

科研与开发

N, O-羧甲基壳聚糖/聚砜复合纳滤膜的制备及性能研究

苗晶^{1,2}, 陈国华³, 高从■³, 董声雄¹

(1. 福州大学化学与化工学院, 福建 福州 350002; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266003; 3. 中国海洋大学化学与化工学院, 山东 青岛 266003)

摘要:以聚砜(PSF)超滤膜为基膜、*N, O*-羧甲基壳聚糖(NOCC)水溶液为活性层铸膜液、戊二醛(GA)为交联剂,采用涂敷和交联的方法制备了复合纳滤膜。测试了膜表面的流动电势(*E*)随操作压力(ΔP)的变化,实验结果表明在电解质溶液中,NOCC/PSF复合NF膜表面荷负电。对其结构和形貌进行了表征,并研究了有机小分子添加剂对复合膜截留性能的影响。NOCC/PSF复合NF膜对几种无机盐的截留顺序为:Na₂SO₄ > NaCl > MgSO₄ > MgCl₂,呈现出荷负电纳滤膜的截留特征。

关键词: *N, O*-羧甲基壳聚糖;复合纳滤膜;截留性能

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)09-0026-03

Preparation and characterization of *N, O*-carboxymethyl chitosan(NOCC)/polysulfone(PSF) composite nanofiltration membranes

MIAO Jing^{1,2}, CHEN Guo-hua³, GAO Cong-jie³, DONG Sheng-xiong¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: *N, O*-Carboxymethyl chitosan (NOCC) composite nanofiltration membranes having a polysulfone (PSF) UF membrane as substrate were prepared through the method of coating and cross-linking, where glutaraldehyde was used as the cross-linker. The variance of the streaming potential with the pressure was measured and the result suggested that the surface of the NOCC/PSF composite NF membrane acquired a negative surface charge distribution by adsorption of the anions from the electrolyte solution. The structure and surface of the membrane are characterized. Effects of the low-molecular-weight organic additives into casting solution on the rejection performance of the obtained membranes were investigated. The rejections to the electrolyte solutions decreased in the order of Na₂SO₄, NaCl, MgSO₄, and MgCl₂, which is similar to negatively charged NF membranes.

Key words: *N, O*-Carboxymethyl chitosan (NOCC); composite nanofiltration membranes; rejection performance

膜分离技术已在海水淡化、溶胶及混合液的分离和浓缩、工业废水中重金属离子的去除、饮用水的净化、蛋白质和酶的分离等领域中应用,表现出其较传统分离技术的优势^[1-5]。纳滤(NF)是介于反渗透(RO)与超滤(UF)之间的一种压力驱动型膜分离技术,纳滤分离技术主要是基于筛分效应和电荷效应^[6]。*N, O*-羧甲基壳聚糖(NOCC)是壳聚糖羧甲基化反应后的一类衍生物,也是自然界中唯一的两性多糖,在水溶液中是一种两性电解质^[7]。笔者以NOCC为活性层材料,采用涂敷和交联的方法制备了一种新型的复合NF膜,并对其结构和形貌进行

了表征,研究了其截留性能。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

壳聚糖(脱乙酰度(D.D)为91%,相对黏均分子量 5.4×10^5),青岛海汇生物工程有限公司;聚砜(PSF)超滤膜(截留分子量MWCO = 10000 g/mol)由国家海洋局杭州水处理中心提供。其他所用试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 NOCC/PSF复合NF膜的制备

制备方法及羧化度的滴定见参考文献[8-9]。

收稿日期:2007-05-14

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB615706)

作者简介:苗晶(1973-),女,博士,讲师,主要从事膜分离技术的研究, miaojing9986@yahoo.com.cn。

用两端悬有直径为 0.08 mm 的玻璃棒将 1.0% (质量分数) 的 NOCC 水溶液刮制在 PSF 超滤膜上, 50℃ 下在烘箱中热浸涂 1 h 后, 用 0.2% (质量分数) 的戊二醛水溶液在温度为 60℃ 的烘箱中热交联 1 h, 取出后用去离子水彻底漂洗, 即制得 NOCC/PSF 复合膜, 经预压后即可使用。

