

# 糖基掺杂聚酰胺纳滤膜制备及其性能研究

沈倩, 徐孙杰, 许振良\*

(化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学 化学工程研究所膜科学与工程研发中心, 上海 200237)

**摘要:**以哌嗪和糖基物质(葡萄糖、蔗糖和棉子糖)的混合溶液为水相,均苯三甲酰氯的正己烷溶液为油相,采用界面聚合法制备了糖基掺杂的聚酰胺复合纳滤膜。其中,选择了蔗糖掺杂的纳滤膜,讨论了蔗糖和哌嗪的不同比例对纳滤膜的渗透性和分离性能的影响,并对其膜的微观结构、表面润湿性、表面电荷特征进行了详细的测试与表征。蔗糖的掺杂改变了膜的表观结构,降低了膜的粗糙度和聚酰胺皮层厚度,提高了膜的表面亲水性;随着蔗糖比例的增加,纳滤膜的渗透性能也随之增加;当蔗糖质量分数达到0.8%时,膜对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的截留率仍保持在99.1%,而纯水通量则达到 $97.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,较原始TFC膜上涨了86%。

**关键词:**糖基物质; 纳滤膜; 界面聚合; 聚酰胺

**中图分类号:** TQ028.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-8924(2020)01-0117-07

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2020.01.016

纳滤(NF)技术具有高效分离一价与多价离子盐的特点,因此可广泛应用于工业废水处理、海水淡化、饮用水净化等领域<sup>[1-2]</sup>。界面聚合(IP)法是制造NF膜最有效的方法之一,但随着水量的紧缺和越来越严格的水质标准,现如今,如何进一步提升传统的IP膜(Thin film composite, TFC)的性能已然成为研究的热点<sup>[3-5]</sup>。为了改善NF膜的渗透性和分离性能,已有大量的添加剂被引入到聚酰胺层中,如功能化多壁碳纳米管(MWCNT)<sup>[6]</sup>、氧化石墨烯(GO)<sup>[7]</sup>、金属有机骨架(MOF)<sup>[8]</sup>和共价有机骨架(COF)<sup>[9]</sup>等。这些材料的表面常带有亲水基团(如羟基、羧基等),可对膜结构提供更多的水通道,从而使膜拥有更好的性能。糖类具有丰富的亲水基团,是天然绿色的有机物,可用于界面聚合中的水相单体,如环糊精(CD)和壳聚糖(CS)<sup>[10-11]</sup>。Xue等<sup>[12]</sup>采用 $\beta$ -CD作为水相,均苯三甲酰氯(TMC)作为有机相,通过IP法制备了NF膜,所得的TFC膜具有高的水

通量,但截盐效果不佳。Tang等<sup>[13]</sup>通过将哌嗪(PIP)添加到CS溶液中,制备的NF膜用于海水淡化,但其通量不佳。这些大分子结构的糖类由于其水溶性等原因,在NF膜的应用中受限,尽管有许多文献使用不同的糖类来改善膜的性能,但有关天然小分子糖基(葡萄糖、蔗糖和棉子糖)修饰纳滤膜尚未见报道,仅用于评价NF膜的截留性能。本文通过界面聚合法制备了含有不同糖基的NF膜,分别在PIP水溶液中加入葡萄糖、蔗糖和棉子糖,而将糖基引入聚酰胺活性层中,系统讨论了蔗糖和PIP的不同比例对纳滤膜的渗透性和分离性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

聚醚砜(PES)超滤膜,切割分子量为30 000,杭州水处理研发中心;哌嗪(PIP)、均苯三甲酰氯(TMC)、正己烷、硫酸钠、硫酸镁、氯化钠、氯化镁、

收稿日期: 2019-11-16; 修改稿收到日期: 2019-12-28

基金项目: 国家科技部支撑计划项目(2014BAB07B01、2015BAB09B01)

第一作者简介: 沈倩(1991-),女,浙江丽水人,博士研究生,主要从事纳滤膜制备及其水处理研究工作, E-mail: 445655147@qq.com. \* 通讯作者, E-mail: chemxuzl@ecust.edu.cn

引用本文: 沈倩,徐孙杰,许振良.糖基掺杂聚酰胺纳滤膜制备及其性能的研究[J].膜科学与技术,2020,40(1):117-122.

