

# 分子笼/聚酰胺复合纳滤膜的制备及性能研究

裴蓓, 白云翔, 张春芳, 孙余凭, 顾瑾\*

(江南大学食品胶体与生物技术教育部重点实验室化学与材料工程学院, 江苏无锡214122)

**摘要:**以间苯二胺(MPD)和分子笼(Cage)为水相单体,均苯三甲酰氯(TMC)为油相单体,聚丙烯腈(PAN)超滤膜为支撑层,通过界面聚合法制备了分子笼/聚酰胺复合纳滤膜。Cage在膜中具有良好的分散性,随着Cage质量分数的增加,复合膜的水通量和对无机盐截留率都明显提高,当其质量分数为1%,在压力为0.5 MPa下,对于1 g/L的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的通量为26.33 L/(m<sup>2</sup>·h),截留率达到89.3%,且分离性能可保持长期稳定。在连续运行60 min后,对牛血清蛋白(BSA)的通量仍可达到14.49 L/(m<sup>2</sup>·h)。

**关键词:**界面聚合;分子笼;复合纳滤膜

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0129-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.031

## Preparation and performance of molecular cage/polyamide composite nanofiltration membrane

PEI Bei, BAI Yun-xiang, ZHANG Chun-fang, SUN Yu-ping, GU Jin\*

(Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, School of Chemical and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The molecular cage/polyamide composite nanofiltration membrane is successfully prepared by interfacial polymerization using metaphenylenediamine (MPD) and molecular cage (Cage) as aqueous monomer, trimesoyl chloride (TMC) as oil phase monomer and polyacrylonitrile (PAN) UF membrane as support layer. Cage can be solved in water aqueous phase very well, exhibiting good dispersion in the membrane. With the increase of Cage concentration, water flux and the rejection of inorganic salt are obviously increased. When the mass fraction of cage is 1wt%, the pressure is 0.5 MPa and the flux of 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution is 26.33 L/(m<sup>2</sup>·h), the rejection rate is 89.3%, and the separation performance can be maintained for a long time. After 60 minutes of continuous operation, the flux of bovine serum albumin (BSA) is still up to 14.49 L/(m<sup>2</sup>·h).

**Key words:** interfacial polymerization; cage; composite nanofiltration membrane

水的软化和废水处理一直是备受人们关注的问题<sup>[1]</sup>,与传统方法相比,膜分离在水的软化和废水处理中更加高效、节能、环保。纳滤膜由于其截留分子质量相对较小,被广泛应用于分离染料。目前已经有很多金属有机骨架材料和无机纳米颗粒应用于纳滤膜中,由于其结构兼具有可裁剪性,孔道尺寸可调节性,孔道表面易功能化等特点<sup>[2-3]</sup>,应用前景广阔。Subhankar Basu等<sup>[4]</sup>采用相转化法用不同的金属有机骨架材料合成不同种类的杂化膜;Luying Wang等<sup>[5]</sup>考察了聚酰胺/ZIF-8杂化纳滤膜中ZIF-8的质量分数对膜性能的影响;Garcia等<sup>[6]</sup>运用相转化法将无机纳米SiO<sub>2</sub>球引入到尼龙-6中。然而不管是金属有机骨架材料还是无机纳米颗粒,都容易出现膜中分散不均匀、团聚的现象,形成无选择性的缺陷,导致溶质的截留率下降<sup>[7]</sup>。所以,通

过金属有机自组装法合成空的多面体结构分子笼成为人们关注的焦点<sup>[8]</sup>。分子笼多面体(MOPs)是金属-有机笼状化合物系列材料中非常典型的金属有机多孔材料,不但具有金属有机多孔材料典型的高孔隙率,高比表面积,外部亲水,内部疏水,而且兼具沸石等无机粒子的较高热稳定性和良好的化学稳定性。其结构可以均匀分散于复合膜中,不易团聚,极大地减少了复合膜中非筛分孔道,内部空腔直径大约为7.2 Å<sup>[9-10]</sup>,为水分子快速通过提供额外的通道。而且,对分子笼进行表面或孔结构修饰,可以得到不同功能的分子笼<sup>[11]</sup>。目前各种类型的MOPs膜被应用于气体分离<sup>[12-13]</sup>、渗透汽化<sup>[14]</sup>等分离过程中,但是将分子笼作为水相单体应用到纳滤膜中的研究几乎没有。