1.3 NOCC/PSF 复合 NF 膜的测试及表征

流动电势的测定方法见参考文献[10]。使用 PEG ($M_w = 200 \sim 1000$) 和超滤膜评价仪测定 NOCC/PSF 复合 NF 膜截留分子量(MWCO)。采用 Avatar 360 型红外吸收光谱仪对 NOCC 及其复合纳滤膜进行红外分析。ESEM 的样品制备见参考文献[11]。采用 Philips XL-30 环境扫描电镜(ESEM)观察复合 NF 膜的表面和断面形貌, 操作电压为 15 kV。NOCC/PSF 复合 NF 膜的三维形貌采用 SN-AF01 原子力显微镜在空气中观察。采用超滤膜评价仪评价所制得的复合纳滤膜的截留性能, 纳滤膜对无机盐的截留率(R)和料液通量(F)的计算见文献[12]。

2 实验结果与讨论

2.1 NOCC 的羧化度及红外吸收光谱

NOCC 的羧化度(DC)为 0.97。NOCC 的红外吸收光谱中出现了羧甲基钠盐的特征吸收峰 1603 、 1414 cm^{-1} 。 3423 cm^{-1} 处宽峰是 —OH 与 N—H 的伸缩振动峰, 取代后峰变得宽而且弱, 说明壳聚糖中的 —OH 和 —NH_2 被取代。 2916 cm^{-1} 处的甲基、亚甲基伸缩振动峰减弱, 说明壳聚糖羧甲基化后甲基、亚甲基的相对含量减少。由图 1 还可看出壳聚糖酰胺 I 带 1658 cm^{-1} 和酰胺 II 带 1560 cm^{-1} 与 —COO^- 伸缩振动峰重合成宽峰。 1072 、 1323 cm^{-1} 处是 C—O—C 的伸缩振动峰, 也有所加强, 说明了醚化反应的进行。

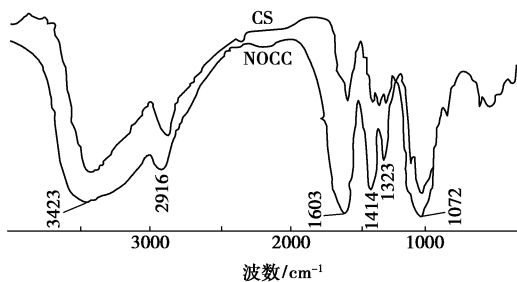


图 1 *N, O*-羧甲基壳聚糖(NOCC)与壳聚糖(CS)的红外光谱图

2.2 NOCC/PSF 复合纳滤膜的性能指标

实验结果显示 GA 交联的 NOCC/PSF 复合 NF

膜的流动电位(E) - 操作压力(ΔP)曲线向下, 其斜率 $\beta = -8.00 \text{ mV/MPa}$, 说明制备的虽然是一种两性的复合 NF 膜, 但其表面活性层可从无机盐溶液中吸附阴离子而荷负电^[13]。而 NOCC/PSF 复合 NF 膜的 MWCO 约为 625 g/mol 。

2.3 NOCC/PSF 复合纳滤膜的结构形貌表征

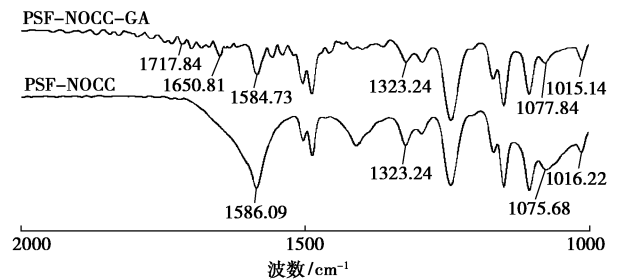


图 2 NOCC/PSF 复合 NF 膜的 ATR-IR 光谱

复合纳滤膜的 ATR-IR 光谱(图 2)中 1717.84 、 1650.81 cm^{-1} 处新的吸收峰分别对应于未反应的戊二醛的 —CO— 和新生成的希夫碱的 —C=N— 的伸缩吸收峰, 证明了戊二醛与羧甲基壳聚糖交联反应的发生。

