北京林业大学 Beijing Forestry University

环境科学与工程学科
学术型硕士学位论文

聚丙烯腈分子印迹膜制备及分离山奈素的研究

研究生：张品；导师：贠延滨 教授

研究背景

1. 山奈素作为一种黄酮类化合物，具备抗氧化、抗癌、保护神经细胞、改善心脑血管系统等药用价值，目前已被国内外广泛应用于保健品、药品、食品添加剂等领域，因此对山奈素进行分离纯化不仅可以防止资源浪费，而且能够带来丰厚的经济回报。传统的山奈素分离方法主要有溶剂萃取法、超临界流体分离法、微波提取法、超声波辅助提取法、大孔树脂吸附法、分子印迹技术和膜分离技术。
2. 本文采用新兴的分子印迹膜技术对溶液中的山奈素进行分离，此技术将分子印迹技术与膜分离技术相结合并兼具两种技术的优势。分子印迹膜抗恶劣环境条件的能力更强、可以连续操作、能量利用率高、成本低，同时分子印迹膜解决了微孔膜无法将特定物质选择性分离出的问题，可用于食品、化工、医药等领域的分离，实现“绿色化学”生产。
3. 分子印迹膜的制备方法主要有原位聚合、相转化、表面修饰等。相转化法是一种常见的制备非对称膜的方法，为了更好地控制膜结构，获得性能良好、稳定的膜，向聚合物溶液中加入适当种类和浓度的添加剂是一种简单而有效的方法。

研究方法

相转化制膜过程

聚丙烯腈作为聚合物，无机添加剂（LiCl、$CaCl_2$、$ZnCl_2$、$Mg(ClO_4)_2$）、有机添加剂（草酸、PEG-400、PEG-4000、PEO-PPO-PEO）于锥形瓶中，选择DMF作为溶剂。

成膜过程评价

铸膜液粘度测试：旋转粘度计
凝胶动力学实验：在线凝胶观测系统

膜性能测试

纯水通量测试：错流式超滤杯
截留率测试：错流式超滤杯
膜断面结构表征：扫描电子显微镜

分子印迹聚合物微球制备

模板分子：山奈素
功能单体：4-乙烯基吡啶
交联剂：乙二醇二甲基丙烯酸酯
引发剂：偶氮二异丁氰

吸附实验效果评价

吸附动力学的研究
等温吸附的研究

分子印迹膜分离山奈素应用

山奈素溶液浓度对分离量的影响
操作压力对分离量的影响
操作温度对分离量的影响
分离量随运行时间的变化趋势
反洗次数对洗脱量的影响

结果与讨论

聚丙烯腈膜

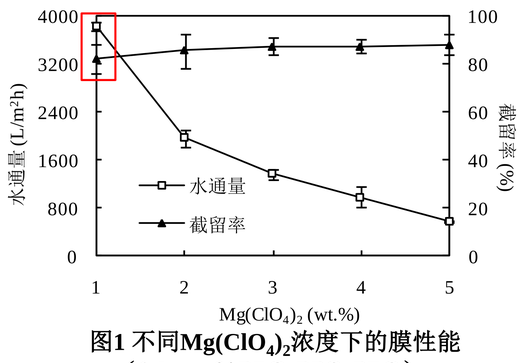

图1 不同$Mg(ClO_4)_2$浓度下的膜性能（1.5 wt. %PEO-PPO-PEO）

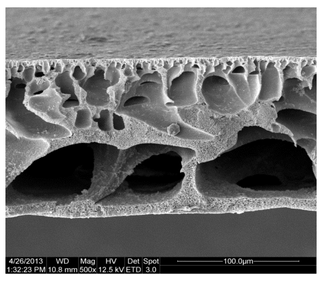

图2 膜断面电镜照片（1.5 wt. %PEO-PPO-PEO/6.0 wt. % $Mg(ClO_4)_2$）

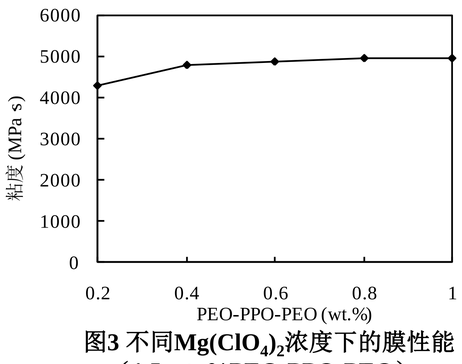

图3 不同$Mg(ClO_4)_2$浓度下的膜性能（1.5 wt. %PEO-PPO-PEO）

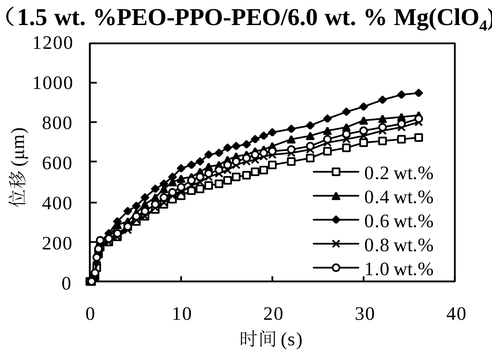

图4 不同$Mg(ClO_4)_2$浓度下的凝胶动力学曲线（1.5 wt. %PEO-PPO-PEO）

最佳PAN膜的铸膜液配方为：10.0 wt. % PAN，DMF作为溶剂，1.5 wt. % PEO-PPO-PEO/1.0 wt. % $Mg(ClO_4)_2$共混作为添加剂。

分子印迹膜

表1 山奈素浓度对平均凝胶速度的影响

山奈素浓度 (wt. %)	$\bar{v}_1$ (μm/s)	$\bar{v}_2$ (μm/s)	$\bar{v}_3$ (μm/s)
0	282	78	12
0.5	298	125	24
1.0	276	112	20
1.5	223	91	19
2.0	209	100	21
2.5	221	99	22

