

聚酰亚胺/UiO-66 薄层纳米复合膜的制备及其纳滤性能

代新雷¹, 马文中^{1,2}, 钟 璟^{1*}, 张新妙³, 孟凡宁³

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州 213164;

2. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏省环境友好高分子材料重点实验室, 常州 213164;

3. 中国石化北京化工研究院 环境保护研究所, 北京 100013)

摘要: 传统纳滤膜面临“trade-off”效应, 不能够在保证截留的情况下提高膜通量. 为解决这一问题, 将 UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 2 种金属有机框架(MOFs)纳米材料分别引入水相和有机相, 通过界面聚合反应, 辅以亚胺化处理制备 4 种不同的聚酰亚胺(PI)复合纳滤(NF)膜, 研究 UiO-66 的氨基化及不同添加方式对膜的结构及分离性能的影响. 结果表明, 与纯 PI NF 膜相比, 4 种 PI 复合 NF 膜具有更好的亲水性. UiO-66-NH₂ 添加水相具有最佳的纳滤性能, 对 CaSO₄ 的截留为 91%, 水通量为 219 L/(m² · h · MPa). 4 种 PI 复合 NF 膜在有机溶剂(THF、DMAc、MT、NMP)中浸泡 48 h 后, 其通量衰减 < 0.1%, CaSO₄ 的截留率变化 < 1%; 在 120 h 的长期运行中, 通量衰减量在 9~17 L/(m² · h · MPa)之间, 具有较好的稳定性.

关键词: UiO-66; 水相添加; 有机相添加; 聚酰亚胺

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0089-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.011

纳滤(NF)膜作为一种压力驱动膜^[1], 对多价离子、小分子和高分子量有机物具有良好的分离效果^[2], 可以应用于如海水淡化、工业废水处理、有机溶剂回收等更多领域^[3-4]. NF 技术的关键在于选择适合的 NF 膜材料, 这种膜材料通常需要具备可塑性、良好的机械性能和化学惰性^[5]. 芳香族聚酰亚胺(PI)具有刚性的分子链结构和强大的分子间作用力, 因此由其制备的 PI NF 膜具有一定的耐溶剂性; 同时, 分子链上的羰基能与水形成氢键, 赋予了 PI NF 膜较好的亲水性^[6]. 但 PI NF 膜仍存在渗透通量和分离效率此增彼消的矛盾, 而保证膜分离效率的同时提高膜的渗透通量是提高膜纳滤性能的关键.

因此可采用具有促进渗透的纳米粒子进行有机-无机杂化改性, 使 PI NF 膜具有优异的分离特性和优良的化学稳定性. 金属有机框架 MOFs 具有一定的孔隙率和耐酸耐碱性, 其孔径可调控, 结构多样化, 并且与聚合物基质有更好的亲和力, 在形成相对理想的界面空隙的同时不会明显牺牲溶质的截留^[7-9]. Chen 等^[10]采用 UiO-66 及 UiO-66-NH₂ 作为纳米材料分别加入到水相和有机相中. 结果表明, 在有机相加入 UiO-66 制备的膜通量为 87.8 L/(m² · h), 相对于在水相中加入纳米颗粒制备的膜而言, 通量更高. Aghili 等^[11]制备了凝胶基 UiO-66-NH₂ 并将其加入到有机相溶液中, 用于界面聚合

收稿日期: 2023-06-13; 修改稿收到日期: 2023-08-15

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技项目(219020-2); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX22_3096)

第一作者简介: 代新雷(1998-), 男, 安徽宿州人, 硕士研究生, 研究方向膜分离. * 通讯作者, E-mail: zjwyz@cczu.edu.cn

引用本文: 代新雷, 马文中, 钟 璟, 等. 聚酰亚胺/UiO-66 薄层纳米复合膜的制备及其纳滤性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 89-96.

Citation: Dai X L, Ma W Z, Zhong J, et al. Preparation of polyimide/UiO-66 thin film nanocomposite membrane and its nanofiltration performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 89-96.

制备聚酰胺复合纳滤膜,获得的水通量为 $316 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,对甲基橙(MO-327 Da)的截留率为 92.2%。因此,界面聚合过程中添加 UiO-66 制备 NF 膜可以有效获得高渗透性和高分离效率的 PI NF 膜。笔者制备了 UiO-66 和 UiO-66-NH₂,并将其掺杂于 PI 分离层。将上述 2 种纳米粒子添加水相(间苯二胺-MPDA)和有机相(均苯四甲酰氯-BTAC、均苯三甲酰氯-TMC)中,通过真空辅助界面聚合法,制备了 4 种不同结构的 PI 复合 NF 膜。同时,探究其纳滤性能、耐溶剂性能及长期运行稳定性。

1 实验部分

1.1 实验材料

间苯二胺(MPDA),正己烷,乙酸酐,三乙胺,丙酮,无水乙酸,无水甲醇,硫酸钙(CaSO₄),均购自国药集团化学试剂有限公司;均苯四甲酰氯(BTAC),采用本课题组之前的方法合成^[12];均苯三甲酰氯(TMC),四氯化锆(ZrCl₄),对苯二甲酸(H₂BDC),2-氨基对苯二甲酸(BDC-NH₂),聚乙二醇(PEG),固绿(FCF),均购自阿拉丁化学试剂有限公司;聚四氟乙烯(PTFE)膜,购自常州晋纯环保科技有限公司。

