

内部学校编码: 10384

分类号____密级____

学 号: 20520141151629

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

环糊精衍生物/醋酸纤维素共混纳滤膜的研究
Studies of Cyclodextrin Derivatives /Cellulose Acetate
Blending Nanofiltration Membrane

兰秀娟

指导教师姓名: 何旭敏 教授

夏海平 教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2017年5月

论文答辩时间: 2017年5月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2017年 月



**Studies of Cyclodextrin Derivatives /Cellulose Acetate
Blending Nanofiltration Membrane**

A Thesis Submitted for the Degree of Master of Philosophy
at Xiamen University

By

Xiujuan Lan

Supervised by

Prof. Xumin He

Prof. Haiping Xia

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2017

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	1
1.1 膜分离技术	1
1.1.1 概述.....	1
1.2.2 膜的发展历程.....	1
1.2.2 膜分离过程及分类.....	2
1.2 纳滤	3
1.2.1 简介.....	3
1.2.2 纳滤膜材料.....	4
1.2.3 纳滤膜的制备方法.....	8
1.2.4 纳滤膜的分离机理.....	9
1.2.5 纳滤膜的应用.....	10
1.3 环糊精及其衍生物在膜分离领域的应用	12
1.3.1 环糊精及其衍生物.....	12
1.3.2 环糊精及其衍生物在膜分离领域的应用.....	14
1.4 抗菌膜的研究	18
1.4.1 表面接枝改性.....	19
1.4.2 涂覆改性.....	20
1.4.3 共混改性.....	20
1.5 本论文的设想和目的	21
参考文献	22
第二章 CA/Poly(HEMA-co-MMA)共混纳滤膜的制备与表征	31
2.1 引言	31
2.2 实验部分	31
2.2.1 实验原料.....	31
2.2.2 Poly(HEMA-co-MMA)的制备.....	32

2.2.3 Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA)结构表征	33
2.2.4 CA/ Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA)共混纳滤膜的制备.....	34
2.2.5 CA/ Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA)共混纳滤膜的结构表征.....	35
2.2.6 CA/ Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA)共混纳滤膜的性能表征.....	37
2.3 结果与讨论	39
2.3.1 Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA)的表征	39
2.3.2 CA/Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA)共混纳滤膜的结构表征.....	43
2.3.3 CA/Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA)共混纳滤膜的性能表征.....	50
参考文献	55
第三章 CA/TR-CD IC 共混纳滤膜的制备与表征	57
3.1 引言	57
3.2 实验部分	57
3.2.1 实验原料.....	57
3.2.2 TR-CD IC 的制备.....	58
3.2.3 TR-CD IC 的表征.....	58
3.2.4 CA/TR-CD IC 共混纳滤膜的制备.....	59
3.2.5 CA/TR-CD IC 共混纳滤膜的结构表征.....	60
3.2.6 CA/TR-CD IC 共混纳滤的性能表征.....	61
3.3 结果与讨论	63
3.3.1 TR-CD IC 的表征.....	63
3.3.2 CA/TR-CD IC 共混纳滤膜的结构表征.....	65
3.3.3 CA/TR-CD IC 共混纳滤膜的性能表征.....	70
参考文献	77
第四章 总结.....	79
4.1 工作总结	79
4.2 本论文工作与国内外相关研究对比	80
参考文献	81
致谢.....	82

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Membrane Technology	1
1.1.1 Outline.....	1
1.2.2 Development of Menbranes	1
1.2.2 Menbrane Separation Process and Classification	2
1.2 Nanofiltration	3
1.2.1 Introduction.....	3
1.2.2 Materials of NF Membrane.....	4
1.2.3 Preparation Methods of NF Membrane	8
1.2.4 Separation Mechanism of NF Membrane	9
1.2.5 Application of NF Membrane	10
1.3 Cyclodextrin and its Derivatives for Membrane Separation Application	12
1.3.1 Cyclodextrin and its Derivatives.....	12
1.3.2 Cyclodextrin and its Derivatives in the Application of Membrane Separation	15
1.4 Study on Antibacterial Membranes	19
1.4.1 Surface-grafting Modification	19
1.4.2 Surface-coating Modification	20
1.4.3 Blending Modification	21
1.5 The Scheme and Objective of This Dissertation	22
References	23
Chapter 2 Preparaion and Characterization of CA/Poly(HEMA-co-MMA) Blend NF Membrane	31

