

# 多层羧甲基壳聚糖复合膜的制备及性能

程雪妮, 龚彦文\*, 张宏勋

(河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以 PES 微滤膜为基膜, 采用多层涂覆法制备了多层羧甲基壳聚糖 (CMCS) 复合膜, 测定了复合膜对 BSA 溶液 (1 g/L) 的过滤性能及其因素的影响。实验结果表明, 膜的浸涂层数显著影响膜的通量和对 BSA 的截留率, 在压差为 0.2 MPa、pH=5.5 时, 8 层 CMCS 复合膜对 BSA 溶液的截留率达到 90%, 初始通量为 54.8 L/(m<sup>2</sup>·h)。与商业 PS50 超滤膜相比, 制备的 8 层 CMCS 复合膜初始通量是 PS50 超滤膜的 2.2 倍, 而 PS50 超滤膜对 BSA 的截留率为 98%, 大于 8 层 CMCS 复合膜的截留率。对比 8 层 CMCS 复合膜对 BSA 的初始和平均截留率表明, BSA 在膜上的吸附能提高膜的截留率。

**关键词:**超滤膜; 荷电膜; 多层复合膜; 羧甲基壳聚糖

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0149-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.07.035

## Preparation and properties of multilayer CMCS composite membrane

CHENG Xue-ni, GONG Yan-wen\*, ZHANG Hong-xun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Carboxymethyl chitosan (CMCS) composite membranes are prepared by multilayer coating method, using PES microfiltration membrane as supporting membrane. The influences of the prepared composite membrane on the filtration properties of BSA solution (1 g·L<sup>-1</sup>) are determined. The results show that the number of coating layers of composite membrane affects greatly the membrane flux and the rejection rate of BSA. At 0.2 MPa and pH = 5.5, the CMCS composite membrane with 8 layers produces a rejection rate of 90% against BSA solution and can reach an initial flux of 54.8 L·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>. The initial flux of the prepared CMCS composite membranes is 2.2 times that of the commercial PS50 ultrafiltration membrane. The rejection rate of PS50 ultrafiltration membrane on BSA is 98%, higher than that of the prepared 8-layers CMCS composite membrane. Comparing the initial and average rejection rate of 8-layers CMCS composite membrane on BSA, it is found that electrostatic adsorption of BSA on the membrane can improve rejection of membrane.

**Key words:** ultrafiltration membrane; charged membrane; multilayer composite membrane; carboxymethyl chitosan

超滤膜大多具有不对称结构, 这种不对称结构具有优良的传递特性和机械强度, 其主要分离性能由表面皮层的孔径大小及特征决定, 这种不对称结构是由于制膜过程中温度、组成等变化形成的<sup>[1]</sup>。在制备复合膜的过程中, 利用不同的聚合物制备不同性能的复合膜以提高分离膜的性能<sup>[2]</sup>。采用逐层复合制备的多层超滤、纳滤、渗透汽化显示出优良分离性能, 如用透明质酸-壳聚糖、聚苯乙烯磺酸盐-壳聚糖、聚苯乙烯磺酸盐-聚烯丙胺盐酸盐等聚电解质材料都被用于制备多层复合膜<sup>[3-4]</sup>。逐层复合制备的复合膜大多带有电荷, 在过滤过程中, 被分离介质的性质及其与膜的相互作用对分离膜的性能影响很大, 探索新的制膜材料和方法始终是分离膜研究的主要方向<sup>[5-6]</sup>。羧甲基壳聚糖 (CMCS) 是一种水溶性的壳聚糖衍生物, 成膜性能优良且具有两性电解质性能<sup>[7-8]</sup>, 笔者用聚砜 (PS) 微滤膜为基膜, 采用逐层复合的方法制备多层羧甲基壳聚糖复合膜, 考察复合膜对牛血清白蛋白的分离性能。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

壳聚糖, 脱乙酰度为 75%~85%, 上海医药集团生产; PES 微滤膜 (0.2 μm) 和 PS50 超滤膜 (截留分子质量为 5 万), 购自安得膜分离技术工程 (北京) 有限公司; 牛血清白蛋白 (BSA), 购自郑州九龙生物制品公司; 其余化学试剂均为分析纯。

