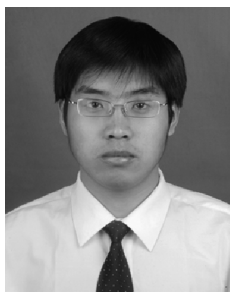


壳聚糖荷正电纳滤膜的研究进展

李 浩, 关毅鹏, 曹 震

(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)



李 浩

摘 要: 目前商业化的纳滤膜多为荷负电, 然而在某些特定领域, 荷负电膜因污染严重而不能胜任, 因此荷正电纳滤膜的研究越来越受到关注和重视。壳聚糖是一种资源丰富、价格低廉的天然高分子化合物, 具有良好的成膜性, 并且壳聚糖分子链中具有大量氨基, 它所形成的纳滤膜带有正电荷, 如果能够利用这种材料制备荷正电纳滤膜, 在工业上将具有重要意义。目前, 壳聚糖荷正电纳滤膜得到了广泛研究。对复合法、界面聚合法、共混法、化学接枝法、等离子体法制备荷正电壳聚糖纳滤膜进行了综述。同时相关应用研究表明, 壳聚糖荷正电纳滤膜可以用于单多价离子分离、海水淡化预处理、降低废水硬度等领域, 应用前景广阔。最后对壳聚糖荷正电纳滤膜未来的发展趋势进行了展望, 通过关键问题的突破, 期待壳聚糖荷正电纳滤膜早日实现商业化。

关键词: 壳聚糖; 荷正电; 纳滤膜; 膜制备; 膜应用

中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2016)03-0237-04

Progress in Positively Charged Nanofiltration Membrane of Chitosan

LI Hao, GUAN Yipeng, CAO Zhen

(The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, Tianjin 300192, China)

Abstract: Most of the commercial nanofiltration membrane is generally negatively charged. However, in certain areas, negatively charged nanofiltration membrane can not be employed because of membrane fouling. So positively charged nanofiltration membrane research is given more and more concern and attention. Chitosan, a abundant and low cost natural biopolymer, has good film forming properties. Chitosan nanofiltration membrane is positively charged because of amino groups on chitosan molecular chain. Therefore, the application of chitosan in positively charged nanofiltration membrane will have great significance to the industry. At present, chitosan positively charged nanofiltration membrane has been studied extensively. This paper is to summarize and analyze the preparation in positively charged nanofiltration membrane of chitosan, such as composite method, interfacial polymerization, blending method, graft reaction, plasma method. Research shows that the chitosan nanofiltration membrane can be generally used in selective separation of different electrolytes, seawater desalination pretreatment, the hardness removal of waste-water. Finally, this paper is to forecast its developmental trend. Substantive problem breakthrough is one of the keys whether commercial application of chitosan positively charged nanofiltration membrane can be achieved.

Key words: chitosan; positively charged; nanofiltration membrane; membrane preparation; membrane application

1 前 言

膜分离技术是近几十年来发展起来的一门新兴多学

科交叉的高新技术, 利用具有特殊选择透过性的有机高分子材料或无机材料, 形成不同形态的膜, 并在一定的驱动力作用下, 将双元或多元组分分离或浓缩。纳滤作为一种新型的膜分离技术, 已广泛应用于超纯水的制备、食品、化工、医药、环保等领域的各种浓缩和分离过程^[1-4]。

纳滤膜最早出现于 20 世纪 70 年代末, 是近年来国际上发展较快的膜品种之一, 其分离性能介于反渗透和超滤之间^[5], 操作压力较低, 允许一些无机盐特别是一

收稿日期: 2015-01-21

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目 (K-JBYWF-2013-G12); 海洋经济创新发展区域示范项目 (海水淡化与综合利用创新服务平台)

第一作者: 李 浩, 男, 1985 年生, 硕士, 工程师, Email: lihaoyu@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.03.11

价盐离子透过,对一、二价离子有不同选择性,兼有机物浓缩的功能,对小分子有机物有较高的截留特性。纳滤膜根据其表面所带电荷的不同可以分为荷负电纳滤膜、荷正电纳滤膜和荷电镶嵌膜^[6]。目前,已商品化的纳滤膜多数呈荷负电或中性,相比之下荷正电膜的研究却显得滞后很多。但是在某些特定领域,如燃料或生物大分子的分离和浓缩、阴极电泳漆废液的处理、药液和纯水中细菌内毒素的脱除等,荷负电膜因污染严重而不能胜任,因此荷正电膜的研究越来越受到关注和重视^[7-8]。