2.1 Introduction	31
2.2 Experiental Section	31
2.2.1 Materials	31
2.2.2 Preparation of Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA).....	32
2.2.3 Structural Characterization of Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA).....	33
2.2.4 Preparation of CA/ Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA) Blend NF Membrane....	34
2.2.5 Structural Characterization of CA/ Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA) Blend NF Membrane	35
2.2.6 Characterization of CA/ Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA) Blend NF Membrane Performance	37
2.3 Result and discussion	39
2.3.1 Characterization of Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA).....	39
2.3.2 Structural Characterization of CA/ Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA) Blend NF Membrane	43
2.3.3 Characterization of CA/ Poly(HEMA- <i>co</i> -MMA) Blend NF Membrane Performance	50
References	55
Chapter 3 Preparaion and Characterization of CA/TR-CD IC Blend NF Membrane	57
3.1 Introduction	57
3.2 Experiental Section	57
3.2.1 Materials	57
3.2.2 Preparation of TR-CD IC.....	58
3.2.3 Characterization of TR-CD IC.....	58
3.2.4 Preparation of CA/TR-CD IC Blend NF membrane.....	59
3.2.5 Structural Characterization of CA/ TR-CD IC Blend NF Membrane	60
3.2.6 Characterization of CA/ TR-CD IC Blend NF Membrane Performance	61

3.3 Result and discussion	63
3.3.1 Characterization of TR-CD IC.....	63
3.3.2 Structural Characterization of CA/ TR-CD IC Blend NF Membrane	65
3.3.3 Characterization of CA/ TR-CD IC Blend NF Membrane Performance	
.....	70
References	78
Chapter 4 Conclusions of the thesis	79
4.1 Conclusions	79
4.2 Comparison of the work in the thesis and that in and out aboard	80
References	81
Acknowledgements	82

厦门大学博士论文摘要

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

纳滤膜是一种具有独特分离性能的现代膜分离技术，在水软化、海水淡化、食品加工、生物制药等诸多领域有着广泛的应用，如何进一步提高纳滤膜的分离性能是目前研究的热点之一。本文以 β -环糊精为起始原料，合成了两种环糊精衍生物(环糊精聚合物和环糊精包合物)，分别将其作为添加剂与醋酸纤维素(CA)共混，经相转化法制备共混纳滤膜，研究这两种环糊精衍生物的添加对 CA 纳滤膜结构和性能的影响。

本文以 β -环糊精为起始原料，与 2-溴-异丁酰溴反应得到全溴化的大分子引发剂 (21Br- β -CD)；接着以 21Br- β -CD 为引发剂，通过 SET-LRP 聚合法制备了星型聚合物聚(甲基丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯)，即 Poly(HEMA-co-MMA)；随后将其与 CA 共混经相转化法制备共混纳滤膜，考察了聚合物组成、聚合物含量、操作条件等对共混膜性能的影响。研究表明，两种聚合单体 HEMA 与 MMA 的比例为 5:5 时，共混膜的性能数据最佳。当聚合物 Poly(HEMA-co-MMA)添加量从 0 wt% 提高到 6.0 wt% 时，膜通量先降低后趋于稳定状态 (从 $25.2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 降低到 $13.5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)，对硫酸钠的截留率先上升随后趋于稳定状态 (从 68.8% 上升到 94.0%)。

本文通过饱和水溶液法制备了具有抗菌活性的三氯生/环糊精包合物 (TR-CD IC)，随后将其与 CA 共混经相转化法制备共混纳滤膜。研究表明，当 TR-CD IC 添加量从 0 wt% 提高到 5.0 wt% 时，膜通量先上升后趋于稳定状态 (从 $12.9 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 上升到 $22.2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)，对硫酸钠的截留率先降低随后也趋于稳定状态 (从 94.4% 降低到 77.8%)。长期运行稳定性实验表明，TR-CD IC 在测试过程中具有一定的稳定性，不会轻易流失。抗菌实验表明，TR-CD IC 的加入赋予了共混膜抗菌性能，环糊精的包合作用在一定程度上延长了抗菌剂的抗菌活性。

本文对所制备共混纳滤膜的操作条件进行了探究，研究表明，所制备的共混纳滤膜为典型的荷负电纳滤膜。此外，通过 FTIR、 $^1\text{H NMR}$ 、DSC、GPC 等手段对 Poly(HEMA-co-MMA)进行了结构表征，通过 $^1\text{H NMR}$ 、DSC、XRD 等手段对