Citation: Shen Q, Xu S J, Xu Z L. Fabrication and properties of carbohydrate doped thin film composite nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2020, 40(1): 117-122.

蔗糖(S)、葡萄糖(G)、棉子糖(R),分子量 200~1 000的聚乙二醇(PEG)均为分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司.

错流过滤装置,有效过滤膜面积为 15.9 cm<sup>2</sup>,实验室自制;电导率仪(DDS-11A),上海雷磁仪器有限公司;扫描电子显微镜(NanoSEM 450),美国 FEI 仪器公司;原子力显微镜(Nanoscope IIIa Multimode),美国 Veeco 仪器公司;Zeta 电位分析仪(SurPASS),奥地利 Anton Paar (中国)有限公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, VG-Miclab II),美国赛默飞仪器公司;接触角测量仪(JC2000A),上海中晨数字技术设备有限公司.

### 1.2 糖基薄层复合纳滤膜的制备

纳滤膜由界面聚合法制得,其工艺过程如图 1 所示. TMC 质量分数为 0.15%,当 PIP 质量分数为 0.2%、0.5% 和 1%时,TFC 膜分别标记为 MP02、MP05 和 MP1. 不同糖基-葡萄糖、蔗糖和棉子糖的 NF 分别表示为 MG<sub>x</sub>、MS<sub>x</sub> 和 MR<sub>x</sub>,其中 *x* 表示糖基的浓度. 如当蔗糖添加质量分数为 0.8%时,NF 则表示为 MS8. 糖基添加量和 PIP 的总质量分数为

1%.

### 1.3 复合纳滤膜的渗透分离性能测试

在测试前,将所制备的纳滤膜用料液在 0.55 MPa和 25 ℃下预压 30 min,测定膜的纯水通量 [*P*, L/(m<sup>2</sup>·h)]和盐截留率(*R*, %),其计算公式列于式(1)和式(2).

$$P=Q/At$$

(1)

$$R=(1-C_f/C_p)\times 100\%$$

(2)

式中,*Q*为渗透过的液体体积,L;*A*为有效膜面积,m<sup>2</sup>;*t*为测试时间,h;*C<sub>f</sub>*和 *C<sub>p</sub>*分别代表溶质在原料液和透过液的浓度,mg/L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 糖基的选择

如表 1 所示,由 PIP 和 TMC 形成的常规 TFC 膜(MP1)对无机盐溶液表现出较高的截留性能,但纯水通量和盐通量都不令人满意. 当将葡萄糖、蔗糖和棉子糖掺入到 PA 活性层中后,纳滤膜的渗透性能都有了显着的提高,而对二价离子盐的截留始终保持较高水平.

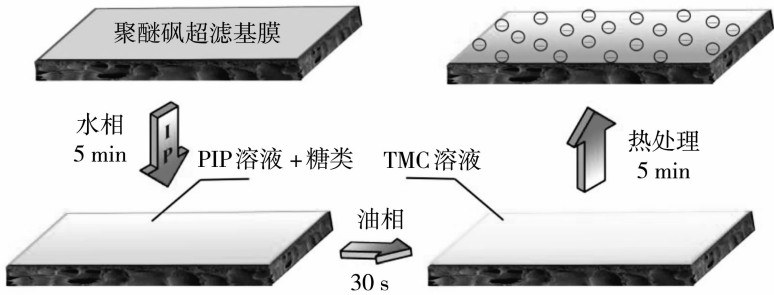


图 1 糖基掺杂的薄层复合纳滤膜制备过程

Fig. 1 Schematic illustration for the preparation of carbohydrate-doped TFN membranes

表 1 葡萄糖、蔗糖、棉子糖掺杂的纳滤膜的渗透性和分离性能

Table 1 The permeability and separation performance of G, S, R doped NF membranes

