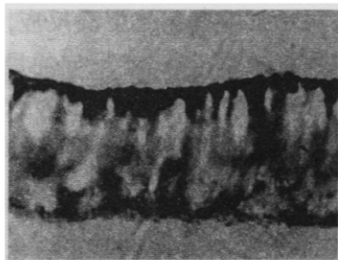


Fig. 6 Microphotograph of the cross-section of EVAL membrane with PIC layer

(Finger-like)组成. 这种不对称结构膜应具有一定的选择透过性和较高的通量,经“原位”聚离子复合修饰的 EVAL 膜表面的化学组成发生了很大变化,却保持了原有本体膜结构的不对称性,既由致密的表皮层和指状孔层组成(图 6). 另外,可以看到,经原地复合修饰后,膜表皮层致密度增加,表明膜原地复合是可以避免使用屏蔽溶剂而赋膜以新的功能的一个新的有效方法.

REFERENCES

- 1 Micheals A S. Ind Eng Chem, 1965, 57:32~40
- 2 Inukai T. Sen'I Gakkaishi, 1993, 49:210~215
- 3 Ding Hong(丁虹), Li Fumian(李福绵). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (6):641~645
- 4 Zhang Jun(张军), Wang Dali(王大力), Liu Xinsan(刘新三). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (3):379~383
- 5 Rempp P. Pure & Appl Chem, 1976, 46:9~16
- 6 Micheals A S. Miekka R G. J Phys Chem, 1961, 65:1765~1773
- 7 Nakamae K, Miyata T, Matsumoto T. J Membr Sci, 1992, 75:163~170
- 8 Loeb S, Sourirajan S. Adv Chem Ser, 1963, 38:117~132
- 9 Chen L W, Young T H. J Membr Sci, 1991, 59:15~26

STRUCTURE OF SURFACE-MODIFIED ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER MEMBRANE BY *IN SITU* POLYIONIC COMPLEXATION

ZHANG Jun, SUN Mei, MA Xiaojin

(*Tianjin Synthetic Materials Research Institute, Tianjin 300220*)

LI Fumian

(*College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract An EVAL membrane with polyionic complex (PIC) as a skin layer has been prepared by *in situ* polyionic complexation between the cationically modified surface of EVAL membrane and the corresponding polyanion solutions. Two types of polyanions like sulfonated EVAL and phosphorylated EVAL, as well as quaternary ammonium modified EVAL membrane were synthesized and used for polyionic complexation. To reach the complete complexation, the amount of polyanion must be well above the cations on the surface of EVAL. The x-ray photoelectron spectroscopy and elemental analysis revealed that the complexation mainly occurred on the surface of EVAL membrane. An asymmetric membrane with more condensed skin layer and porous inner layer was obtained, which may find new applications in biological field.

Key words Ethylene-vinyl alcohol copolymer, Polyionic complexes, *In situ* polyionic complexation