### 1.2 膜制备方法

将基膜放入蒸馏水中浸泡 24 h, 取出晾干, 待用。精制后的壳聚糖按文献[6-7]中所述方法制备成羧甲基壳聚糖 (CMCS), 称取 1 g CMCS 置于 49 mL 蒸馏水中, 在磁力搅拌器上搅拌 1 h 至完全溶解, 过滤, 脱气。将上述干燥的基膜粘在干燥的玻璃板上, 将铸膜液均匀地涂覆在基膜上, 静置 30 min, 取出滤干, 60℃ 下干燥后, 用 1% 的戊二醛溶液交联 10 min, 再用蒸馏水反复洗涤干净, 在室温下干燥。多次重复上述步骤即得多层 CMCS 复合膜。

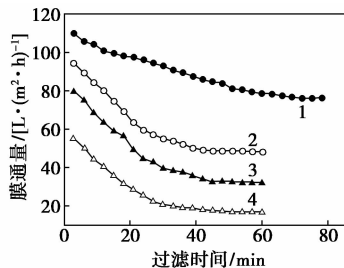
收稿日期: 2017-01-05

作者简介: 程雪妮 (1978-), 女, 大专, 助理实验师, 研究方向为分析化学, chengyy1308@163.com; 龚彦文 (1973-), 男, 博士, 副教授, 主要从事膜与膜过程方面的研究, 通讯联系人, ywgong123@163.com。

用固膜分离设备测定多层 CMCS 复合膜对牛血清白蛋白 (BSA) 的分离性能,采用分光光度计在 280 nm 下测定溶液中 BSA 的浓度,溶液的 pH 用 0.1 mol/L 的 HCl 或 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节。

## 2 结果与讨论

多层 CMCS 复合膜的通量随时间的变化情况如图 1 所示。由图 1 可以看出,在恒压 (0.2 MPa), pH=5.5 的情况下,BSA 溶液 (1 g/L) 透过复合膜的通量随过滤时间延长均减小。对比不同复合膜的初始通量发现,8 层复合膜的初始通量为 2 层复合膜的 1.98 倍,这是由于 CMCS 涂覆层数增加,导致膜孔和表面吸附的 CMCS 量也增加,膜的孔径减小,膜的阻力随之增大,表现为复合膜的初始通量下降。60 min 后 2、4、6、8 层复合膜的通量分别下降 28%、48%、60% 和 69%,层数越多,通量下降越明显。料液与膜接触后,由于 BSA 与膜之间相互作用而吸附在膜表面和膜孔内吸附、沉积造成膜孔径变小或堵塞,造成膜污染,同时孔径较小的膜对 BSA 的截留率大,膜表面的污染严重,阻力增大,因此膜的通量下降越显著。随着时间的延长,膜表面污染层达到动态平衡,膜阻力恒定,导致膜通量变化逐渐趋于缓和。多层聚电解质膜的厚度和孔隙率取决于 pH 和电荷密度等,改变铸膜液的性质,铸膜液在膜表面和膜孔的吸附不同,最终制备的多层复合膜的性质也存在差异<sup>[9]</sup>。

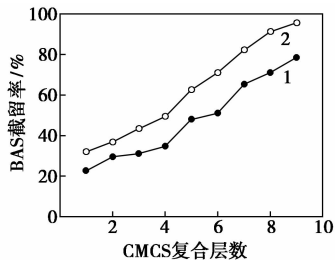


1—2 层;2—4 层;3—6 层;4—8 层

图 1 多层 CMCS 复合膜的通量

在  $p=0.2$  MPa, pH=5.5 的条件下,多层 CMCS 复合膜对 BSA (质量浓度为 1 g/L) 截留率的影响如图 2 所示。在涂覆层数较少时,复合膜对 BSA 也显示出筛分效果,表明微滤膜仅沉积少量荷电材料对 BSA 的截留也是有效的。随着涂覆层数的增加,对 BSA 的截留率逐渐增大,8 层 CMCS 复合膜对 BSA 的截留率达到 90%。这是因为 CMCS 复合膜厚度增加导致膜表面的孔径减小,膜的皮层对 BSA 分子的

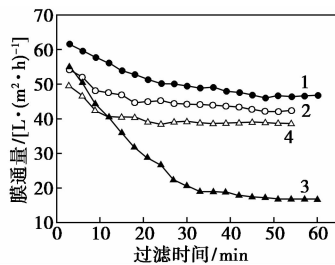
筛分作用增大,截留率上升。对比不同操作时间的滤液中 BSA 的截留率的变化可知,在初始过滤的 3 min,膜对 BSA 的截留率较低,随着过滤时间的延长,膜对 BSA 的截留率增大,这是由于 BSA 分子与羧甲基壳聚糖的分子之间相互作用引起 BSA 的吸附,改变了膜的截留率,且膜的层数越多,初始截留率和稳定截留率相差越大。