1.2 UiO-66 及 UiO-66-NH₂ 的制备

UiO-66 及 UiO-66-NH₂ 采用本课题组之前的方法制备^[13]。

1.3 真空辅助界面聚合制备 PI/UiO-66 复合 NF 膜

将 MPDA 水相溶液(质量分数 5%)通过真空过滤的方式负载到 PTFE 撑体表面。随后与有机相溶液(BTAC 质量分数 0.2%, TMC 质量分数 0.08%)界面聚合,用正己烷冲洗掉表面多余的有机相溶液后,将膜浸入混合溶液($V_{\text{乙酸酐}} : V_{\text{三乙胺}} : V_{\text{丙酮}} = 3 : 1 : 10$)经 8 h 化学亚胺化,制备得到 PI NF 膜。将 UiO-66(UiO-66-NH₂)分别以占水相单体(MPDA 质量分数 5%)和有机相单体(BTAC 质量分数 0.2%)0.2.5%、5%、7.5%、10%的质量分数添加,以上述方法制备 PI 复合 NF 膜。当通过水相溶液添加时, $M_{\text{U}-x}$ 和 $M_{\text{H}-x}$ 分别代表 PI/UiO-66 和 PI/UiO-66-NH₂ 复合 NF 膜; x 为 UiO-66 或 UiO-66-NH₂ 占水相单体的质量分数;当通过有机相添加时,不同的膜被命名为 $MO_{\text{U}-x}$ 膜和 $MO_{\text{H}-x}$ 膜(MO_{U} 为 PI/UiO-66 复合 NF 膜; MO_{H} 为 PI/UiO-66-NH₂ 复合 NF 膜; x 为 UiO-66 或 UiO-66-NH₂ 占有机相单体的质量分数)。

1.4 PI 复合 NF 膜的表征

采用 Carl Zeiss-SUPRA55 扫描电子显微镜(SEM)对膜的表面形貌进行表征,采用 JC2000D1(WCA)对 PI 复合 NF 膜的亲疏水性进行测试,采用 Nicolet-IS50(FTIR)表征复合 NF 膜的化学结构,采用 SurPASS-3(Zeta)表征复合 NF 膜的表面电位,在浓度为 0.1 mol/L 氯化钾(KCl)溶液中测试膜在不同 pH 值(3~10)的 Zeta 电位。

1.5 PI/UiO-66 复合 NF 膜的性能测试

在 0.5 MPa 操作压力下,膜对 0.5 g/L 聚乙二醇(PEG)400、600、800、1000 水溶液及 0.5 g/L CaSO₄ 的水溶液和 FCF/溶剂(水、EtOH、DMF)的截留率和通量作为性能评价指标,通量及截留率的计算公式如式(1)、式(2)所示。进料液和渗透液中的 Ca²⁺ 和 SO₄²⁻ 浓度用电导率仪测量,溶液中 FCF 的浓度用紫外分光光度计测量。FCF 的最大吸收波长为 628 nm,其标准曲线的线性相关系数的平方(R^2)为 0.999 6。

渗透性能计算公式如式(1)。

$$R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $R(\%)$ 为截留率; C_1 、 C_2 (g/L) 分别为进料、渗透盐溶液质量浓度。

透过性能计算公式如式(2)。

$$J = \frac{V}{S \times t} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $J(\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}))$ 为渗透通量; $S(\text{m}^2)$ 为膜的有效面积; $V(\text{L})$ 为渗透液体积; $t(\text{h})$ 为渗透一定体积的溶液所需时间。

2 结果与讨论

2.1 PI/UiO-66 复合 NF 膜的化学组成、亲水性及形貌表征

图 1(a)分别是纯 PI NF 膜、UiO-66(UiO-66-NH₂)通过添加水相和有机相制备的 PI 复合 NF 膜的红外谱图。图中 1780 和 1720 cm^{-1} 左右的峰是由 $\text{C}=\text{O}$ 引起的, 1374 cm^{-1} 左右为 $\text{C}-\text{N}$ 的吸收峰,PI 膜中典型的酰亚胺环结构在 720 cm^{-1} 左右显示出 1 个峰值^[14]。对于 PI 复合 NF 膜,Zr-O 的峰在 780 cm^{-1} 左右,表明 UiO-66 及 UiO-66-NH₂ 添加到了 PI NF 膜的分离层中。并且,酰亚胺环吸收峰的出现证明在 PTFE 支撑层上成功制备了 PI 复合 NF 膜。如图 1(b)给出了纯 PI 及 4 种 PI 复合

NF 膜的水接触角数据. 可以看出, 添加 UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 的 PI 复合 NF 膜具有更低的水接触角, 由于 UiO-66 (UiO-66-NH₂) 的表面含有一COOH、Zr⁴⁺ 离子及-NH₂ 基团^[15], 亲水性更好. UiO-66 (UiO-66-NH₂) 通过添加有机相与添加水相制备的 PI 复合 NF 膜具有较低的水接触角. 这是因为相对于有机相单体向水相溶液中扩散, 水相单体向有机相溶液中扩散相对容易, 因此界面聚合侧重于有机相界面^[16]. UiO-66 (UiO-66-NH₂) 添加水相时, 部分纳米粒子位于 PI 分离层以下, UiO-66 (UiO-66-NH₂) 的纳米通道被分离层阻挡, 而其添加有机相时, 部分嵌入 PI 分离层中, 其纳米通道更有利于水的运输.

图 2 中 UiO-66 及 UiO-66-NH₂ SEM 形貌结构表明, UiO-66 的粒径约为 480 nm, UiO-66-NH₂ 的粒径约为 130 nm. 造成 2 种 MOF 材料粒径差异

的原因在于: 它们的合成条件不同, 其反应条件 (如反应温度、反应时间、反应物浓度等) 可能会影响晶体的形成和生长速率, 从而导致晶体大小的不同. 此外, UiO-66-NH₂ 中的氨基功能化基团也可能会影响晶体的形成和生长速率, 进而影响其粒径大小. 而膜的 SEM 表面形貌表明, 添加水相制备的 PI 复合 NF 膜 (M_{U-10}、M_{H-10}) 表面出现褶皱结构; 与上述 2 种膜相比, 添加有机相制备的 PI 复合 NF 膜 (MO_{U-10}、MO_{H-10}) 表面主要为点状图灵结构^[17], 相对于 M_{U-10} 与 M_{H-10}, 其表面相对松散. 添加方式的不同主要影响 MPDA 的扩散, 调控界面聚合反应速率, 因此造成膜表面形貌的差异. 其断面形貌可以观察到, 对于 4 种 PI 复合 NF 膜, 其膜厚均在 1 μm 左右, 而 UiO-66 及 UiO-66-NH₂ 的粒径均小于 500 nm, 因此未在膜的表面观察到明显的 UiO-66 及 UiO-66-NH₂.