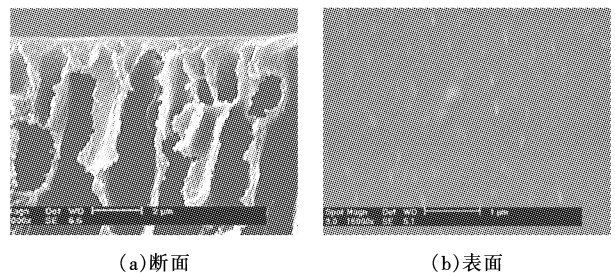


图 3 NOCC/PSF 复合 NF 膜的形貌

图 3 为 NOCC/PSF 复合 NF 膜的表面和断面形貌。复合 NF 膜表面致密无孔, 其断面最上部为一极薄的致密活性层, 中间为 PSF 超滤膜的致密层, 其下为 PSF 超滤膜的指状结构部分。图 4 为 NOCC/PSF 复合 NF 膜在 600 nm 尺度的二维和三维图像。膜表面呈起伏状。明暗度表征高低, 明亮处为峰,

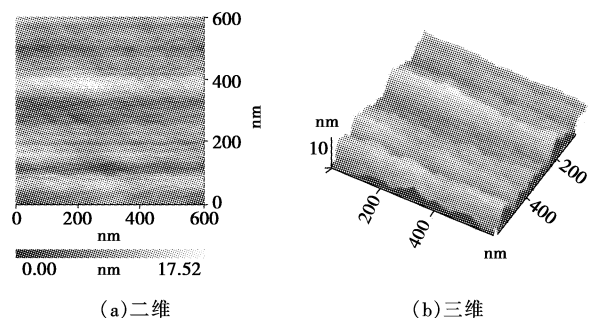


图 4 NOCC/PSF 复合 NF 膜的 AFM 表征

暗处为谷。扫描面积 $600\text{ nm} \times 600\text{ nm}$, 平均面粗糙度 (R_a) 2.363 nm , 最大高低差 ($P-V$) 18.66 nm , 均方粗糙度 (RMS) 2.970 nm 。

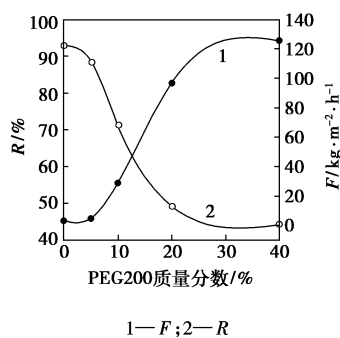
2.4 有机小分子添加剂对 NOCC/PSF 复合膜截留性能的影响

选择了 3 种有机小分子作为铸膜液的添加剂, 向 NOCC 质量分数为 1.0% 的活性层铸膜液中分别加入质量分数 5.0% 的 PEG200、甘油和 1,4-丁二醇, 测试其对 $1\text{ g/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的截留性能。根据表 1 的结果, 有机小分子添加剂的加入, 均使膜的通量增大, 这主要是由于有机小分子添加剂起到了致孔剂的作用。

表 1 有机小分子添加剂对 NOCC/PSF 复合膜截留性能的影响

有机小分子添加剂	$F/\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$R/\%$
无	3.0	92.7
PEG200	4.7	88.6
甘油	8.9	71.4
1,4-丁二醇	11.8	73.4

图 5 给出了添加剂 PEG200 的含量对 NOCC/PSF 复合 NF 膜性能的影响, NOCC/PSF 复合 NF 膜的通量随 PEG200 含量的增加而增加, 截留率则随之降低。