1—3 min;2—60 min

图 2 多层 CMCS 复合膜对 BSA 的截留率的影响

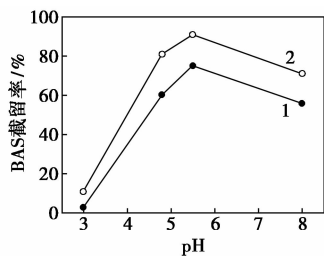
BSA 和 CMCS 分子在水溶液中都带有电荷,溶液的 pH 影响分子的荷电性能,从而影响荷电超滤膜的性能。在  $p=0.2$  MPa, BSA 溶液质量浓度为 1 g/L 的条件下,不同 pH 对 8 层 CMCS 复合膜通量的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出, pH=3 时超滤膜的通量比其他 pH 下的通量均大。BSA 的等电点 (PI) 在 4.6~5.8 范围,CMCS 的等电点 (PI) 约为 5.5,  $pH < PI$  时,BSA 和 CMCS 带正电荷,BSA 与多层 CMCS 膜表面的分子之间存在静电斥力,不易吸附,膜污染层薄,通量大。  $pH > PI$  时,分子带负电荷,分子之间也存在静电斥力。  $pH=5.5$  和 4.8 时,复合膜表面和 BSA 的静电荷分别为零,BSA 容易吸附在膜表面和膜孔内,从而增大膜的阻力,导致膜的通量下降。对比 60 min 内膜的通量变化可以看出,在膜的等电点  $pH=5.5$  时,膜的通量下降显著。在  $pH > PI$  时,由于分子内静电相互作用,水合 BSA 分子直径增加,浓度极化程度的降低,复合膜的通量比  $pH=5.5$  时高,表明膜表面是否带电荷对膜的通量影响很大。



1—pH=3;2—pH=4.8;3—pH=5.5;4—pH=8

图 3 pH 对多层 CMCS 复合膜通量的影响

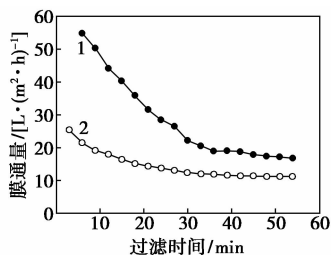
在  $p=0.2$  MPa, BSA 溶液质量浓度为  $1$  g/L 的条件下, pH 对多层 CMCS 复合膜的截留率的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着 pH 的增大,BSA 溶液的截留率随之增大。对于多层复合膜,BSA 溶液的 pH 在  $5.5$  时截留率达到最大,膜表面的静电荷接近零,BSA 容易吸附在膜表面和膜孔内,膜的表现孔径减小,对 BSA 的截留率增加。Aravind 也发现在 BSA 溶液透过多层聚苯乙烯磺酸钠/壳聚糖/PES 复合膜时,溶液  $pH=4.8$  (BSA 等电点) 时,复合膜对 BSA 的截留率较大,这是由于 BSA 分子的静电荷为零,相对应的 BSA 水力学分子直径小,易聚集,导致截留率增加<sup>[9]</sup>。



1—3 min; 2—60 min

图 4 pH 对多层 CMCS 复合膜的截留率的影响

在  $p=0.2$  MPa,  $pH=5.5$ , BSA 溶液质量浓度为  $1$  g/L 的条件下, 8 层 CMCS 复合膜与 PS50 超滤膜的通量如图 5 所示。由图 5 可以看出,在过滤初期,8 层 CMCS 复合膜的通量是 PS50 超滤膜的 2.2 倍,在 50 min 后 8 层 CMCS 复合膜与 PS 膜的通量之比为 1.5,8 层 CMCS 复合膜的通量变化显著,这是由于商业 PS50 超滤膜孔径稳定,PS 不带电荷,膜的污染主要存在表皮层,而笔者制备的多层复合膜孔径较大,在过滤过程中,BSA 在膜的微孔上吸附沉积造成膜孔径变小或堵塞,或吸附在膜的表面,随着时间的延长,膜的阻力增大较大,导致膜通量变化剧烈。