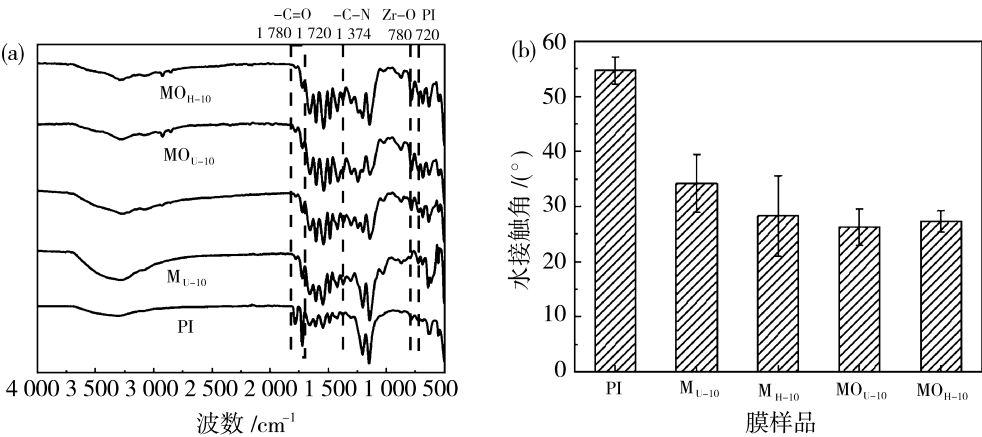


图 1 PI/UiO-66 复合 NF 膜的(a)红外谱图;(b)水接触角
Fig. 1 PI/UiO-66 composite NF membrane (a) FTIR; (b) WCA

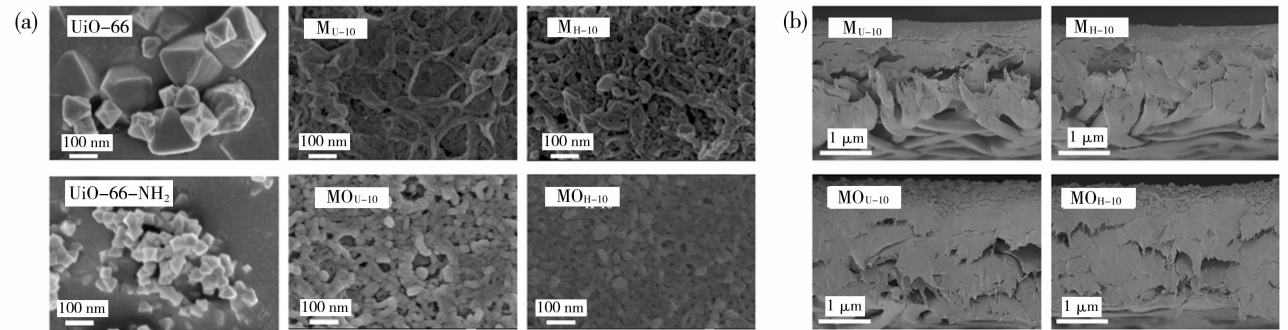


图 2 SEM(a)UiO-66、UiO-66-NH₂ 及 PI/UiO-66 复合 NF 膜的表面;(b)PI/UiO-66 复合 NF 膜的断面
Fig. 2 SEM (a) surface of UiO-66, UiO-66-NH₂ and PI/UiO-66 composite NF membrane; (b) cross-sectional of PI/UiO-66 composite NF membrane

2.2 PI/UiO-66 复合 NF 膜的纳滤性能表征

图 3 是 PI/UiO-66 复合 NF 膜对 CaSO₄ 盐溶液体系的纳滤性能数据. 从水相和有机相中 UiO-66 (UiO-66-NH₂) 添加量考察了其对 PI 复合 NF

膜纳滤性能的影响. 可以看出, UiO-66-NH₂ 添加有机相制备的 PI 复合 NF 膜具有更高的水通量, 可以达到 220 L/(m² · h · MPa), 但截留为 89. 7%. UiO-66-NH₂ 具有良好的亲水性, 在水相溶液中的分散性更好, 结合图 2 中形貌结构, UiO-66-NH₂ 添加水相制备的 PI 复合 NF 膜具有相对致密的膜表面, 在保证截留为 91% 时, 其通量最高为 219 L/(m² · h · MPa). 其纳滤性能优于文献报道的大部分 UiO-66 改性 NF 膜(表 1). 而造成 UiO-66 及 UiO-66-NH₂ 添加水相和有机相时, 制备的 PI 复合 NF 膜分离性能不同的原因在于: 其一, UiO-66-NH₂ 具有氨基官能团, 而 UiO-66 没有,

氨基官能团的存在增强了 UiO-66-NH₂ 的亲水性, 从而影响了膜的水通量和截留率; 其二, 在水相和有机相中, UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 纳米颗粒的分散性有所不同, 纳米颗粒的分散性会影响界面聚合过程中形成的 PI NF 膜的均匀性和结构, 进一步影响膜的分离性能; 其三, UiO-66 及 UiO-66-NH₂ 添加水相时, 2 种纳米粒子水化放热会加速 MPa 向有机相的扩散, 而 2 种纳米粒子添加有机相时, 纳米粒子会增加正己烷溶液的黏度, 减缓 MPa 向有机相的扩散, 扩散速率的不同也会影响界面聚合过程中形成的 PI NF 膜, 对 NF 膜的分离性能也会产生一定的影响^[18].