壳聚糖是一种价格低廉,无毒,易于改性的理想制膜原料,并且壳聚糖分子中具有大量氨基,化学结构式如图 1 所示,它所形成的纳滤膜将带有正电荷,同时利用壳聚糖不易繁殖微生物,抗菌的特性^[9-11],可提高纳滤膜抗污染性能,缓解荷电纳滤膜在实际应用中易遭受污染的状况,拓展纳滤膜的应用范围。如果能用这种材料制备荷正电纳滤膜,在工业上将具有重要意义。本文将对近年来壳聚糖荷正电纳滤膜的发展情况进行综述。

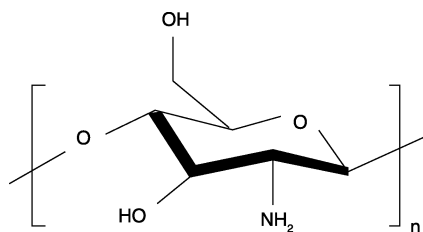


图 1 壳聚糖化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of chitosan

2 壳聚糖荷正电纳滤膜的制备

目前壳聚糖荷正电纳滤膜主要有以下几种制备方法:复合法、界面聚合法、共混法、化学接枝法、等离子体法等。

2.1 复合法制备壳聚糖荷正电纳滤膜

复合法是目前应用品种最多、产量最大的制备纳滤膜的方法,其原理是在高性能微孔基膜上复合一层超薄分离层^[12]。目前,壳聚糖荷正电纳滤膜常用的微孔基膜材料为聚砜、聚丙烯腈等,壳聚糖超薄分离层制备常用涂覆法。复合法的优点在于制备方法相对简单,可选取不同材料作为基膜和分离层,从而使纳滤膜性能最优化。

Deepak 等^[13]以聚丙烯腈为基膜,壳聚糖为分离层,采用戊二醛交联的方法制备壳聚糖/聚丙烯腈复合纳滤膜。研究表明,交联剂浓度和交联时间对膜性能影响较大,随着交联剂浓度和交联时间增加,膜水通量降低而截留率升高,同时该膜截留分子量为 550~700 DA。陈尧等^[14]以聚砜为基膜,壳聚糖为分离层,采用戊二醛-硫酸混合交联的方法制备壳聚糖/聚砜复合纳滤膜。研究表

明,在操作压力 1.6 MPa、流量 30 L/h、20 ℃ 条件下,纯水通量为 12.84 L/(m²·h),对 2 000 mg/L 的无机盐的截留顺序为 MgCl₂>MgSO₄>Na₂SO₄>NaCl,膜表面流动电位测试表明,制备的复合纳滤膜呈现一定的荷正电性。Seema 等^[15]采用戊二醛为交联剂制备壳聚糖/聚苯醚砜复合纳滤膜。相比其他常用基膜,聚苯醚砜基膜具有良好的机械性能,玻璃化转变温度达到 192 ℃,可在一定程度上提高复合纳滤膜的机械强度,为壳聚糖复合纳滤膜的制备又提供了一种新的可供选择的基膜。

2.2 界面聚合法制备壳聚糖荷正电纳滤膜

界面聚合法是利用两种反应活性很高的单体在两个互不相溶的溶剂界面处发生聚合反应,从而在多孔支撑体上形成一层很薄的分离层^[16]。界面聚合法是商业化纳滤膜制备过程中应用最广泛的方法,但在壳聚糖纳滤膜制备过程应用较少。张浩勤等^[17]以壳聚糖和均苯三甲酰氯为反应单体,通过界面聚合反应在聚砜/聚醚砜共混基膜上形成复合层制备纳滤膜。实验优化的界面聚合工艺条件为:壳聚糖 0.5%(质量分数,下同);均苯三甲酰氯 0.2%;壳聚糖溶液浸没基膜 10 min 后与均苯三甲酰氯溶液进行界面聚合反应 2 min,在 70 ℃ 下热处理 10 min 后,浸泡在 0.2% 十二烷基磺酸钠溶液中 2 h,然后晾干。在该条件下,膜对 PEG2000 的截留率可达到 92%,对 NaCl、MgCl₂、MgSO₄ 和 Na₂SO₄ 的截留率分别为 7.8%、19.4%、23% 和 32.8%。通过界面聚合反应引入阴离子型单体均苯三甲酰氯,可以降低膜对无机盐离子的截留率,提高对低分子量有机物的截留率。实验结果表明,该膜可用于分离分子量在 2 000 左右有机物与电解质。