笔者以MPD为水相单体,TMC为油相单体,

收稿日期:2016-09-09

基金项目:国家自然科学基金项目(21576114)

作者简介:裴蓓(1991-),女,硕士生,主要从事膜材料制备及应用研究,15251639086@163.com;顾瑾(1959-),女,硕士,教授,从事膜分离与环境工程方面研究,通讯联系人,gujin@jiangnan.edu.cn。

Cage 为水相添加物,通过界面聚合法制备分子笼/聚酰胺复合纳滤膜。研究了分子笼质量分数对膜的微观形貌、接触角、表面化学组成、分离性能、稳定性以及抗污染性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

间苯二胺(MPD)、均苯三甲酰氯(TMC)、正己烷、无水硫酸钠、牛血清蛋白(BSA),均为分析纯;聚丙烯腈超滤膜(PAN);分子笼(Cage)。

S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)及能量色散 X 射线衍射仪(EDAX);DDS-11 电导率仪;Nicolet 6700 型红外光谱仪(ATR-FTIR);SF-SA 膜性能评价仪;OCAH200 视频光学接触角测量仪;SAEG 酸度计。

### 1.2 分子笼/聚酰胺复合纳滤膜的制备

通过界面聚合法制备复合膜,如图 1 所示。首先,准确称取一定量的 MPD 溶解于去离子水中,质量分数为 1.0%。称取一定量的 Cage 溶解于上述溶液中,用氢氧化钠溶液调节水溶液 pH 至 11,以此为水相溶液;称取一定量的 TMC 溶解于正己烷中,质量分数为 0.1%,以此为油相溶液。将 PAN 超滤膜浸入到水相中一定时间后,去除膜表面多余的水相,而后将膜浸入到油相溶液中反应一定时间后去除油相溶液。随后将膜在 60℃ 下处理 15 min,制得的分子笼/聚酰胺复合纳滤膜保存于去离子水中。

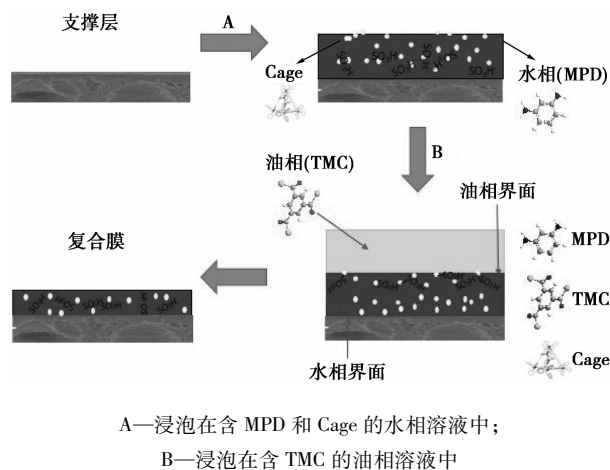


图 1 界面聚合法制备分子笼/聚酰胺复合纳滤膜示意图

### 1.3 分子笼/聚酰胺复合纳滤膜的结构表征

利用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜对膜样品进行形貌分析;利用 Nicolet 6700 型红外光谱仪对膜样品表面进行化学组成分析;利用 OCAH200 型视频光学接触角测量仪并通过座滴法对膜表面进行

亲水性分析;利用能量色散 X 射线谱仪(EDAX)对膜表面元素组成进行定性分析。

### 1.4 分子笼/聚酰胺复合纳滤膜的性能评价

剪取面积为 23.7 cm<sup>2</sup> 的圆形膜片,用膜性能评价仪测定膜的纯水通量,控制跨膜压差为 0.7 MPa,稳压 0.5 h,随后调节至 0.5 MPa。通过读取一定时间内量筒中透过液的体积,计算膜的通量  $J$ :

$$J = V/At$$

式中: $V$  为渗透液体积; $A$  为膜有效面积; $t$  为渗透时间。

根据原料液和渗透液的电导率计算膜的截留率  $R$ :

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

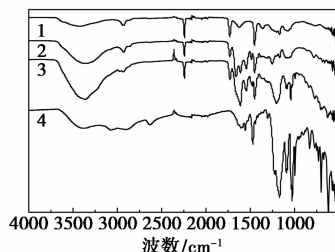
式中: $C_p$ 、 $C_f$  分别为原料液中和渗透液中某种溶质的浓度, mol/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合纳滤膜结构表征