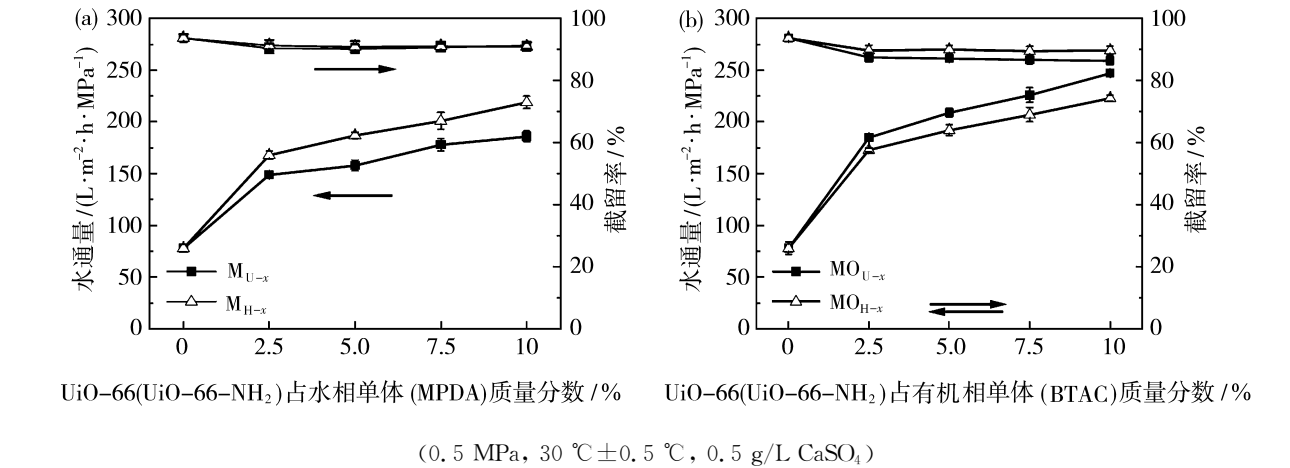


图 3 (a)M_{U-x}及 M_{H-x}; (b)MO_{U-x}及 MO_{H-x}纳滤性能

Fig. 3 Nanofiltration performance of (a) M_{U-x} and M_{H-x}; (b) MO_{U-x} and MO_{H-x}

表 1 UiO-66 改性 NF 膜的纳滤性能比较

Table 1 Nanofiltration performance comparison for modified NF membranes with UiO-66

膜	分离体系	操作压力/MPa	水通量/(L · m ⁻² · h ⁻¹ · MPa ⁻¹)	截留率/%	参考文献
PA/C-UiO-66	Na ₂ SO ₄	0.6	98	96.0	[19]
PA/Lys@UiO-66	CaCl ₂	0.3	183	93.0	[20]
PA/UiO-66-NH ₂	Na ₂ SO ₄	0.6	122	97.5	[21]
PA/UiO-66-NH ₂	Na ₂ SO ₄	0.5	146	99.0	[22]
PI	CaSO ₄	0.4	91	93.0	[14]
PI/UiO-66-NH ₂ (添加水相)	CaSO ₄	0.5	219	91.0	本工作

图 4 为 PI 复合 NF 膜对不同分子量 PEG 的纳滤性能, 其中 UiO-66 (UiO-66-NH₂) 添加水相溶液制备的 PI 复合 NF 膜对 PEG 600 和 800 的截留率分别约为 82% 和 96%; 添加有机相溶液制备的 PI 复合 NF 膜对 PEG 600 和 800 的截留率分别约为 80% 和 95%. 对比可知, 添加有机相时, PI 复合 NF 膜对 PEG 600 和 800 的截留率出现了一定程度的下降. 而 PEG 的截留率与膜的孔径大小是相对应, 孔径更大, 其水通量更高. 当 PEG 的溶质截留率

≥50% 时, 根据 PEG 的斯托克斯半径利用概率密度函数估算了平均膜孔半径^[23-24]; UiO-66 (UiO-66-NH₂) 添加水相溶液制备的 PI 复合 NF 膜的平均膜孔半径分别为 0.93 nm 和 0.91 nm; UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 添加有机相制备的 PI 复合 NF 膜的平均膜孔半径分别为 0.99 nm 和 0.94 nm. 这也说明了添加方式调控了界面聚合过程, 对膜的截留性能产生了影响.