2.3 共混法制备壳聚糖荷正电纳滤膜

共混法是将两种或多种高聚物在溶剂中进行液相共混,形成能有效发挥各组分优点的多组分体系,得到原有材料所不具备的优异性能,在相转化成膜时,利用它们之间的协同效应制成具有纳米级表层孔径的共混纳滤膜^[12]。候进等^[18]以壳聚糖-聚乙烯醇共混物为铸膜液,在聚丙烯腈基膜上流延成膜,采用戊二醛作为交联剂,制备壳聚糖-聚丙烯醇/聚丙烯腈荷正电复合纳滤膜。由于聚丙烯醇具有良好的成膜性和较高的韧性,可有效提高纳滤膜的水通量和力学性能。研究表明,所制备纳滤膜纯水渗透系数为 5.80 L/(h·m²·MPa),对不同类型无机盐溶液的截留顺序为: MgCl₂> MgSO₄> NaCl> Na₂SO₄,呈现出荷正电复合纳滤膜的截留特征,其流动电位曲线也进一步说明了纳滤膜荷正电性。在上述实验基础上,候进等^[19]又将小分子添加剂加入到铸膜液中,研究表明,1-2 丙二醇添加剂在保证截留率不发生明显下降的情况下,能显著提高膜的通量。Yan 等^[20]先将甲基丙

烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和丙烯酸羟乙酯(HEA)共聚生成聚合物PDMCHEA,然后将壳聚糖(CS)与聚合物PDMCHEA共混,以聚砜(PSF)为基膜、戊二醛为交联剂制备CS-PDMCHEA/PSF共混荷正电纳滤膜。研究表明,聚合物PDMCHEA的加入可有效提高膜的机械性能,当PDMCHEA含量为25%时,膜断裂伸长率可提高2.4倍,拉伸强度可提高2倍;当PDMCHEA含量为50%时,在测试条件0.6 MPa, 25℃,无机盐溶液浓度为1 000 mg/L下,膜纯水通量为20.6 L/(m²·h),对ZnCl₂和NaCl截留率分别为97.5%和57.1%。

2.4 化学接枝法制备壳聚糖荷正电纳滤膜

壳聚糖季铵盐作为一种分子结构中带有季铵基的水溶性阳离子型壳聚糖衍生物,具有良好的抗菌性、成膜性、吸湿保湿性、吸附絮凝性等性能^[21]。Huang等^[22]通过化学接枝法将季铵盐基团引入壳聚糖分子链上,然后将壳聚糖季铵盐在聚丙烯腈基膜表面流延成膜,通过甲苯二异氰酸酯交联形成壳聚糖季铵盐荷正电纳滤膜。研究表明,在20℃和料液流速为30 L/h时,膜的纯水渗透系数为8.96 kg/(m²·h·MPa),对不同类型无机盐溶液的截留顺序为:MgCl₂>NaCl>MgSO₄>Na₂SO₄,呈现出荷正电复合纳滤膜的截留特征,其流动电位曲线也进一步说明了纳滤膜荷正电性。李赛赛等^[23]在碱性体系下,用N-甲基-2-吡咯烷酮对壳聚糖进行改性,得到三甲基壳聚糖酰氯。然后采用流延的方法在聚砜基膜表面成膜,以碱性体系下环氧氯丙烷/乙醇混合溶液为交联剂,制备三甲基壳聚糖/聚砜复合纳滤膜。研究表明,在25℃和料液流速为45 L/h时,膜的纯水渗透系数为14.09 L/(m²·h·MPa),对不同类型无机盐溶液的截留顺序为:MgCl₂>NaCl>MgSO₄>Na₂SO₄,呈现出荷正电复合纳滤膜的截留特征。与环氧氯丙烷交联时间长达20 h相比,本研究中采用的混合溶液交联剂交联时间仅为2 h,交联时间的缩短,制膜工艺的简化,为经济有效的工业化生产提供了可行性依据。

2.5 等离子体法制备壳聚糖荷正电纳滤膜

低温等离子体作用可以在聚合物材料表面诱发自由基转移、交联、裂解、氧化等化学反应,在膜表面数百纳米范围内发生物理与化学变化,赋予材料新特性,对聚合物本体性能的影响甚微,改性过程易控制、操作简单、成本低、无环境污染^[24]。等离子体法对壳聚糖荷正电纳滤膜表面进行改性的研究较少,张茜等^[25]采用氮气低温等离子体对壳聚糖/聚丙烯腈复合纳滤膜进行表面改性。等离子体的刻蚀作用,不仅能扩大膜孔,也能增加膜表面的胺基密度和因质子化效应而产生的荷正电密度。研究表明,以20 Pa压力、50 W功率的氮气低温等离子