膜样品	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		MgSO <sub>4</sub>		MgCl <sub>2</sub>		NaCl		纯水通量 PWF/ (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	通量/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	截留率/%	通量/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	截留率/%	通量/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	截留率/%	通量/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	截留率/%	
MP1	18.2±0.2	99.7±0.2	22.5±0.2	96.5±0.1	23.6±0.5	92.4±0.2	24.9±0.6	17.3±1.6	28.6±1.1
MG5	23.8±0.1	99.4±0.2	27.1±0.1	97.8±0.2	28.3±0.3	78.3±0.4	32.8±0.7	13.5±2.6	37.2±1.1
MS5	24.8±0.4	99.5±0.1	27.2±0.2	98.6±0.1	29.2±0.5	77.0±0.3	33.8±1.1	10.7±2.7	37.7±1.2
MR5	21.5±0.1	97.7±0.4	27.0±0.1	96.9±0.7	27.9±0.2	77.9±0.4	32.7±1.2	15.0±3.1	36.6±0.4

从图 2(a)可见,加入 3 种糖基后膜的表面形貌发生了变化,结合表 2,其表面粗糙度大小为 MP1>MG5≈MR5>MS5;从图 2(b)膜的断面结构可知,在 PES 基膜上有一层薄层形成即 PA 活性层,其厚度见表 2;由接触角可知,MS 的浸润性也优于 MG

和 MR. 由此可见,MS 具有最平滑的表面、最薄的选择分离层以及最好的浸润性,这都有助于获得更高的水通量. 因此,蔗糖更有利于形成高性能选择层. 从而选择蔗糖掺杂的复合纳滤膜,用于进一步的研究.

表 2 糖基纳滤膜的表征数据

Table 2 The data of characterization for carbohydrate doped NF membranes

膜样品	PA 层厚度平均/nm	表面粗糙度		接触角 40 s/(°)
		$R_{ms}$	$R_a$	
MP1	120.3	$31.1\pm1.9$	$21.3\pm1.1$	$50.0\pm1.1$
MG5	118.5	$18.9\pm1.5$	$13.3\pm0.6$	$44.5\pm0.98$
MS5	116.8	$16.1\pm10.3$	$12.0\pm0.2$	$40.5\pm1.2$
MR5	119.4	$18.7\pm0.3$	$14.1\pm0.1$	$45.0\pm0.87$

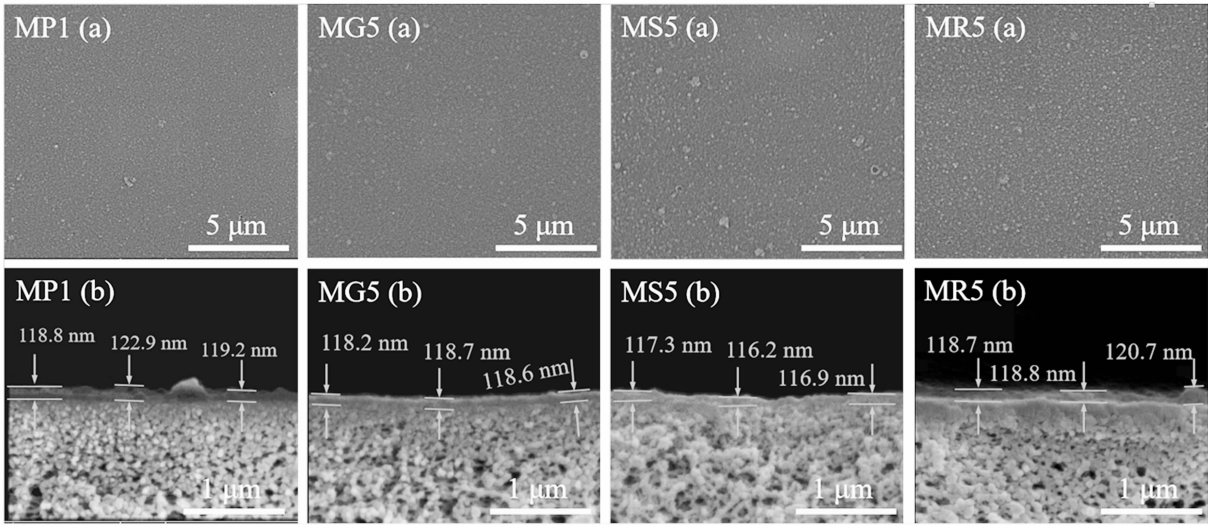


图 2 糖基纳滤膜的电镜图

Fig. 2 SEM images for carbohydrate doped NF membranes

2.2 蔗糖掺杂的薄层复合膜的调控及性能

将不同质量分数(0~0.8%)的蔗糖添加到 PIP 水溶液中,通过界面聚合成功制备了含不同浓度蔗糖的纳滤膜,并评估了蔗糖浓度对膜的性能影响.如图 3(a)所示,随着 MS 中蔗糖比例的增加,MS 的纯水通量也随之增加,MgCl<sub>2</sub> 的截留率却从 92.4%下降到 32%,而 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 截留始终保持在 98%以上.