如图 5 所示测试了 PI 复合 NF 膜的 Zeta 电位

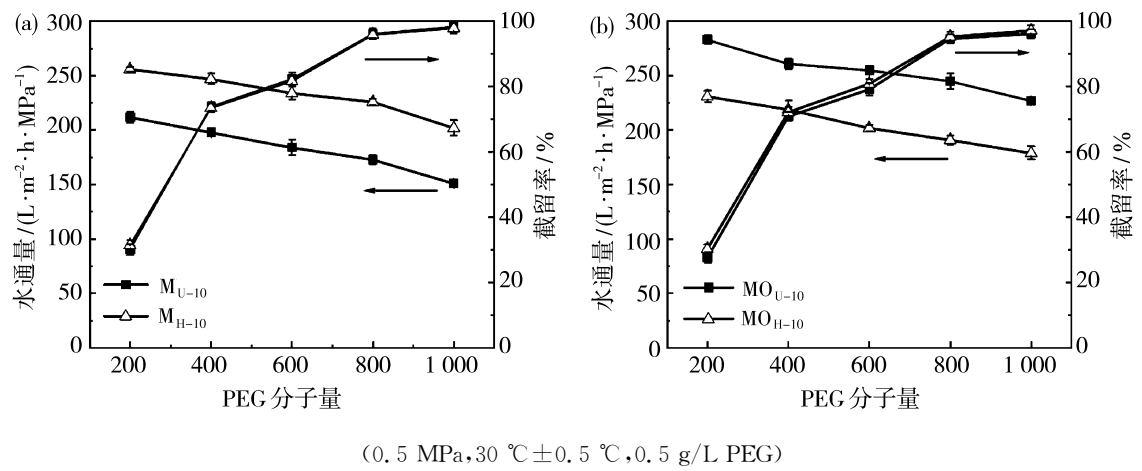


图 4 (a) M_{U-10} 及 M_{H-10} ; (b) MO_{U-10} 及 MO_{H-10} 的 PEG 截留性能

Fig. 4 PEG rejection (a) M_{U-10} and M_{H-10} ; (b) MO_{U-10} and MO_{H-10}

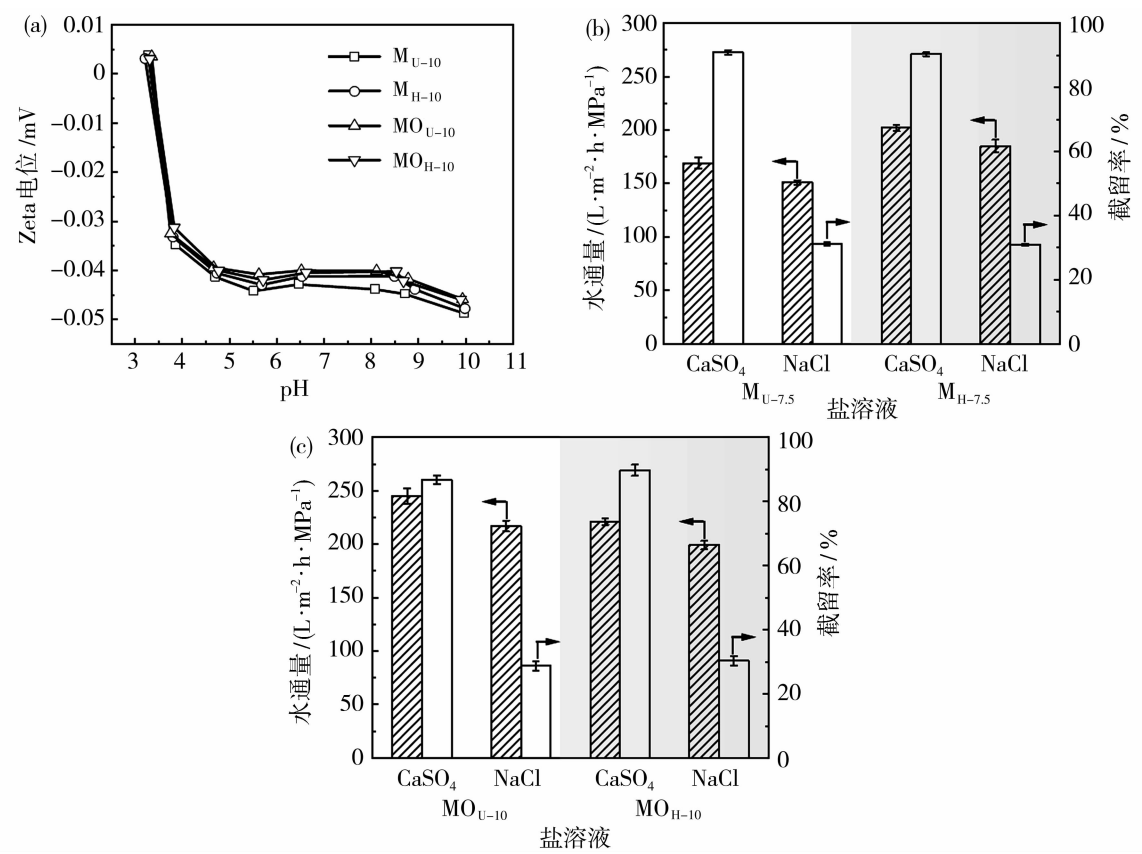


图 5 PI/UiO-66 复合 NF 膜: (a) Zeta 电位; (b) M_{U-10} 及 M_{H-10} ; (c) MO_{U-10} 及 MO_{H-10} 对不同盐溶液纳滤性能

Fig. 5 PI/UiO-66 composite NF membrane (a) Zeta; The impact of different salt solutions on nanofiltration performance; (b) M_{U-10} and M_{H-10} ; (c) MO_{U-10} and MO_{H-10}

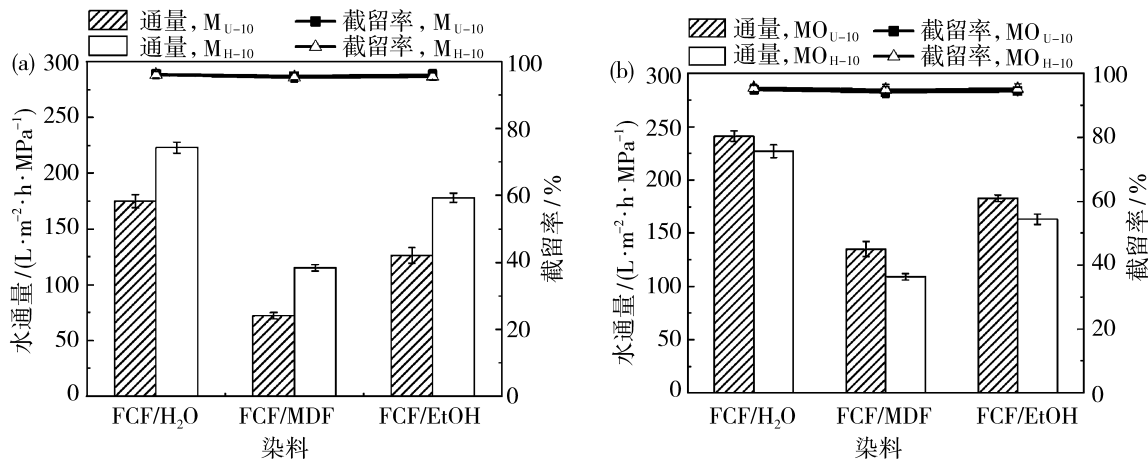
及其对不同盐的纳滤性能。图 5(a) 中 4 种 PI 复合 NF 膜的 Zeta 电位等电点在 pH=3.5 左右, 在 pH>3.5 时, 4 种膜的 Zeta 电位均呈现负电荷, UiO-66(UiO-66-NH₂) 及添加方式并未对 PI 复合 NF 膜的表面电荷产生影响。4 种 PI 复合 NF 膜对不同