#### 2.1.1 全反射红外分析(ATR-FTIR)

Cage、PAN、聚酰胺膜 PAN-PA、分子笼/聚酰胺膜 PAN-PA-Cage 全反射红外光谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,与 PAN 比较,PAN-PA 在 3 340、1 690、1 620、1 544、1 290 cm<sup>-1</sup> 出现新的吸收峰,而原有 PAN 膜的特征峰吸收强度减弱。3 340 cm<sup>-1</sup> 为酰胺上 N—H 的伸缩振动峰,1 690 cm<sup>-1</sup> 和 1 620 cm<sup>-1</sup> 为酰胺 I 带上的 C=O 伸缩振动峰,1 544 cm<sup>-1</sup> 为酰胺 II 带 N—H 伸缩振动峰,1 290 cm<sup>-1</sup> 为仲酰胺的 C—N 伸缩振动峰,说明复合膜表面复合上聚酰胺层。PAN-PA-Cage 在 1 205、1 042、625、526 cm<sup>-1</sup> 出现吸收峰,为 Cage 上的磺酸基 S=O 伸缩振动峰,说明分子笼/聚酰胺膜表面存在 Cage。



1—PAN;2—PAN-PA;3—PAN-PA-Cage;4—Cage

图 2 分子笼/聚酰胺复合纳滤膜的红外光谱图

#### 2.1.2 接触角分析(CA)

膜接触角随 Cage 质量分数的变化情况如图 3 所示。由图 3 可知,在界面聚合水相中添加 Cage 后,所制备的复合纳滤膜相比于纯的聚酰胺膜,接触

角急剧降低,从  $64.6^\circ$  减小到  $36^\circ$ 。这说明 PAN-PA-Cage 膜的亲水性大大提高。这是因为 Cage 分子表面的磺酸基有多达 14 个,具有很强的亲水性。

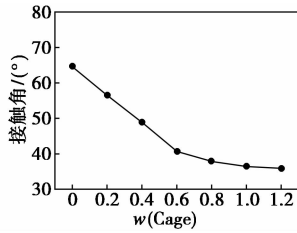


图3 复合纳滤膜接触角随水相中 Cage 质量分数的变化

### 2.1.3 扫描电镜分析(SEM)

复合纳滤膜的外观形貌如图4所示。由图4可知,经过界面聚合后,膜表面存在一层纳米级聚酰胺表皮层,在膜中添加 Cage 以后,表面并未看见有完整的晶形结构的四面体 Cage 存在,说明 Cage 在膜中有良好的分散性,而且随着 Cage 质量分数的增加,膜表面越来越光滑平整。由于 Cage 表面大量的磺酸基阻碍了交联反应,影响了交联反应速率,界面聚合反应程度降低。此外,也有一部分 Cage 会存在于复合纳滤膜孔道内。

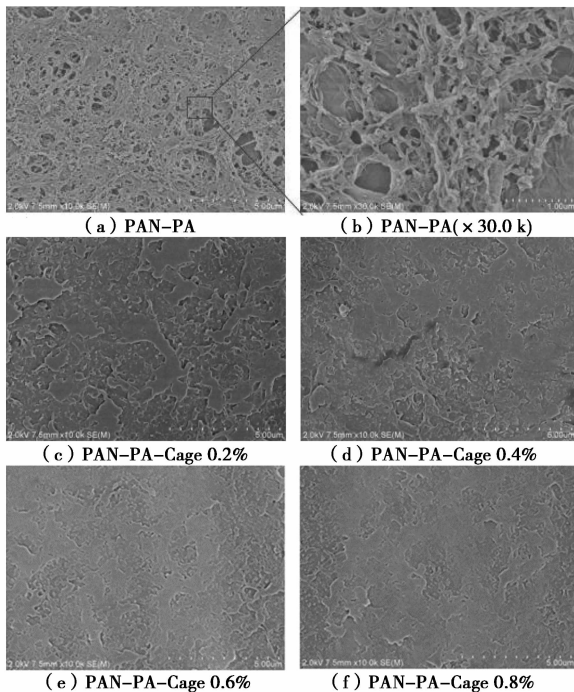


图4 不同质量分数 Cage 复合纳滤膜扫描电镜图

### 2.1.4 能量色散 X 射线衍射分析(EDAX)

分子笼/聚酰胺复合纳滤膜能谱分析结果如表1所示。由表1可知,随着 Cage 质量分数的增多,Fe 元素的质量分数也在增多,从 0.03% 上升到 0.41%。说明 Cage 稳定存在于复合纳滤膜中。从而改变膜表