TR-CD IC 进行了结构表征，同时借助 ATR-FTIR、SEM、AFM，接触角测试等表征手段对纳滤膜进行了形貌和结构的表征。

关键词：醋酸纤维素；共混纳滤膜； 贝塔-环糊精； 聚（甲基丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸甲酯）；三氯生/环糊精包合物

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Nanofiltration membrane is modern membrane separation technology with unique separation performance, which has been widely applied in water-softening, desalination, food processing, bio-pharmaceutical and many other fields. The improvement of separation performance of nanofiltration has been one of the research focus. In this study, we synthesized two cyclodextrin derivatives (cyclodextrin polymer and cyclodextrin inclusion compound) using β -cyclodextrin as the starting material. The synthesized cyclodextrin derivatives were blended into CA as additives, then the effects of the addition of these two cyclodextrin derivatives on the structure and the properties of the CA nanofiltration membranes that prepared by phase inversion method were investigated.

In this study, β -cyclodextrin is used as the starting material to react with 2-bromo-isobutyryl bromide for obtaining the macromolecular initiator (21-Br- β -CD); star-shaped polymer Poly(HEMA-*co*-MMA) was synthesized through SET-LRP polymerization using 21-Br- β -CD as initiator; then the resulting Poly(HEMA-*co*-MMA) were blended with cellulose acetate(CA) to prepare the CA/Poly(HEMA-*co*-MMA) blend nanofiltration membrane through phase inversion method. The effects of polymer composition, polymer content and operating conditions on the properties of the Blend membrane were investigated. It showed that when the monomer ratio was 5:5, the performance date of the blend membrane was the best. The addition amount of Poly(HEMA-*co*-MMA) increased from 0 wt% to 6.0 wt%, the membrane flux decreased first until reach a plateau(from 25.2 L m⁻² h⁻¹ to 13.5 L m⁻² h⁻¹), the rejection of Na₂SO₄ increased first and then leveled off(from 68.8% to 94.0%).

In this study, we prepared triclosan/cyclodextrin inclusion complex (TR-CD IC) with antibacterial activity through saturated aqueous solution method, and then blended TR-CD IC into CA to prepare the CA/TR-CD IC blend nanofiltration membrane. It showed that when the addition amount of TR-CD IC increased from 0 wt% to 5.0 wt%,

the membrane flux increased first and then reached a plateau (from $12.9 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ to $22.2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), the rejection of Na_2SO_4 decreased first and then leveled off (from 94.4% to 77.8%). Long-term operational stability experiment showed that TR-CD IC has certain stability in the testing process, which will not easily be lost. The antibacterial experiments showed that the addition of TR-CD IC imparted antibacterial properties to the blend membrane, the inclusion of cyclodextrin prolonged the antimicrobial activities of the antimicrobial agent TR.

In this study, the operating conditions of the prepared blend nanofiltration membrane were investigated, the results showed that the resulting nanofiltration membrane was a typical negatively charged nanofiltration membrane. In addition, the structure of Poly(HEMA-co-MMA) was characterized by FTIR, ^1H NMR, DSC and GPC, the structure of TR-CD IC was characterized by ^1H NMR, DSC and XRD. Meanwhile, the morphology and structure of the nanofiltration membrane were characterized by ATR-FTIR, SEM, AFM and contact angle measurement.

Key words: cellulose acetate; blend nanofiltration membrane; beta-cyclodextrin; Poly(HEMA-co-MMA); triclosan/cyclodextrin inclusion complex

第一章 绪论

1.1 膜分离技术

1.1.1 概述

混合态是物质存在的主要方式。而在实际应用中，人们通常需要的只是单一的产品，因此通常需要将混合态的物质进行分离。另外，在药物生产和工业等过程中经常伴随着有毒有害物质的形成，为了保护生态环境，通常需要借用一定的分离手段除去这些有毒有害的物质。因此，在人类的历史长河中，分离技术早已在不经意间渗入到了人们的生产和生活中。天然生物膜的分离性质使得烹饪、酿制、制药等过程得以进行；刘安的《淮南子》记载了豆腐的制作工艺；《前汉书》记载了丹砂分离的工艺。分离技术是工业生产过程中的基本过程之一，也是重要的组成部分，通常，任何一个单一的分离过程都可以用图 1-1 来表示^[1]。