盐的截留顺序为 CaSO₄>NaCl。这是由膜的筛分和 Donnan 效应共同决定的。

图 6 显示, 在 FCF/H₂O、FCF/有机溶剂(DMF、EtOH)体系下, 探究添加水相和有机相制备的 4 种 PI 复合 NF 膜对染料的截留率。添加水相制

备的 M_{U-10} 及 M_{H-10} 在 FCF/(H₂O、DMF、EtOH) 体系下对 FCF(808 Da) 的截留率均约为 96%，而添加有机相制备的 MO_{U-10} 及 MO_{H-10} 在相同体系下对 FCF 的截留率没有明显变化，约为 95%。上述 4 种膜相比于在 FCF/H₂O 体系下，在 FCF/(DMF、

EtOH) 中通量下降的原因在于 DMF 和 EtOH 的分子量比水大，因此在 FCF/有机溶剂体系下的通量会出现不同程度的下降^[14]。但上述 4 种膜在极性溶剂环境下，膜截留性能不会受到影响，具有一定的耐溶剂性。



(0.5 MPa, 30 °C ± 0.5 °C, 0.5 g/L)

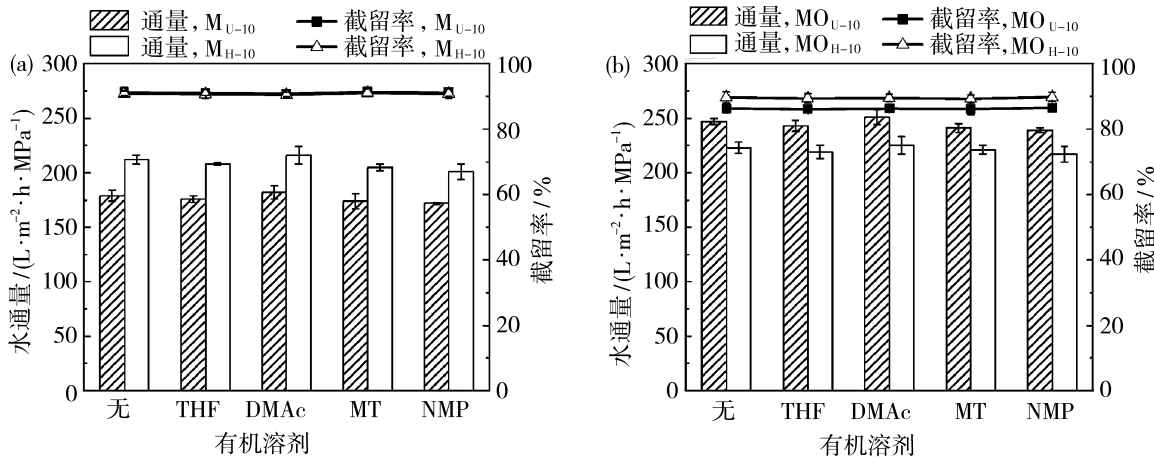
图 6 染料的纳滤性能(a) M_{U-10} 及 M_{H-10} ; (b) MO_{U-10} 及 MO_{H-10}

Fig. 6 Dyes rejection of (a) M_{U-10} and M_{H-10} ; (b) MO_{U-10} and MO_{H-10}

图 7 为 PI 复合 NF 膜的耐溶剂性能，将最佳条件下制备的 PI 复合 NF 膜浸泡在 4 种极性溶剂 (THF、DMAc、MT、NMP) 48 h 后，用去离子水冲洗膜表面 3 次后，探究极性溶剂对膜纳滤性能的影响。由图 7 可知，与未经极性溶剂浸泡的膜相比， $UiO-66(UiO-66-NH_2)$ 添加水相和有机相制备的 PI 复合 NF 膜的通量衰减了不到 0.1%，并且在经过极性溶剂浸泡后，CaSO₄ 溶液的截留率变化不大

(衰减 < 1%)。结合图 6，进一步证明了 PI 复合 NF 膜具有良好的耐溶剂性能，在有机溶剂回收及再利用方面具有良好的应用。

对添加水相和有机相制备的 PI 复合 NF 膜进行 120 h 分离性能测试，在 120 h 的连续运行过程中每隔 12 h 取一次样。图 8 中 PI 复合 NF 膜的通量衰减在 9~17 L/(m² · h · MPa) 之间。在用去离子水清洗膜 3 次后，去除膜表面的污染后，继续进行纳



(0.5 MPa, 30 °C ± 0.5 °C, 0.5 g/L CaSO₄)

图 7 不同 PI 复合 NF 膜的耐溶剂测试: (a) M_{U-10} 及 M_{H-10} ; (b) MO_{U-10} 及 MO_{H-10}

Fig. 7 Solvent resistance of (a) M_{U-10} and M_{H-10} ; (b) MO_{U-10} and MO_{H-10}

