

• 研究论文 •

尼龙 6,6 膜的电驱动透过性

潘 城 邵黎阳 叶嘉明 周勇亮*

(厦门大学化学化工学院化学系 化学生物学福建省重点实验室 厦门 361005)

摘要 电驱动条件下膜分离性能的研究对膜在微流控芯片等微小器件中的应用具有重要的指导意义。研究了界面聚合的尼龙 6,6 膜的电驱动分离性能, 并考察了电场强度、通电时间和温度等操作条件对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子透过性能的影响。结果表明尼龙 6,6 膜具有较好的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子透过性能, 并且透过性能差异不大, 离子透过百分比随电场强度和通电时间的增加而增加, 而随温度的增加基本保持不变。而对 FITC 标记的甘氨酸和赖氨酸则能完全截留, 截留分子量在 500 左右, 具有部分纳滤膜性质。该膜可望应用于微型器件中氨基酸等有机与生物大分子的电驱动分离和浓缩。

关键词 尼龙 6,6 膜; 电驱动; 透过性能; 离子透过百分比

Electro-driving Permeation Performance of Nylon 6,6 Membrane

Pan, Cheng Shao, Liyang Ye, Jiaming Zhou, Yongliang*

(Department of Chemistry and The Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The study of separation properties of membrane under electro-driving condition is of an important guiding significance for the application of membrane in microdevices such as microfluidic chip. The electro-driving permeation performance of SO_4^{2-} and Cl^- of Nylon 6,6 membrane which was prepared by interfacial polymerization was investigated, and effects of electric field, operation time and temperature on the SO_4^{2-} and Cl^- permeation performance of Nylon 6,6 membrane were studied. Experimental results showed that the permeation percentage of SO_4^{2-} and Cl^- are high and similar for nylon 6,6 membrane. Ion permeation percentage was increased with electric field strength and operation time, but not changed with temperature. However, FITC labeled glycine and lysine were blocked totally, the molecular weight cutoff is around 500. So in a broader sense, the synthesized nylon 6,6 membrane is one kind of nanofiltration membrane and could be used to separate and concentrate big organic or biological molecules in miniaturized devices.

Keywords Nylon 6,6 membrane; electro-driving; permeation performance; ion permeation percentage

尼龙 6,6 是一种性能优良的材料, 具有机械性能好, 耐酸碱和一般溶剂, 生物兼容性好以及成本低等优点, 在日常生活和生产领域具有广泛用途^[1]。在分离膜领域, 尼龙 6,6 作为微滤膜已经商品化多年并被广泛用于水处理、医药行业等领域^[2~5]。近年来, 尼龙 6,6 膜的应用已拓展到微流控芯片等新兴领域, 如 Zhao 等^[6]在芯片微

通道中制备尼龙 6,6 微滤膜, 发现在一定压力下水能透过膜而直径 0.2 μm 的荧光微球被截留。Hisamoto 等^[7]则发现氨物种(NH_3 , NH_4OH)能够透过而 Na^+ , OH^- 被截留。以上的应用都是使用传统的压力驱动获得的结果, 而在微流控芯片等微型化器件中, 电场驱动较压力驱动具有显著优势, 如对膜机械强度要求低, 外围设备要求简单

* E-mail: ylzhou@xmu.edu.cn

Received July 3, 2009; revised October 10, 2009; accepted January 10, 2010.

国家自然科学基金(No. 20675066)和国家自然科学基金(No. J0630429)资助项目。

等. 目前关于尼龙 6,6 膜的电驱动分离性能研究还未见报道. 本文采用界面聚合法制备尼龙 6,6 膜, 对膜的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子及氨基酸电驱动透过性进行研究, 并考察了电场强度, 通电时间和温度等操作条件对膜分离性能的影响.

1 实验

1.1 材料与仪器

亲水性的平板聚偏氟乙烯超滤膜购自上海蓝景膜技术工程有限公司. 苯乙烯磺酸型阳离子交换膜为邢台市绿岛水处理设备厂产品. 99%的己二酰氯和 98%的己二胺均购自瑞士 Fluka 公司. 其他试剂均为国产分析纯.

日本日立 F-4500 型荧光分光光度计. 德国 LEO-1530 型扫描电子显微镜. 广东顺德电子仪器厂 PAB-15002D 直流电源, 美国戴安 ICS-1500 型离子色谱仪. 国华电器有限公司 HH-1 数显恒温水浴槽.