蔗糖上的亲水基团通过氢键进入 PA 活性层,这是改进原始 TFC 膜渗透性的主要因素.当水相溶液中蔗糖的浓度越来越大时,越来越多的羟基进入到 PA 层而使得膜的渗透性能明显增强;而当水相溶液中胺单体浓度的不断降低和掺入的羟基越来越多,会使得膜表面逐渐荷越来越多的负电,从而阻碍了二价阳离子盐的截留效果<sup>[14]</sup>.

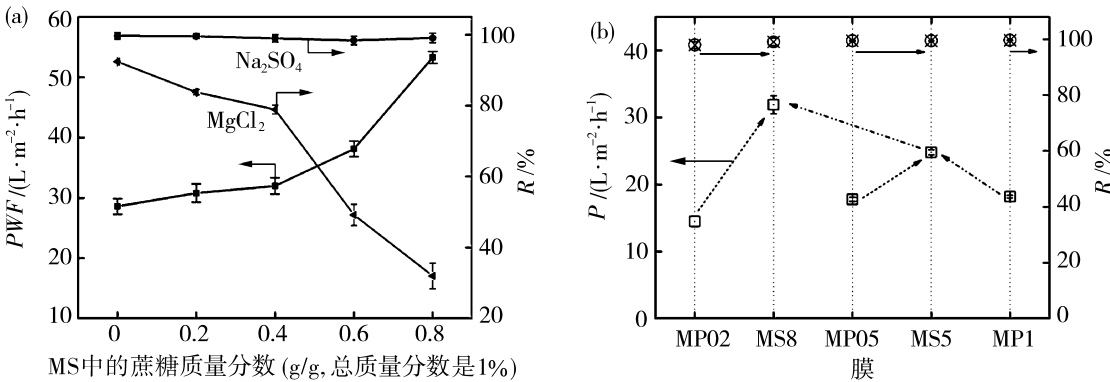


图 3 (a) 蔗糖与哌嗪的不同比例对膜的性能影响 (2 000 mg/L 盐溶液, 0.55 MPa); (b) 蔗糖掺杂的纳滤膜与相对纯哌嗪纳滤膜的性能对比 (2 000 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.55 MPa)

Fig. 3 (a) The effects of different ratios between S and PIP on membrane performance (2 000 mg/L salt solution, 0.55 MPa); (b) performance comparison between raw NF membranes and S doped NF membranes (2 000 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.55 MPa)

图 3(b)验证了关于 MS8 和 MP02, MS5 和 MP05 的性能差别。相对于 MP05 和 MS5, MS8 对 MP02 的性能提升更大一些,而  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留始终保持在较高水平。因此,高浓度的蔗糖掺杂更有利于改善膜的性能。综合考虑膜的渗透性能和截留性能,MS 的最佳比例为 MS8,其中蔗糖和 PIP 的质量分数分别为 0.8%和 0.2%。

如图 4 所示,不管是纯水通量还是盐通量,MS8 较 MP1 均有所提升,其中对 NaCl 通量提升最大为 90%,从图 5(a)接触角所示 MS8 的表面呈现超亲

水状态,这有利于 MS8 的渗透性能;在分离性能方面,MS8 对不同盐的截留率按从大到小为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ ;同时,MS8 对  $\text{MgCl}_2$  的截留下降显著,这与其表面电性有关。图 5(b)显示 MS8 的等电点为 4.08 小于 MP1 的 5.03,这表明 MS8 的表面在  $\text{pH} > 4.08$  时均呈荷负电,因此 MS8 对  $\text{Mg}^{2+}$  盐的截留率不如 MP1;而图 5(c)中 MP1 和 MS8 的孔径分布及对不同分子量 PEG 的截留显示,MS8 比 MP1 的孔径更大,这有利于 MS8 的渗透通量,同时也是引起 MS8 对各种盐截留下降的原因之一。