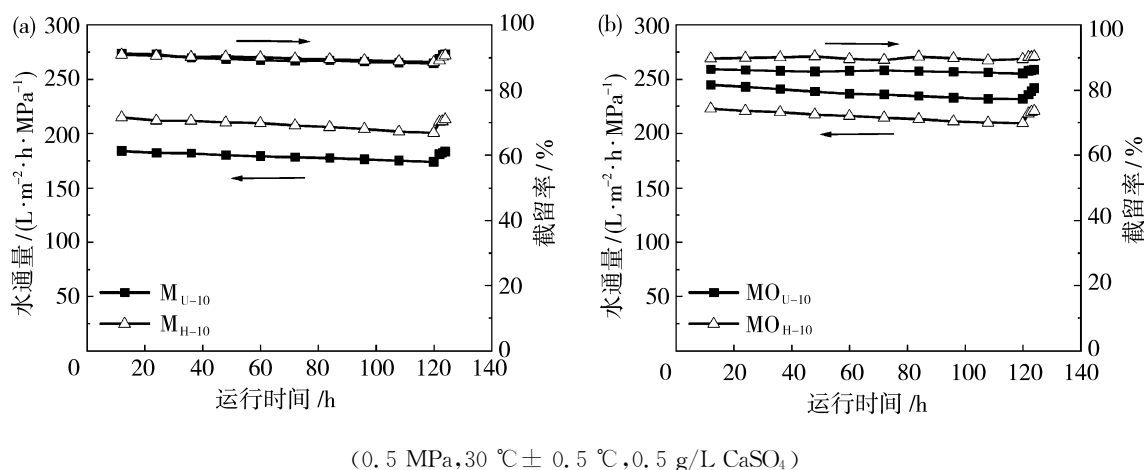


图8 长期运行稳定性测试:(a) M_{U-10} 及 M_{H-10} ; (b) MO_{U-10} 及 MO_{H-10}

Fig. 8 Long-term operational stability of (a) M_{U-10} and M_{H-10} ; (b) MO_{U-10} and MO_{H-10}

滤性能测试,每隔 1 h 取一次样. 结果表明,在经过冲洗之后,PI 复合 NF 膜的纳滤性能恢复至原有水平,PI 复合 NF 膜具有长期运行稳定性能.

3 结论

选用 UiO-66 及 UiO-66-NH₂ 作为纳米材料,并将其添加到水相和有机相溶液中制备 4 种不同的 PI 复合 NF 膜. 实验结果表明,不同添加方式会对界面聚合过程产生不同的影响,从而对膜的表面形貌及亲水性产生一定的影响. 纳滤性能测试表明,相较于 UiO-66-NH₂ 添加有机相中,其添加到水相中可以更好的提高 PI 复合 NF 膜的综合性能,虽然 UiO-66-NH₂ 添加有机相水通量更好,但由于其在有机相中分散性不如水相,其膜表面相对松散,致使其截留率不如掺杂水相制备的 PI 复合 NF 膜. UiO-66-NH₂ 添加水相在最佳条件下制备的 PI 复合 NF 膜(MH-10)在 0.5 g/L CaSO₄ 体系下,水通量为 219 L/(m² · h · MPa),截留率为 91%. 4 种 PI 复合 NF 膜在有机溶剂中浸泡 48 h 后,通量衰减较小,具有一定的耐溶剂性,120 h 的纳滤测试表明其具有良好的长期运行稳定性.

参考文献:

[1] Yadav D, Karki S, Ingole P G. Nanofiltration (NF) membrane processing in the food industry[J]. Food Eng Rev, 2022, 14(4): 579—595.
[2] Duan J, Litwiller E, Pinnau I. Preparation and water desalination properties of POSS-polyamide nanocomposite reverse osmosis membranes[J]. J Membr Sci, 2015, 473: 157—164.

[3] Mohammad A W, Teow Y H, Ang W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects[J]. Desalination, 2015, 356: 226—254.
[4] Shi G M, Feng Y, Li B, *et al.* Recent progress of organic solvent nanofiltration membranes [J]. Prog Polym Sci, 2021, 123: 101470.
[5] Vandezande P, Gevers L E M, Vankelecom I F J. Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level[J]. Chem Soc Rev, 2008, 37(2): 365—405.
[6] Chi X Y, Zhang P Y, Guo X J, *et al.* A novel TFC forward osmosis (FO) membrane supported by polyimide (PI) microporous nanofiber membrane[J]. Appl Surf Sci, 2018, 427: 1—9.
[7] 何鹏鹏, 赵 颂, 毛晨岳, 等. 耐溶剂复合纳滤膜的研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(2): 727—747.
[8] Zhu J, Qin L, Uliana A, *et al.* Elevated performance of thin film nanocomposite membranes enabled by modified hydrophilic MOFs for nanofiltration[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(2): 1975—1986.
[9] Liu X, Demir N K, Wu Z, *et al.* Highly water-stable zirconium metal-organic framework UiO-66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(22): 6999—7002.
[10] Xiao F, Hu X, Chen Y, *et al.* Porous Zr-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs)-incorporated thin-film nanocomposite membrane toward enhanced desalination performance[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(50): 47390—47403.
[11] Aghili F, Ghoreyschi A A, Van der Bruggen B, *et al.* Introducing gel-based UiO-66-NH₂ into polyamide matrix for preparation of new super hydrophilic membrane with superior performance in dyeing wastewater