面的亲水性,这与接触角分析的结果一致。

表1 复合纳滤膜铁元素的质量分数

| 膜编号     | PAN-PA-Cage 0.2% | PAN-PA-Cage 0.6% | PAN-PA-Cage 1.0% |
|---------|------------------|------------------|------------------|
| 铁质量分数/% | 0.03             | 0.14             | 0.41             |

## 2.2 复合纳滤膜分离性能研究

### 2.2.1 Cage 质量分数对复合纳滤膜分离性能的影响

Cage 作为一种水相添加物添加到含有胺单体的水相溶液中,Cage 质量分数与膜分离性能的影响如图5所示。以  $1\ 000\ \text{mg/L}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液为进料液,对复合纳滤膜截留性能进行测试。由图5可知,随着 Cage 质量分数的增加,膜的通量和截留率都在升高。当 Cage 质量分数为 1.0% 时,复合膜的通量达到最大  $26.33\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,截留率为 89.3%。通量和截留率分别由纳滤膜的孔径和表面电荷决定,Cage 作为一种具有空腔结构的亲水性有机分子,均匀分散、内部孔道和外部亲水是分子笼的重要特性。其外部大量的磺酸基对负离子有一定的静电排斥作用,其内部空腔直径大约为  $7.2\ \text{\AA}$ ,为水分子快速通过提供额外通道。

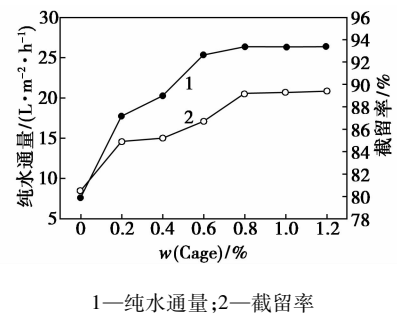
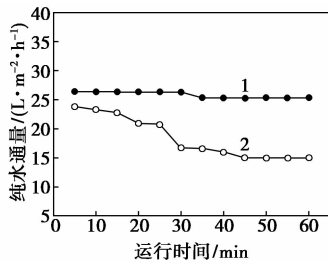


图5 Cage 质量分数对复合纳滤膜分离性能的影响

### 2.2.2 复合膜抗污染性能分析

复合纳滤膜的牛血清蛋白(BSA)和纯水通量随运行时间的变化情况如图6所示。由图6可知,分子笼/聚酰胺复合膜的纯水通量在 60 min 内基本处于稳定,保持在  $25.32 \sim 26.33\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  之间,而 BSA 水溶液的通量在 30 min 内从  $23.80\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  缓慢降低至  $16.68\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  后趋于稳定,最终的渗透通量稳定在  $15\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  左右。由于运行过程中牛血清蛋白质会慢慢吸附于复合膜表面,使得复合膜在一定程度上被污染,对 BSA 的通量随着运行时间延长而出现衰减,当牛血清蛋白质在纳滤膜表面吸附达到饱和状态时,通量会保持稳定。总体来说,