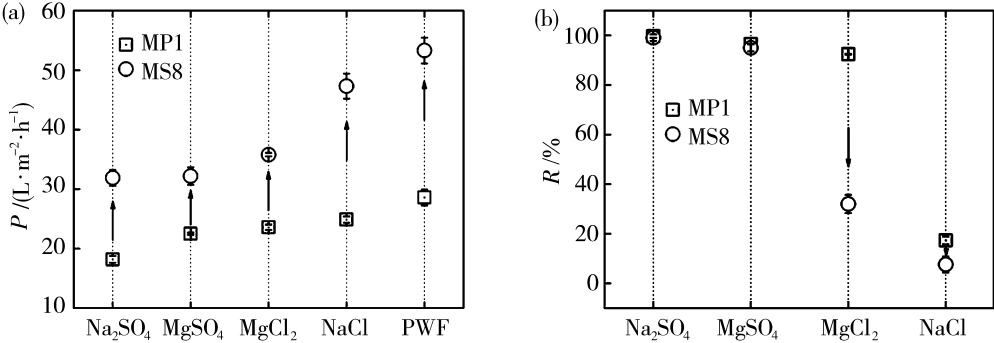


图 4 MS8 与 MP1 的渗透性能(a)和分离性能(b)对比

Fig. 4 The comparison of permeability (a) and separation performance (b) between MS8 and MP1

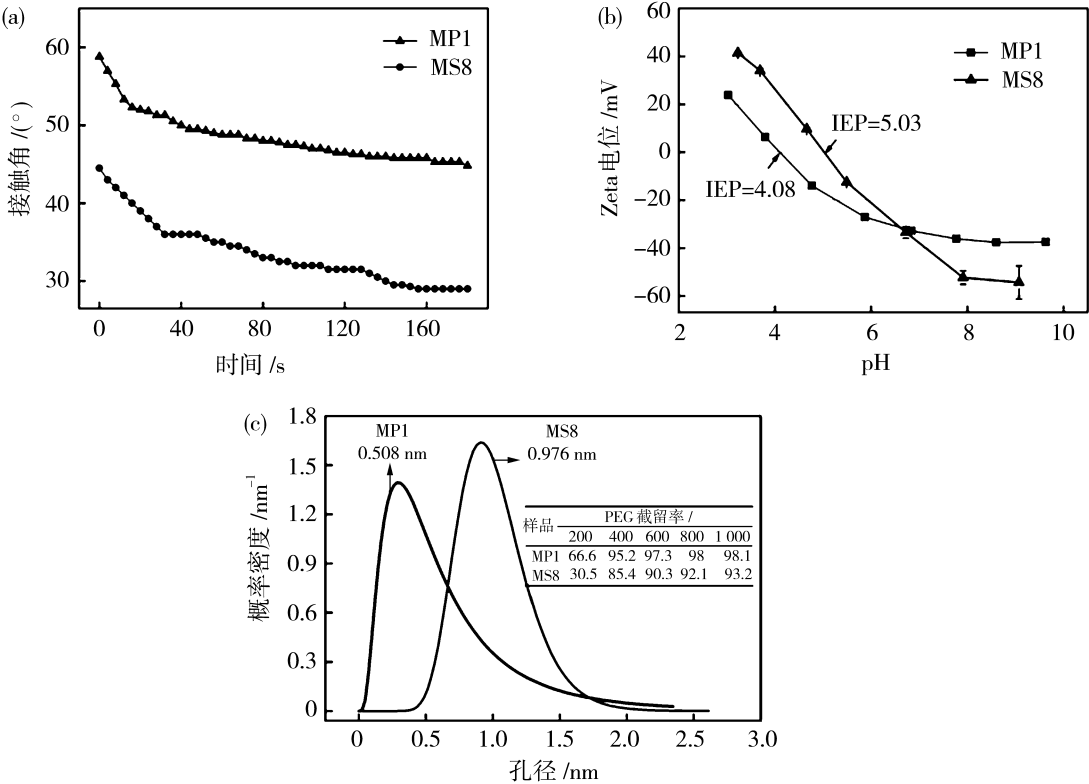


图 5 MS8 和 MP1 的接触角(a), Zeta 电位(b)和孔径分布(c)