1.2 尼龙 6,6 膜的制备

尼龙 6,6 膜采用文献^[8]报道的界面聚合法制备: 将聚偏氟乙烯超滤膜浸入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的己二胺水溶液 5 min, 取出, 沥除多余的水相溶液, 浸入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 己二酰氯的二甲苯溶液中反应 5 min, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 热烘 10 min 后取出, 用超纯水清洗后于纯水中浸泡备用.

1.3 膜表面与厚度的电镜表征

为考察尼龙膜两侧面形态及厚度, 以电镜铜网为基底界面聚合法制备无支撑的尼龙 6,6 膜: 在电镜铜网上滴加 $20 \mu\text{L}$ $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 己二胺水溶液后, 再滴加 $500 \mu\text{L}$ $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 己二酰氯的二甲苯溶液, 反应 5 min 后, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热烘 10 min 后取出, 超纯水清洗后自然晾干. 喷金 10 nm, 在 20 kV 加速电压下进行 SEM 观察. 用钢针挑破尼龙膜以观察截面. 为便于表述, 在合成过程中朝向油相溶液的膜面, 称之为油相膜面, 对应地, 朝向水相的膜面则称为水相膜面.

1.4 离子透过性测定

采用五室膜堆组合法^[9]测定尼龙 6,6 膜的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子透过性, 装置如图 1 所示. 主体采用有机玻璃板加工而成, 共分成五个腔室, 相邻腔室以相应的膜隔离, 采用硅橡胶薄片夹住隔离膜以密封并限定膜的有效面积为 0.20 cm^2 , 阳极和阴极室放置铂电极, 两电极间的距离为 14 cm. 尼龙膜在 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中浸泡 30 min 后组装, 而后在 2, 3, 4 室中分别加入 50 mL 浓度为 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 与 Na_2SO_4 混合液, 室 1, 5 中分别加入 50 mL $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液. 恒定电流密度, 通电一段时间后, 采用离子色谱法测定室 3

中溶液的 Cl^- 与 SO_4^{2-} 的浓度 (淋洗液: $5.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 , 流速: $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量: $20 \mu\text{L}$). 参照脱盐率的定义, 根据下式计算尼龙膜的离子透过百分比 P_p 以及 SO_4^{2-} 对 Cl^- 离子的选择性透过系数:

$$P_p = (1 - [N]_t / [N]_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$T_{\text{Cl}^-}^{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{\ln \frac{[\text{N}_{\text{SO}_4^{2-}}]_t}{[\text{N}_{\text{SO}_4^{2-}}]_0}}{\ln \frac{[\text{N}_{\text{Cl}^-}]_t}{[\text{N}_{\text{Cl}^-}]_0}} \quad (2)$$

式中, $[N]_0$ 为通电前室 3 中溶液离子的原始浓度, $[N]_t$ 为通电时间为 t 后室 3 中溶液 SO_4^{2-} 或 Cl^- 浓度.

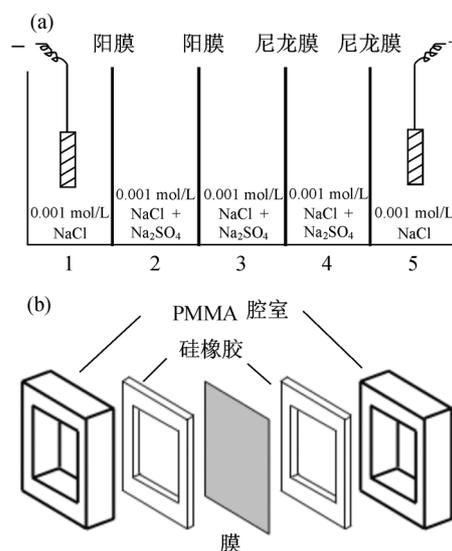


图 1 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子透过性测定装置示意图

(a) 装配及溶液; (b) 相邻腔室间的膜组合

Figure 1 Schematic diagrams of the determination device for the permeation performance of SO_4^{2-} and Cl^-

(a) Assembly and solution; (b) membrane combination between the adjacent chambers

1.5 FITC 标记氨基酸截留实验

为简便起见, 采用三室膜堆组合法(图 2 所示)考察膜对氨基酸的透过性, 腔室 2 中加入 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FITC-甘氨酸和 FITC-赖氨酸混合溶液, 两边的电极室 1 与 3 则分别加入 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼砂盐缓冲液($\text{pH} = 9.2$), 各腔室溶液体积均为 50 mL. 施加电场, 恒定电流密度 $16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 90 min 后, 采用荧光分光光度法测定 1, 2, 3 三个腔室中溶液的荧光强度.