体对壳聚糖/聚丙烯腈复合纳滤膜表面处理2 min,可使膜表面亲水性增加,平整度明显改善,对带有荷正电的γ-氨基丁酸溶液的通量和截留率同步提升。

3 壳聚糖荷正电纳滤膜的应用

Huang等^[26-29]采用不同的交联剂制备了壳聚糖季铵盐/聚丙烯腈复合纳滤膜,研究表明,复合纳滤膜对不同类型无机盐溶液的截留率不同,对MgCl₂和CaCl₂截留率较高,对NaCl、KCl、MgSO₄、Na₂SO₄、K₂SO₄等截留率较低。上述结果表明,壳聚糖荷正电纳滤膜可以用于单多价离子分离、海水淡化预处理、降低废水硬度等。黄瑞华^[30]制备了壳聚糖季铵盐荷正电纳滤膜,并考察了其在卤水制取光卤石工艺和褐藻酸钠生产废水处理中的应用。结果表明,稀释后的原卤水经两段纳滤法对Ca²⁺、Mg²⁺能够达到很好的脱除,加入水氯镁石洗涤一次,就可获得纯度较高的光卤石;对褐藻酸钠废水处理能有效去除废水中的COD_{cr}和Ca²⁺,出水水质完全可再回收利用于生产工艺中,浓缩的钙液可以回用生产褐藻酸钠。

张茜等^[31]采用乙二醇与氮气混合气体等离子体改性壳聚糖-聚丙烯腈聚合纳滤膜,提高纳滤膜在较弱酸性条件下表面荷正电密度。研究表明,在弱酸性溶液中,于0.1 MPa压力下,混合气体等离子体改性的壳聚糖膜对γ-氨基丁酸的截留率为对醋酸钠截留率的2.34倍,远高于未改性膜的1.58倍,并且对两者表现出更强的分离能力。余亮等^[32]利用壳聚糖改性的氧化石墨烯作为添加剂,制备壳聚糖-氧化石墨烯/聚醚砜有机无机杂化纳滤膜。研究表明,杂化纳滤膜的亲水性和离子交换容量显著提高,对PEG400具有较高的截留率而对电解质的截留率明显下降,因此该膜对一定分子量的有机物和电解质的分离具有较好的应用前景。

综上所述,壳聚糖荷正电纳滤膜具有良好的性能和应用前景。然而,壳聚糖荷正电纳滤膜在实际工程中应用较少,还处于实验室应用阶段。因此需要加快壳聚糖荷正电纳滤膜的研发速度,提高膜综合性能,推进其在实际工程中的应用。

4 壳聚糖荷正电纳滤膜的发展趋势

壳聚糖具有良好的成膜性、易于化学改性和交联、耐碱及有机溶剂,交联后耐酸、还具有良好生物相容性及可降解性且价格低廉,是理想的制膜材料,开展壳聚糖荷正电纳滤膜研究具有重要的现实意义。然而,目前壳聚糖荷正电纳滤膜还没有商业化生产,大部分研究还处于实验室阶段。为了促进壳聚糖荷正电纳滤膜得到更广泛的应用,早日实现商业化,未来需要重点突破以下

3 方面:

(1)对壳聚糖进行化学改性,通过提高材料表面正电荷密度,制备带有更高荷正电的纳滤膜,提高膜的分离选择性;

(2)将壳聚糖与纳米材料进行复合,如石墨烯、纳米银等,利用材料间相互协同效应,赋予复合材料新的特性,提高膜的综合性能;