Fig. 5 DCA (a), zeta potential (b) and pore size distribution curve (c) for MS8 and MP1

高浓度的蔗糖使得膜的 PA 层厚度和表面粗糙度持续下降,如图 6 所示.值得注意的是,在 MS8 的膜表面出现了一些环状结构,与文献报道有类似的现象<sup>[15]</sup>.这种现象可能是由蔗糖的成功掺杂引起的,当蔗糖浓度足够高时会形成褶皱,而这种结构并没有在 MS5 中发现,这表明蔗糖的浓度大小能改变膜的表观形貌.图 6(d~e)为 MS8 和 MP1 的 XPS 对碳(C1s)的分峰,表 3 为元素分析.由此可见,添加蔗糖后,MS8 中 C/O 明显增加,再结合 NF 膜的性能差异,都表明糖基成功掺杂到 PA 活性层中并

起到一定的作用.

通常,纳滤膜对离子盐的截留效果主要是由孔径筛分效应和道南效应共同决定的.荷负电的 MS8 主要决定了对  $\text{SO}_4^{2-}$  离子盐的截留,而亲水表面主要决定了其渗透性能. MS8 对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留率为 99.1%,而对  $\text{NaCl}$  的截留率只有 7.6%,两者之比大于 10,由此可以看出,膜对  $\text{SO}_4^{2-}$  等二价离子的盐的截留率远高于对一价离子( $\text{Cl}^-$ )的盐的截留,因此可以说明,蔗糖掺杂的复合纳滤膜具有较好的离子盐选择分离性.

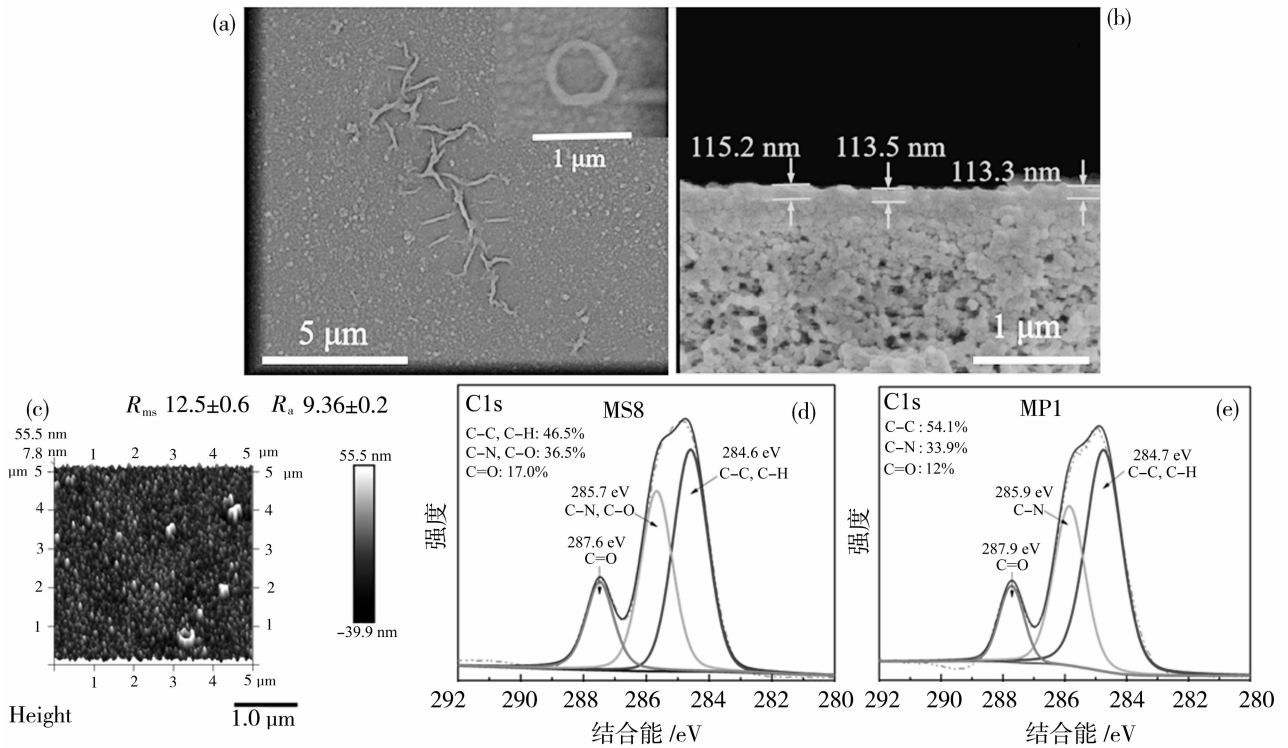


图 6 MS8 的电镜图 (a,b), AFM 图 (c), XPS 图 (d) 及 MP1 的 XPS (e)  
Fig. 6 SEM images (a,b), AFM (c), XPS (d) for MS8 and XPS (e) for MP1