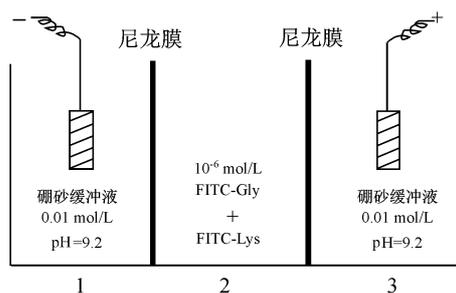


图2 FITC 标记氨基酸透过百分比测定装置示意图

Figure 2 Schematic diagrams of the determination device for the permeation percentage of FITC labeled amino acid

2 结果与讨论

2.1 膜的形态结构

为了便于观察,我们使用同样的界面聚合条件在电镜铜网上制备无支撑尼龙膜.扫描电镜结果显示(图3),界面聚合的尼龙6,6膜属于均质膜,厚度35 nm左右,两面均致密且无明显孔洞,而油相膜面比水相膜面略为粗糙.根据界面聚合反应理论^[10],膜的形貌受界面反应的速率、反应物种在两相中的溶解度及形成的膜微粒的数目等因素影响.油相中的己二酰氯在水相溶液中基本不溶,而水相中的己二胺在油相溶液中有一定的溶解度,使得界面反应发生在油相溶液的一侧,并不断向油相一侧转移,因此油相膜面表面布满新形成的膜微粒,比水相膜面更为粗糙.

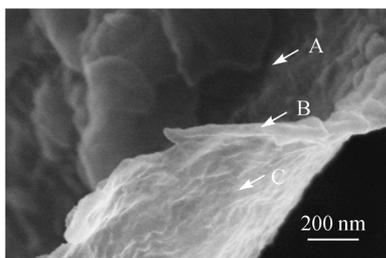


图3 尼龙6,6膜 SEM 照片

A—油相膜面; B—膜截面; C—水相膜面

Figure 3 SEM micrograph of nylon 6,6 membrane

A, B and C denote the oil-phase surface, cross section and water-phase surface of membrane respectively

2.2 通电时间对离子透过百分比及 $T_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$ 的影响

从我们所使用的五室膜堆法装置及方法可知,装置中的电流主要来源于各室间的离子流动,即通过膜的离子.实验过程中我们发现,在五室装置中施加223 V电压($15.9 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$)时,可测到的电流为2 mA ($i = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),说明离子可以较顺畅地通过所有的隔膜,包括尼龙膜.根据欧姆定律,在恒定电流密度的条件下,

通电时间越长,电量越大,通过膜的离子越多,离子透过百分比也就越大.实验结果也证明了这一点,如图4(a)所示, SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子的透过百分比均随通电时间的增加而增加,通电时间从60到150 min, SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子的透过百分比分别从19%和23%增加到43%和47%,并且其增加基本呈线性,显示出在该操作条件下,热效应还不显著.此外,根据两种离子的透过百分比所得出的选择性系数随通电时间的关系[图4(b)],则可发现,随着通电时间从60 min增加到150 min,尼龙膜对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子的选择性系数略微有所增加,从0.78增加到0.88,更接近于1,表明选择性略微降低了.

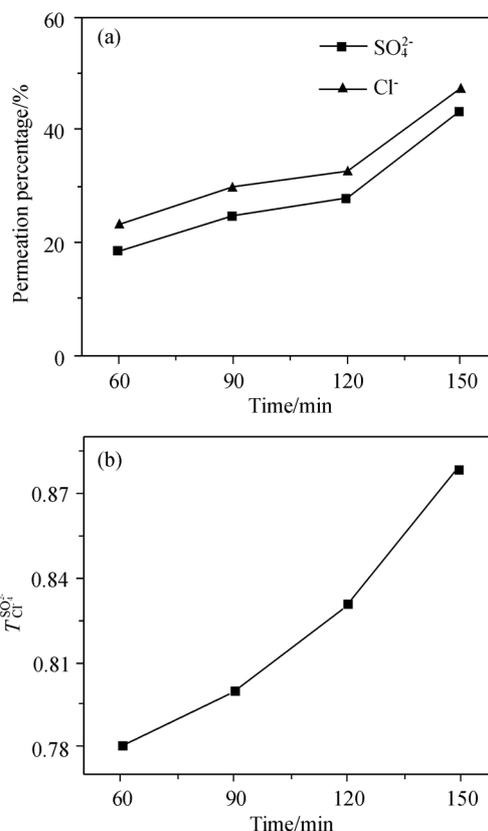


图4 (a) 离子透过百分比; (b) SO_4^{2-} 对 Cl^- 离子选择性系数随通电时间变化曲线

$E = 15.9 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, $T = 25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$