(3)优化制膜条件,简化制膜工艺,缩短制膜时间,降低制膜成本,开发制膜设备,为壳聚糖荷正电纳滤膜的商业化提供可能。

参考文献 References

- [1] Bart V B, Carlo V. *Environmental Pollution* [J], 2003, 122 (3): 435-445.
- [2] Peter E. *Environmental Progress* [J], 1988, 7(1): 58-62.
- [3] Ratana J, Anawat S, Piyanoot L. *Desalination* [J], 2000, 130 (2): 177-183.
- [4] Huang Ruihua (黄瑞华), Chen Guohua (陈国华), Sun Mingkun (孙明昆), et al. *J Wuhan Univ (Nat Sci Fd)* (武汉大学学报 理学版) [J], 2007, 53(6): 695-700.
- [5] Yang Yanhong (杨艳红), Fang Wenji (方文骥). *Henan Chemical Industry* (河南化工) [J], 2007, 24(5): 10-12.
- [6] Deng Jianmian (邓建绵), Liu Jindun (刘金盾), Zhang Haoqin (张浩勤), et al. *Industrial Safety And Environmental Protection* (工业安全与环保) [J], 2007, 33(12): 1-3.
- [7] Hideto M, Yoshiro K, Yuichi N. *Journal of Applied Polymer Science* [J], 1999, 72(3): 397-404.
- [8] Han Runlin (韩润林), TuoWeining (拓卫宁), Zhang Longlong (张龙龙), et al. *Journal of Ankang University* (安康学院学报) [J], 2012, 24(2): 100-102.
- [9] Kumar M. *Reactive & Functional Polymers* [J], 2000, 46(1): 1-27.
- [10] Jiang Tingda (蒋挺大). *Chitosan* (壳聚糖) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 2006, 158-168.
- [11] Han Runlin (韩润林). *Plastics Science and Technology* (塑料科技) [J], 2014, 42(1): 38-42.
- [12] Li Guodong (李国东), Wang Xiaolu (王晓璐). *Chinese Materials Science Technology & Equipment* (中国材料科技与设备) [J], 2013, 9(4): 1-4.
- [13] Deepak A M, Ashwani K. *Separation and Purification Technology* [J], 2000, 21: 27-38.
- [14] Chen Yao (陈尧), Chen Guohua (陈国华), Chen Rong (陈容), et al. *Membrane Science and Technology* (膜科学与技术) [J], 2007, 27(4): 31-36.
- [15] Seema S S, Suraya A R, Ismail A F, et al. *Desalination* [J], 2013, 315: 135-141.
- [16] Tang Beibei (汤蓓蓓), Xu Tongwen (徐铜文), Wu Peiyi (武培怡). *Progress in Chemistry* (化学进展) [J], 2007, 19(9): 1428-1435.
- [17] Zhang Haoqin (张浩勤), Zhang Jie (张婕), Zhu Yanqing (朱艳青), et al. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报) [J], 2009, 23(3): 522-526.
- [18] Hou Jin (侯进), Chen Guohua (陈国华). *Journal of Functional Materials* (功能材料) [J], 2009, 40(40): 1723-1726.
- [19] Hou Jin (侯进), Liu Bo (刘波), Chen Guohua (陈国华). *Modern Chemical Industry* (现代化工) [J], 2010, 30(2): 214-217.
- [20] Yan L J, Quan F A, Feng Y Z, et al. *Desalination* [J], 2015, 357: 8-15.
- [21] Wang Hedong (王河东), Wang Jiangtao (王江涛). *J Wuhan Univ (Nat Sci Fd)* (武汉大学学报理学版) [J], 2011, 57(1): 33-37.
- [22] Huang R H, Chen G H, Yang B C, et al. *Separation and Purification Technology* [J], 2008, 61: 424-429.
- [23] Li Saisai (李赛赛), Gao Xueli (高学理), Wang Zhi (王智), et al. *Membrane Science and Technology* (膜科学与技术) [J], 2013, 33(3): 44-48.
- [24] Yang Qing (杨庆), Li Peng (李鹏), Ding Yun (丁昀), et al. *Polymer Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程) [J], 2013, 29(7): 80-83.
- [25] Zhang Qian (张茜), Jin Xiaoyi (金晓懿), Shen Xinyuan (沈新元). *Journal of Functional Polymers* (功能高分子学报) [J], 2014, 27(2): 138-146.
- [26] Huang R H, Chen G H, Sun M K, et al. *Journal of Membrane Science* [J], 2006, 286: 237-244.
- [27] Huang R H, Chen G H, Sun M K, et al. *Separation and Purification* [J], 2008, 58: 393-399.
- [28] Huang R H, Chen G H, Sun M K, et al. *Carbohydrate Polymers* [J], 2007, 70: 318-323.
- [29] Huang R, Chen G, Sun M, et al. *Carbohydrate Research* [J], 2006, 341: 2777-2784.
- [30] Huang Ruihua (黄瑞华). *Thesis is for Doctorate* (博士论文) [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007.
- [31] Zhang Qian (张茜), Shen Xinyuan (沈新元). *Materials Review* (材料导报) [J], 2014, 28(11): 5-11.
- [32] Yu Liang (余亮), Zhang Yatao (张亚涛), Liu Jindun (刘金盾). *Chemical Research In Chinese Universities* (高等学校化学学报) [J], 2014, 35(5): 1100-1105.

(编辑 盖少飞)