表 3 MP1 和 MS8 的 XPS 化学元素分析

Table 3 Elemental Composition of MP1 and MS8 Analyzed by XPS

膜样品	元素比例/%						
	C1s	N1s	O1s	其它	C/N	C/O	O/N
MP1	67.49	13.46	15.98	3.06	5.01	4.22	1.19
MS8	69.44	14	15.99	0.57	4.96	4.34	1.14

3 结论

1) 通过界面聚合的方法,分别以哌嗪/葡萄糖、哌嗪/蔗糖和哌嗪/棉子糖的混合溶液为水相,均苯三甲酰氯的正己烷溶液为有机相,成功地将糖基掺杂入聚酰胺皮层中;糖基的加入降低了薄层复合纳

滤膜的表面粗糙度和聚酰胺皮层的厚度,还提高了膜表面的亲水性;3 种糖基纳滤膜中,蔗糖掺杂的纳滤性能最佳.

2) 在研究蔗糖和 PIP 的不同比例对纳滤膜的渗透性和分离性能的影响中发现,当蔗糖的比例越高时,纳滤膜的渗透性能越突出;而当蔗糖质量分数

达到0.8%时,膜在保持  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  截留率几乎没有下降的同时,纯水通量较 TFC 膜上涨86%。

### 参考文献:

- [1] Esfahani M R, Aktij S A, Dabaghian Z, *et al.* Nano-composite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications[J]. Sep. Purif. Technol., 2019, 213: 465–499.
- [2] 刘梦欣,肖凡,陈英波,等. 改性氧化石墨烯接枝聚酰胺纳滤膜[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(1): 72–80.
- [3] Gu K F, Wang S H, Li Y H, *et al.* A facile preparation of positively charged composite nanofiltration membrane with high selectivity and permeability [J]. J Memb Sci, 2019, 581: 214–223.
- [4] 王元,王磊,王旭东,等. 复合催化剂对聚酰胺纳滤膜结构和性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(3): 1–6.
- [5] Shen K, Cheng C, Zhang T H, *et al.* High performance polyamide composite nanofiltration membranes via reverse interfacial polymerization with the synergistic interaction of gelatin interlayer and trimesoyl chloride [J]. J Memb Sci, 2019, 588: 117192–117203.
- [6] Zhang H Z, Xu Z L, Ding H, *et al.* Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  and good separation for  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Li}^+$ , Desalination, 2017, 420: 158–166.
- [7] Zhao W, Liu H, Meng N, *et al.* Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite membrane at low concentration monomers[J]. J Membr Sci, 2018, 565: 380–389.
- [8] Xu S J, Shen Q, Chen G E, *et al.* Novel  $\beta$ -CD@ZIF-8

nanoparticles-doped poly (*m*-phenyleneisophthalamide) (PMIA) thin film nanocomposite (TFN) membrane for organic solvent nanofiltration (OSN)[J]. ACS Omega, 2018, 3: 11770–11787.