1—8层膜; 2—PS膜

图 5 多层 CMCS 复合膜与 PS50 超滤膜的对比

在  $p=0.2$  MPa,  $pH=6.2$ , BSA 溶液质量浓度为  $1$  g/L 的条件下, 2 种膜对 BSA 的截留率的影响如表

1 所示。由表 1 可以看出,在 3 min 时,PS50 超滤膜对 BSA 的截留率比 8 层 CMCS 复合膜大,这是由于 PS 超滤膜孔径均一,膜的截留率由膜的孔径决定。而 8 层荷电膜的孔径大,在初始过滤阶段,BSA 在膜孔吸附较少,对蛋白质的截留率不高。但是在稳定时,PS50 超滤膜对 BSA 的截留率达到 98%,而 8 层荷电膜的截留率为 90%。多层聚电解质膜对蛋白质的截留率受膜表面沉积的层数、溶液 pH、溶液离子强度等因素影响,其中沉积的层数对膜的分离效果影响最大<sup>[9-10]</sup>。

表 1 PS 膜和多层 CMCS 复合膜对 BSA 的截留率比较

膜	PS50 超滤膜		多层 CMCS 复合膜	
	过滤时间/min		过滤时间/min	
	3	60	3	60
BSA 的截留率	0.948	0.986	0.76	0.90

### 3 结论

以 PES 微滤膜为基膜,质量分数为 2% 的 CMCS 水溶液为铸膜液,1% 戊二醛为交联剂制备了多层复合膜。测定了多层 CMCS 复合膜对 BSA 溶液的过滤性能,得到以下结论:

(1) 随着涂覆层数的增加,膜的通量减小,膜对 BSA 溶液的截留率增大;溶液 pH 在 CMCS 的等电点  $pH=5.5$  时,膜通量下降最快,8 层羧甲基壳聚糖对 BSA 溶液的截留率达到 90%。

(2) 对比商业 PS50 超滤膜,笔者制备的 8 层 CMCS 复合膜通量较大,在过滤初期,8 层 CMCS 复合膜的通量是 PS 超滤膜的 2.2 倍,但通量下降较快,8 层 CMCS 复合膜和商业 PS50 超滤膜对 BSA 的截留率分别为 90% 和 98%。

### 参考文献

- [1] 程棋波. PEC/PVA 多层复合半透膜的制备及其分离性能研究 [D]. 浙江: 浙江理工大学, 2014.
- [2] 郭伟男, 吴旭冉, 青格乐图, 等. 多层界面聚合法制备质子传导膜研究 [J]. 膜科学与技术, 2014, 34(4): 6-11.
- [3] Li J, Zhang G J, Ji S L, et al. Layer-by-layer assembled nanohybrid multilayer membranes for pervaporation dehydration of acetone-water mixtures [J]. J Membr Sci, 2012, 415/416: 745-757.
- [4] 李博群. 荷电聚砜超滤膜层层自组装改性制备纳滤膜及其脱盐性能研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- [5] Joseph N, Ahmadiannamini P, Jishna P S, et al. Up-scaling potential for polyelectrolyte multilayer membranes [J]. J Membr Sci, 2015, 492(15): 271-280.

## 1.2 脱砷反应

在工业级磷酸一铵生产过程中,湿法磷酸中的砷将部分吸附在产品晶体表面,严重影响产品质量。磷酸中的砷以  $H_3AsO_4$  或  $H_3AsO_3$  形式存在,本研究选择  $P_2S_5$  作为脱砷剂,使磷酸中的砷转变为  $As_2S_3$  沉淀析出,反应溢出的  $H_2S$  气体进入尾气洗涤系统。研究发现,当脱砷剂加入量为 0.49 g/kg,脱砷反应后工业级磷酸一铵产品砷质量分数降低至 0.002% 以下,脱砷效果显著。此外,磷酸中的部分铬、铅及铜等金属离子也分别以  $Cr_2S_3$ 、 $PbS$  及  $CuS$  沉淀形式析出。

## 1.3 脱硫反应

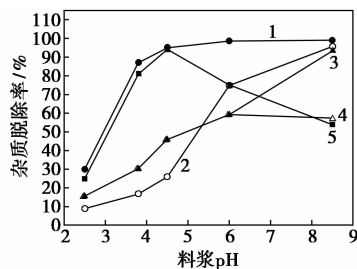
在湿法磷酸与氨中和反应过程中,磷酸中的  $SO_4^{2-}$  基本不参与沉淀反应,并最终富集到产品之中影响产品质量。本研究分别选择磷酸氢钙和磷矿粉作为脱硫剂进行脱硫反应,研究发现,当脱硫剂加入量以  $n(CaO):n(SO_4^{2-})=1:1$  计时,磷酸氢钙使磷酸中  $SO_4^{2-}$  质量分数降低至 2.17%,而磷矿粉不仅使磷酸中  $SO_4^{2-}$  质量分数降低至 1.48%,而且提升了磷酸浓度,脱硫效果较好。