- treatment[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(4): 105484.
- [12] 蒋 超, 马文中, 李太雨, 等. 界面聚合法合成聚酰亚胺渗透汽化膜及表征[J]. *高校化学工程学报*, 2019, 33(3): 724—731.
- [13] 梁梦迪, 任秀秀, 陈 乐, 等. 改性 UiO-66 材料的制备及二甲苯异构体吸附性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2020, 34(6): 8.
- [14] Ma W, Dai X, Qiu P, *et al.* A cross-linking modification toward a high-performance polyimide nanofiltration membrane for efficient desalination [J]. *ACS Es&T Water*, 2021, 1(12): 2485—2496.
- [15] Liu H, Gao J, Liu G, *et al.* Enhancing permeability of thin film nanocomposite membranes via covalent linking of polyamide with the incorporated metal-organic frameworks[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(20): 8772—8783.
- [16] Xu R, Gao F, Wu Y, *et al.* Influences of support layer hydrophilicity on morphology and performances of polyamide thin-film composite membrane[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 281: 119884.
- [17] Tan Z, Chen S, Peng X, *et al.* Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification [J]. *Science*, 2018, 360(6388): 518—521.
- [18] Zhao Y, Liu Y, Wang X, *et al.* Impacts of metal-organic frameworks on structure and performance of polyamide thin-film nanocomposite membranes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(14): 13724—13734.
- [19] Huo X, Jing Z, Wang H, *et al.* Sodium dodecyl sulfate/C-UiO-66 regulation of nanofiltration membrane with pleated and thin polyamide layer structure[J]. *Desalination*, 2022, 538: 115927.
- [20] Gu Z, Yu S, Zhu J, *et al.* Incorporation of lysine-modified UiO-66 for the construction of thin-film nanocomposite nanofiltration membrane with enhanced water flux and salt selectivity[J]. *Desalination*, 2020, 493: 114661.
- [21] Zhang X, Zhang Y, Wang T, *et al.* A thin film nanocomposite membrane with pre-immobilized UiO-66-NH₂ toward enhanced nanofiltration performance[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(43): 24802—24810.
- [22] Liu H, Gao J, Liu G, *et al.* Enhancing permeability of thin film nanocomposite membranes via covalent linking of polyamide with the incorporated metal-organic frameworks[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(20): 8772—8783.
- [23] 祝学东, 董 丹, 马燕林, 等. 碳纳米管径向尺寸对碳纳米管自支撑膜孔隙结构及通量的影响[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(11): 3839—3848.
- [24] Wang K Y, Chung T S, Rajagopalan R. Novel polybenzimidazole (PBI) nanofiltration membranes for the separation of sulfate and chromate from high alkalinity brine to facilitate the chlor-alkali process[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(5): 1572—1577.

Preparation of polyimide/UiO-66 thin film nanocomposite membrane and its nanofiltration performance

DAI Xinlei¹, MA Wenzhong^{1,2}, ZHONG Jing¹,
ZHANG Xinmiao³, Meng Fanning³

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Environment-Friendly Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Environmental Protection Institute, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: Traditional nanofiltration membranes still experience a “trade-off” phenomenon, where they cannot enhance membrane flux without compromising rejection. To solve this problem, Introduce two metal-organic frameworks (MOFs), UiO-66 and UiO-66-NH₂, as nanomaterials into aqueous and organic phases, respectively. Four different polyimide (PI) composite nanofiltration (NF) membranes

(下转第 106 页)

Sep Sci, 2012, 35(22): 3177—3183.

[30] 兰 天. 醋酸纤维素基纳米纤维膜制备及其在蛋白质分离与纯化的应用[D]. 北京:北京理工大学, 2016.

[31] Hwang T S, Park J W. Preparation of modified hollow polypropylene membrane and their adsorption properties of γ -globulins[J]. Macromol Res, 2003, 11(5):

347—351.

[32] Yakup A M, Akn-Oktem G, Denizli A. Novel hydrophobic ligand-containing hydrogel membrane matrix: Preparation and application to gamma-globulins adsorption[J]. Colloid Surface B, 2001, 21(4): 273—283.

Preparation and adsorption properties of CTA hollow fiber affinity chromatography

LI Shuqin, WU Jiaojie, ZHOU Junjie, WEI Yongming, XU Zhenliang, YANG Hu

(Joint State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Research Center of Functional Membrane Science and Engineering, Shanghai 200237, China)

Abstract: In order to explore the adsorption properties of cellulose triacetate (CTA) hollow fiber affinity chromatography, the CTA hollow fiber membrane was used as the basal membrane, The surface of the membrane was modified by hydrolysis, crosslinking activation of 1,4-butanediol diglycidyl ether (EGDE), grafting 1,6-hexanediamine (HMDA) as the spacer arm, and then the modified CTA hollow fiber affinity chromatography was prepared by chelating Cu^{2+} with iminodiacetic acid (IDA) as ligand. In the static adsorption study of γ -globulin; when the concentration of γ -globulin adsorption solution is 1 mg/mL, ion concentration is 0.2 mol/L and $\text{pH}=8$, the maximum static adsorption capacity is 2.4mg/cm³. The adsorption process accords with Langmuir isothermal adsorption model. For the study of dynamic adsorption of γ -globulins: within the scope of experimental studies, the penetration curves at different flow rates were similar to “S” shape, and the flow rate did not affect the binding ability of γ -globulin on CTA hollow fiber affinity chromatography; The dynamic adsorption capacity of γ -globulin increased with the increase of initial concentration.

Key words: surface modification; CTA hollow fiber affinity chromatography; static adsorption; dynamic adsorption

(上接第 96 页)

were prepared by interfacial polymerization reaction and imidization treatment. to study the effects of UiO-66 amination and the influence of different adding methods on membrane structure and separation performance. The water contact results showed that the four PI composite NF membranes had better hydrophilic properties compared to pure PI NF membranes. The nanofiltration performance showed that the UiO-66-NH₂-doped aqueous phase had the best nanofiltration performance with 91% CaSO₄ rejection and 219 L/(m² · h · MPa) water flux. The fluxes of the four PI composite NF membranes were attenuated by less than 0.1% after soaking in organic solvents (THF, DMAc, MT, NMP) for 48 h. CaSO₄ rejection did not change much (attenuation <1%); flux attenuation ranged from 9–17 L/(m² · h · MPa) during 120 h of long-term operation, indicating good stability.

Key words: UiO-66; aqueous phase added; organic phase added; polyimide