- [9] Wang C, Li Z, Chen J, *et al.* Covalent organic framework modified polyamide nanofiltration membrane with enhanced performance for desalination [J]. J Membr Sci, 2017, 523: 273–281.
- [10] Tang Y J, Shen B J, Huang B Q, *et al.* High permselectivity thin-film composite nanofiltration membranes with 3D microstructure fabricated by incorporation of beta cyclodextrin[J]. Sep Purif Technol, 2019, 227: 115718–115726.
- [11] Xue J Q, Wang S, Han X L, *et al.* Chitosan-functionalized graphene oxide for enhanced permeability and antifouling of ultrafiltration membranes[J]. Chem Eng Technol, 2018, 41: 270–277.
- [12] Xue J, Jiao Z W, Bi R, *et al.* Chlorine-resistant polyester thin film composite nanofiltration membranes prepared with  $\beta$ -cyclodextrin[J]. J Memb Sci, 2019, 584: 282–289.
- [13] Tang Y J, Wang L J, Xu Z L, *et al.* Novel chitosan-piperazine composite nanofiltration membranes for the desalination of brackish water and seawater [J]. J Polym Res, 2018, 25: 118–130.
- [14] 李俊俊,陈涛,刘逸,等. 哌嗪量对聚酰胺复合纳滤膜性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(6): 1–6.
- [15] Li Y X, Cao Y, Wang M, *et al.* Novel high-flux polyamide/ $\text{TiO}_2$  composite nanofiltration membranes on ceramic hollow fibre substrates[J]. J Memb Sci, 2018, 565: 322–330.

## Fabrication and properties of carbohydrate doped thin film composite nanofiltration membranes

SHEN Qian, XU Sunjie, XU Zhenliang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Membrane Science and Engineering R&D Lab,  
Chemical Engineering Research Center, East China University of Science and Technology,  
Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Herein, three carbohydrate doped thin film composite nanofiltration membranes were successfully fabricated via interfacial polymerization method used a mixed solution of PIP/glucose or

(下转第 147 页)

[23] Zhe Tan S C, Peng X S, Zhang L, Gao C J. Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification[J]. Science, 2018, 360: 518—521.

prepared by coating HPAN UF membrane with modified PEI for dye reuse and desalination[J]. J Membr Sci, 2017, 524: 214—224.

[24] Zhao S, Wang Z. A loose nano-filtration membrane

Preparation and properties of covalent layer-by-layer self-assembly nanofiltration membranes

ZHANG Jinmiao, JIA Rui, LI Shuxuan, SU Baowei

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology (Ocean University of China), Ministry of Education; College of Chemistry & Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** Nanofiltration (NF) membranes are currently prepared by interfacial polymerization. layer-by-layer (LBL) self-assembly is a new type of method developed in recent years. However, most of the NF membranes prepared by LBL self-assembly require more than 5 double layers. The preparation process is cumbersome. Meanwhile, as the anionic and cationic polyelectrolytes combined by electrostatic force, they would dissociate to a certain degree and swell in the water, and thus the self-assembled membrane is unstable. In this work, a combination of electrostatic assembly and chemical crosslinking is adopted to prepare NF membrane with enhanced stability. Using modified polyacrylonitrile (PAN) membrane as substrate, polyacrylic acid (PAA) and polyethyleneimine (PEI) as the anion-cation polyelectrolyte, and glutaraldehyde (GA) as the cross-linking agent, a kind of covalent LBL self-assembled NF membrane (PEI/PAA/GA)<sub>n</sub> was prepared. The effects of fabrication factors such as number of double layer, concentration of crosslinker and crosslinking time on the separation performance of the prepared LBL membranes were investigated. The results show that the only two bilayers' LBL membrane, (PEI/PAA/GA)<sub>2</sub>, can achieve a rejection of 98.1% for divalent ions and a flux of 12.6 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa). The crosslinked LBL NF membrane has good swelling resistance and long-term running stability.

**Key words:** nanofiltration; layer-by-layer self-assembly; covalent cross-linking

(上接第 122 页)

PIP/sucrose or PIP/raffinose as the aqueous phase and trimesoyl chloride as the organic phase. Among them, the sucrose-doped nanofiltration membrane (PS) performed the best properties. Moreover, the effects of different ratios of sucrose and PIP on the membrane permeability and separation performance were observed. The micro-structure, surface wettability and surface charge characteristics of the PS membrane were characterized. The results showed the apparent structure of PS was changed, and the roughness and the thickness of the PA layer were both reduced, while the surface hydrophilicity was improved by adding sucrose in the membrane. In addition, the outstanding permeability of PS was observed with the increasing ratio of sucrose. And when the sucrose concentration reached 0.8%, the rejection of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> remained at 99.1%, while the pure water flux reached 9.7 L/(m<sup>2</sup> · h · bar), which was 86% higher than the original TFC membrane.

**Key words:** nanofiltration membrane; carbohydrate; interfacial polymerization; polyamide