## 1.4 pH 对杂质脱除率的影响

湿法磷酸中含有大量  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Si^{4+}$  及  $F^-$  等杂质,严重影响工业级磷酸一铵产品纯度。研究发现,磷酸与氨中和反应过程中绝大部分杂质在不同 pH 条件下生成不同类型的非水溶性复杂化合物,采用氨法除杂技术将实现工业级磷酸一铵产品质量要求。

当磷酸与氨中和反应温度为 85~90℃,反应时间为 0.5 h 时,考察 pH 对中和反应料浆中  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Si^{4+}$  及  $F^-$  杂质脱除率的影响,结果如图 1 所示。当料浆 pH 为 3.8~4.5 时,磷酸中的  $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  脱除率达 92% 以上, $Mg^{2+}$  脱除率达 30% 以上, $Si^{4+}$  及  $F^-$  脱除率达 50% 以上。料浆过滤除杂后的滤

液进一步与氨中和反应,当料浆 pH 为 8.5~9.0 时,磷酸中的  $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  脱除率达 99% 以上, $Mg^{2+}$  脱除率达 95% 以上, $Si^{4+}$  脱除率达 97% 以上, $F^-$  脱除率达 60% 以上。这可能是由于当料浆 pH 为 4.5~6.0 时, $Fe^{3+}$  已基本全部转化为  $(Fe,Al)_3NH_4H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ 、 $(Fe,Al)MgNH_4(HPO_4)_2F_2$  等非水溶性化合物,当料浆 pH 为 4.5 时, $Al^{3+}$  转化为  $(Fe,Al)MgNH_4(HPO_4)_2F_2$ 、 $(Fe,Al)Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2F_2$  等非水溶性化合物,进一步增加料浆 pH, $Al^{3+}$  的非水溶性化合物部分溶解。当料浆 pH 为 6.0 时, $F^-$  转化为  $(Fe,Al)MgNH_4(HPO_4)_2F_2$ 、 $(Fe,Al)Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2F_2$  等非水溶性化合物。当料浆 pH>7 时, $Mg^{2+}$  转化为  $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  等非水溶性化合物, $(NH_4)_2SiF_6$  进一步与  $NH_3$  反应生成  $NH_4F$  和  $SiO_2$  沉淀。因此,采用两步氨法中和反应除杂技术可实现工业级磷酸一铵产业化技术要求。



脱除率:1— $Fe^{3+}$ ;2— $Mg^{2+}$ ;3— $Si^{4+}$ ;4— $F^-$ ;5— $Al^{3+}$

图 1 pH 对湿法磷酸杂质脱除率的影响

## 1.5 结晶

工业级磷酸一铵反应料浆的结晶过程直接制约晶体产品质量及产量高低。为获得大而均匀的晶体产品,须重点考虑磷酸一铵结晶介稳区宽度,方便产业化操作,避免晶核瞬间大量析出。工业级磷酸一铵溶解度曲线-过溶解度曲线如图 2 所示,由图 2 可知,当结晶温度为 40~60℃ 时,介稳区宽度满足工业

(上接第 151 页)

- [6] Mathew J, Aravindakumar C T, Aravind U K. Effect of ionic strength and protein concentration on the transport of proteins through chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane [J]. J Membr Sci, 2008, 32(2): 625-632.
- [7] Zhao Z P, Wang Z, Wang S C. Formation, charged characteristic and BSA adsorption behavior of carboxymethyl chitosan/PES composite MF membrane [J]. J Membr Sci, 2003, 217(1/2): 151-158.
- [8] 马晓华, 许振良, 袁海宽. 壳聚糖-聚乙烯醇/聚丙烯腈复合膜分

离乙酸乙酯-乙醇-水的性能 [J]. 石油化工, 2009, 38(3): 290-294.

- [9] Aravind U K, Mathew J, Aravindakumar C T. Transport studies of BSA, lysozyme and ovalbumin through chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane [J]. J Membr Sci, 2007, 299(1): 146-155.
- [10] Ahmadiannamini P, Bruening M L, Tarabara V V. Sacrificial polyelectrolyte multilayer coatings as an approach to membrane fouling control: Disassembly and regeneration mechanisms [J]. J Membr Sci, 2015, 491(1): 149-158. ■