1— F ; 2— R

图 5 PEG200 含量对 NOCC/PSF 复合 NF 膜性能的影响

2.5 NOCC/PSF 复合膜对无机盐的截留顺序

NF 膜对无机盐的截留性能与离子价态和离子半径有关^[14]。NF 膜的分离机理包括传送、扩散和电迁移, 当无机盐浓度较低时, 电解质和离子之间的电荷作用将是主导因素^[15]。选择了 Na_2SO_4 、 NaCl 、 MgSO_4 和 MgCl_2 4 种无机盐作为测试物, 对 NOCC/PSF (Mem-1) 和活性层铸膜液中加入 5% 的 PEG200 所制得的 NOCC/PSF 复合 NF 膜 (Mem-2) 做了透过实验, 结果见表 2。

由表 2 可知, NOCC/PSF 复合膜对不同无机盐的截留顺序为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2$ 。这是

表 2 NOCC/PSF 复合 NF 膜对不同无机盐的截留

料液	Mem-1		Mem-2	
	$F/\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$R/\%$	$F/\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$R/\%$
Na_2SO_4	3.0	92.7	4.7	88.6
NaCl	5.1	30.2	5.9	27.8
MgSO_4	4.7	28.2	5.1	26.7
MgCl_2	10.1	7.5	10.5	7.2

因为以 NOCC 作为活性层材料, 使得活性层含有荷负电的固定解离基团; 同时, 两性复合膜表面活性层可从无机盐溶液中吸附阴离子而荷负电^[13], 从而表现出与荷负电纳滤膜相似的截留顺序^[16]。

参考文献

- [1] Trevry-Gootley K, Buckley C, Groves G. Reverse osmosis treatment and reuse of textile dyehouse effluents [J]. *Desalination*, 1983, 47: 313 - 320.
- [2] Williams M E, Bhattacharyya D, Ray R J, et al. Reverse osmosis: Selected applications [M] // Ho W S W, Sirkar K K. *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- [3] van der Host H C, Timmer J M K, Robbertsen T, et al. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in dairy industry: model for mass transport [J]. *J Membr Sci*, 1995, 104: 205 - 218.
- [4] Timer J M K, van der Horst H C, Robbertsen T. Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. *J Membr Sci*, 1993, 85: 205 - 216.
- [5] Timer J M K, Kromkamp J, Robbertsen T. Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration [J]. *J Membr Sci*, 1994, 92: 185 - 197.
- [6] Childress A E, and Elimelech M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 3710 - 3716.
- [7] 蒋挺大. 壳聚糖 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [8] 晋治涛. 羧甲基壳聚糖水凝胶和羧甲基壳聚糖盐的制备、性质及其应用研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004.
- [9] 刘长霞, 陈国华, 晋治涛, 等. N, O -羧甲基壳聚糖羧化度计算式的修正 [J]. *北京化工大学学报*, 2004, 31(2): 14 - 17.
- [10] 莫剑雄, 刘淑敏. 膜流动电势的有关理论及测量方法 [J]. *水处理技术*, 1991, 17(3): 153 - 160.
- [11] Bartels C R. A surface science investigation of composite membranes [J]. *J Membr Sci*, 1989, 45: 225 - 245.
- [12] 宋玉军, 刘福安, 赵晨阳, 等. 复合型纳滤膜的制备及表征 [J]. *北京化工大学学报*, 1999, 26(3): 38 - 45.
- [13] Afonso M D, de Pinho M N. Transport of MgSO_4 , MgCl_2 , and Na_2SO_4 across an amphoteric nanofiltration membrane [J]. *J Membr Sci*, 2000, 179: 137 - 154.
- [14] Petersen R J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. *J Membr Sci*, 1993, 83: 81 - 150.
- [15] Wang X, Wang W, Wang D. Experimental investigation on separation performance of nanofiltration membranes for inorganic electrolyte solutions [J]. *Desalination*, 2002, 145: 115 - 122.
- [16] 俞三传, 高从. 磺化聚醚砜纳滤膜性能研究 [J]. *水处理技术*, 2000, 26(2): 63 - 66. ■