分子笼/聚酰胺复合膜的抗污染能力较强。这与膜表面亲水性有关,通过接触角分析可知,膜表面亲水性得到明显改善,抗污染性能增强。

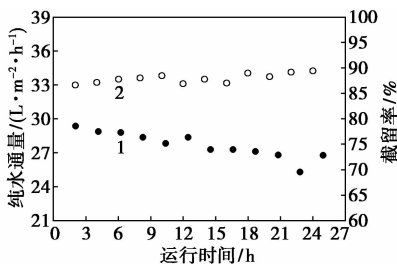


1—纯水通量;2—牛血清蛋白通量

图 6 复合纳滤膜抗污染性能分析

### 2.2.3 复合纳滤膜运行稳定性分析

在实际应用中,膜的运行稳定性是相当重要的一个评价指标。为了验证分子笼/聚酰胺复合纳滤膜的运行稳定性,使用 Cage 质量分数为 1% 的分子笼/聚酰胺复合纳滤膜,在 0.5MPa 下,对质量浓度为 1 g/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液进行分离实验,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,在 24 h 内复合纳滤膜的分离性能基本维持在一个恒定的水平,说明所制备的分子笼/聚酰胺复合纳滤膜具有良好的运行稳定性。因为绝大部分 Cage 可以长期稳定存在于复合膜里。分子笼/聚酰胺复合纳滤膜运行前后的元素质量分数如表 2 所示。由表 2 可知,运行前后复合膜中 S 元素和 Fe 元素的质量分数都有少量的流失,S 元素的质量分数从 0.34% 下降到 0.26%,Fe 元素的质量分数从 0.05% 下降到 0.04%。由于 Cage 是水溶性的,运行环境是水溶液,所以存在于复合膜表面的少量结合不牢的 Cage 会在运行后流失,但是绝大多数水溶性 Cage 还是会稳定存在于复合膜里。



1—纯水通量;2—截留率

图 7 复合纳滤膜运行稳定性测试

表 2 分子笼/聚酰胺复合纳滤膜运行前后元素的质量分数

| 膜   | 质量分数/% |       |      |      |      |
|-----|--------|-------|------|------|------|
|     | C      | N     | O    | S    | Fe   |
| 运行前 | 54.99  | 36.48 | 8.14 | 0.34 | 0.05 |
| 运行后 | 58.15  | 33.85 | 7.70 | 0.26 | 0.04 |

## 3 结论

利用界面聚合法制备了分子笼/聚酰胺复合纳滤膜。结果表明,Cage 能够长时间稳定存在于聚酰胺表皮层中,形成了结构稳定的复合纳滤膜,通过调节 Cage 的质量分数可以使膜具有较高的分离性能,并且具有较高的抗污染能力和较好的运行稳定性。通过添加不同官能团的 Cage 有望开发出不同作用的复合纳滤膜,利用 Cage 的电荷性以及多孔道性能可以应用到不同的分离领域。

## 参考文献

- [1] Parker A. Water pollution research [J]. Nature, 1932, 130: 761 - 763.
- [2] James S L. Metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2003, 32(5): 276 - 288.
- [3] Furukawa H, Cordova K E, O' Keffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. Science, 2013, 341 (6149): 1230444 (1 - 12).
- [4] Sorribas S, Gorgojo P, Téllez C, et al. High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(40): 15201 - 15208.
- [5] Wang Luying, Fang Manquan, Liu Jing, et al. The influence of dispersed phases on polyamide/ZIF-8 nanofiltration membranes for dye removal from water [J]. RSC Adv, 2015, 5: 50942 - 50954.
- [6] Garcia M, Barsema J, Galindo R E. Hybrid organic inorganic nylon-6/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: Transport properties [J]. Polymer Engineering Science, 2004, 44(7): 1240 - 1246.
- [7] Song Q, Nataraj S K, Roussenova M V, et al. Zeoliticimidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation [J]. Energy Environ Sci, 2012, 5: 8359 - 8369.
- [8] Duriska M B, et al. Systematic metal variation and solvent and hydrogen-gas storage in supramolecularnanoballs [J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48: 8919 - 8922.
- [9] Spek A L, Appl J, Crystallogr. Single-crystal structure validation with the program PLATON [J]. Journal of Applied Crystallography, 2003, 36: 7 - 13.
- [10] Prasenjit Mal, David Schultz, et al. An Unlockable-relockable iron cage by subcomponent self-assembly [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 8297 - 8301.
- [11] Li Jian-Rong, Zhou Hong-Cai. Bridging-ligand-substitution strategy for the preparation of metal-organic polyhedral [J]. Nature Chemistry, 2010, 2: 893 - 898.
- [12] Ma Jing, Ying Yunpan, Yang Qingyuan, et al. Mixed-matrix membranes containing functionalized porous metal-organic polyhedrons for the effective separation of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture [J]. Chem Commun, 2015, 51: 4249 - 4251.
- [13] Edson V Perez, Kenneth J, Balkus Jr, et al. Metal-organic polyhedral 18 mixed-matrix membranes for gas separation [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463: 82 - 93.
- [14] Zhao Cui, Wang Naixin, et al. Hybrid membranes of metal-organic molecule nanocages for aromatic/aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation [J]. Chem Commun, 2014, 50: 13921 - 13923. ■