成膜过程中，凝胶速度随着时间延长不断减小，表皮层、过渡层和支撑层的凝胶速度不能量化来比较，而且也不便于分析、比较不同膜之间的凝胶速度。引入平均凝胶速度来进行量化分析。$\bar{v}_1$，$\bar{v}_2$ 和 $\bar{v}_3$分别代表表皮层（0-0.5 s）、过渡层（0.5-2.3 s）和支撑层（2.3-30 s）。由于表皮层形成过程的凝胶速度控制着膜的性能，$\bar{v}_1$相对 $\bar{v}_2$ 和 $\bar{v}_3$来说更加重要。

➢ 山奈素分子印迹膜配方

10.0 wt. % PAN，DMF为溶剂，添加1.5 wt. % PEO-PPO-PEO/1.0 wt. % Mg(ClO4)2和1.5 wt. % 山奈素

➢ 聚合物微球分子印迹膜配方

10.0 wt. % PAN，DMF为溶剂，添加1.5 wt. % PEO-PPO-PEO/1.0 wt. % Mg(ClO4)2和0.1 wt. % 印迹聚合物微球。

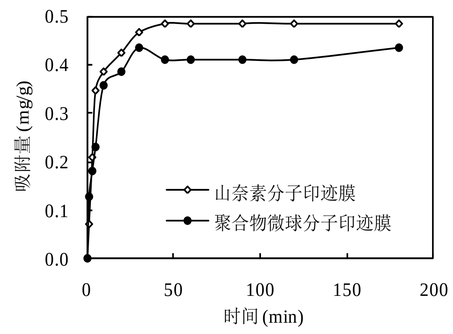

图5 分子印迹膜的吸附动力学曲线

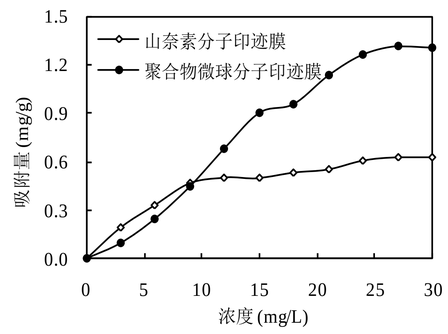

图6 分子印迹膜的吸附等温线

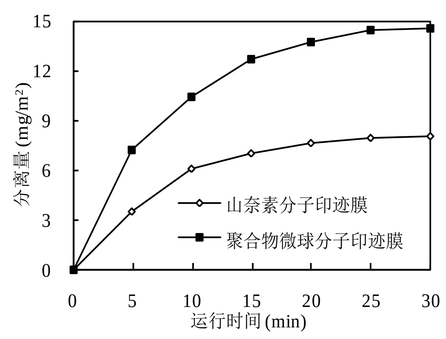

图7 山奈素分离量随运行时间的变化趋势

山奈素分子印迹膜对山奈素的吸附过程更符合朗格缪尔吸附等温模型，聚合物微球分子印迹膜的吸附过程更符合弗伦德里希吸附等温模型，两者均更适合于拟二级动力学模型。

当运行30 min时，前者对山奈素的分离量达到14.6 mg/m²，后者则为8.1 mg/m²。

结论

① 当聚合物PAN浓度为10.0 wt. % 时，与无机添加剂相比，有机添加剂能够有效提高膜的截留率，两种添加剂共混后膜的截留率也能够维持在较高水平。LiCl浓度的增加使得凝胶速度先加快后减缓，而$ZnCl_2$浓度的升高使凝胶速度先减慢后加快，且这两种无机添加剂不利于提高膜的水通量；随着草酸和PEO-PPO-PEO浓度增加，凝胶速度和水通量均呈现增加趋势；当$CaCl_2$、$Mg(ClO_4)_2$、PEG-400和PEG-4000浓度升高时，凝胶速度上下波动，其中$CaCl_2$和$Mg(ClO_4)_2$浓度增加导致水通量先升高然后降低，PEG-400对水通量有明显改善作用而PEG-4000则不利于提高膜的水通量。PEO-PPO-PEO与$Mg(ClO_4)_2$共混时，$Mg(ClO_4)_2$浓度的增加提高了截留率，而PEO-PPO-PEO浓度的增加使截留率上下波动，此外，随着共混添加剂浓度增加，水通量和凝胶速度变化趋势相近

② 随着山奈素和聚合物微球浓度增加，铸膜液粘度均先减小后增大，但是膜的截留率降低。其中，当山奈素浓度增加时，水通量先减少后略有增加，而随着聚合物微球的浓度增加，水通量先增加随后减少。

③ 根据膜断面的扫描电镜照片可以观察出本文中所制备的PAN膜均呈现出非对称的指状孔结构。

④ 最终确定分子印迹膜分离山奈素最佳的操作条件：压力和温度分别为50 kPa和30 ℃。

致谢

国家自然科学基金（No. 21376030)

取得的主要研究成果：

Pin Zhang, Jingwen Ji, Yanbin Yun, Chunli Li. Preparation and gel dynamic of PAN ultrafiltration membranes the pervaporation membrane I: The effects of the inorganic additive [J]. Desalination and Water Treatment.（已接收）

Yan Jin, Ying Hua, **Pin Zhang**, Yanbin Yun, Panyue Zhang, Chunli Li. Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membrane with organic and inorganic porogens [J]. Desalination, 336:1-7, 2014.

张品, 周军, 贠延滨. 共混添加剂对PAN超滤膜性能及凝胶速度的影响, 化工新型材料.（已接收）