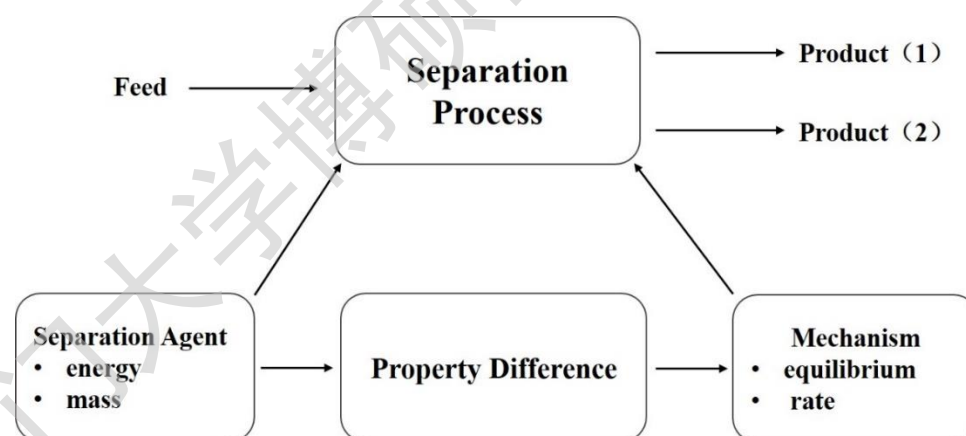


图 1-1 单个分离的一般流程

1.2.2 膜的发展历程

在自然界特别是在生命个体中，膜扮演着必不可少的角色。不管是动植物还是微生物，功能各异的细胞膜对它们体内复杂而有序的生命活动起到了关键的作用。在很早之前，人们就学会了如何利用膜过程，但是对膜的形成、本质、开发和利用等方面的探索则是经历了一个漫长而曲折的过程。1748 年，Nelkt 借助猪膀胱首次发现了渗透（Osmosis）现象，这也是人们首次观察到的膜分离现象。

直到 1854 年, Greham 利用生物膜实现了物质的分离并发现了透析 (Dialysis) 现象, 人们才开展对膜分离过程的研究; 1864 年, Traube 以亚铁氰化铜为原料, 研制出了人类历史上的第一张化学合成膜, 由此进入了人工合成膜的时代。从实验室走向工业是一个巨大的挑战, 历经近百年的研究, Loeb 和 Sourirajan^[2]于 1960 年制备得到了渗透通量高、盐截留率高的不对称醋酸纤维素反渗透膜, 由此实现了相转化法和反渗透技术在工业界的推广, 这也是膜技术发展过程中一个具有重大意义的转折点。作为一种新型的制膜工艺, 相转化法可用于制备性能优异的分离膜, 受到了科学界的广泛重视和推广, 由此开发了诸多性能各异的分离膜。历经几十年的研究, 相继出现了微滤 (Microfiltration)^[3-5]、超滤 (Ultrafiltration)^[6-8]、反渗透 (Reverse Osmosis)^[9-11]、纳滤 (Nanofiltration)^[12-15]、气体分离 (Gas Separation)^[16-19]、渗透汽化 (Pervaporation)^[20-22]等多种膜分离过程。为了满足社会、环境以及经济等方面的需求, 不断地涌现了新型的膜材料及技术, 如膜传感器^[23-24]、膜生物反应器^[25-27]、仿生膜^[28-30]等。

1.2.2 膜分离过程及分类

目前对膜分离过程还没有一个明确的定义, 通俗的说法是在某种驱动力 (如浓度差、压力差、电势差、温差等) 的作用下, 某种具有分离作用的膜为介质, 可以实现对料液中各组分的选择性分离, 最终达到对混合物的分离、某种组分的提纯和浓缩等目的。常见分离膜的基本特征见表 1-1 所示。

根据不同的分类准则, 膜有不同的分类方法。根据膜材料可以分为天然膜和合成膜, 其中, 合成膜可分为无机膜和高分子膜两种, 高分子膜又是目前应用最为广泛的一类膜材料, 其优势在于高分子膜结构具有一定的多变性和可设计性。根据膜材质 (相态) 可以分为液态膜、固态膜和气态膜, 其中, 固体膜在实验室和工业领域有着最为广泛的应用, 包括了微滤膜、超滤膜、反渗透膜、纳滤膜等一系列分离膜。根据膜结构可以分为复合膜、非对称膜和对称膜。复合膜是指由两种不同的膜材料通过一定的制备方法得到的, 表皮层为决定膜分离性能的功能层, 基底多为多孔结构的支撑层。非对称膜的结构与复合膜类似, 只是制备方法不同。对称膜的各部分结构具有相同性, 多孔结构不随深度而变化。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库