Figure 4 (a) Anion permeation percentage and (b) selective transport coefficient between SO_4^{2-} and Cl^- as a function of time

2.3 电场强度对离子透过百分比及 $T_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$ 的影响

根据上节的实验结果,我们固定通电时间为90 min,考察了电场强度对 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子透过性的影响.结果表明[图5(a)和(b)], SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子的透过百分比均随电场强度的增加而增加,整体上, Cl^- 离子透过百分比要略大于 SO_4^{2-} 离子.这是由于离子透膜的动力来自

电场, 电场强度越高, 驱动力越大, 离子在膜中和溶液中的迁移速率越快, 因此离子透过百分比增加, 其增加在高电场区略微偏离线性, 可能是由于热效应在起作用. 此外, Cl^- 离子透过百分比大于 SO_4^{2-} 离子则是由于 Cl^- 离子水合半径比 SO_4^{2-} 小, 其在过膜迁移过程中受到的阻力也小. 两种离子的选择透过性系数变化随电场强度的增加而呈现小幅度的先减小后增加的变化. 这可以从图 4(a) 中两种离子的相对变化幅度来解释. 由于 Cl^- 离子在过膜迁移过程中受到的阻力小于 SO_4^{2-} 离子, 使得在电场强度 $6.6 \sim 16.4 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内, Cl^- 离子的透过百分比变化幅度要大于 SO_4^{2-} 离子, 因而由两种离子的透过百分比计算得来的选择透过性系数不断减小; 而随着电场强度继续增加到 $24.4 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 过程中, SO_4^{2-} 离子透过百分比增加, SO_4^{2-} 离子在膜内的浓度增大. 由于二价离子在膜内的迁移较一价离子为缓慢, 根据电中性原则, SO_4^{2-} 离子限制了膜外 Cl^- 离子的传输^[11], 使得此过程中 Cl^- 离子的透过百分比变化幅度要小于 SO_4^{2-} 离子, 因而选择透过性系数不断增大.

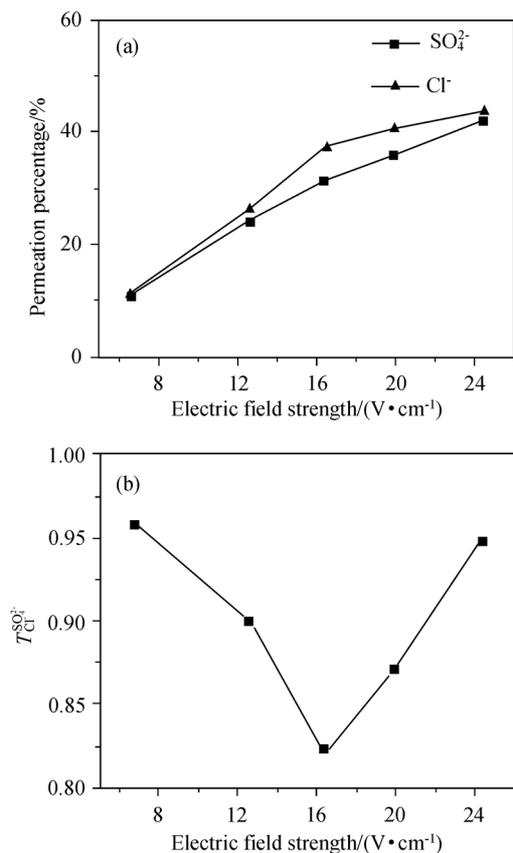


图 5 (a) 离子透过百分比; (b) SO_4^{2-} 对 Cl^- 离子选择性系数随电场强度的变化曲线

Figure 5 (a) Anion permeation percentage, (b) selective transport coefficient between SO_4^{2-} and Cl^- as a function of electric field strength

2.4 温度对离子透过百分比及 $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4^{2-}}$ 的影响

理论上, 温度升高, 一方面使得溶液的黏度下降, 离子的水合作用减弱, 离子的迁移速率增加; 另一方面, 导致膜溶胀度增大, 含水量增加, 因此使膜的离子透过百分比增加^[12]. 而我们的实验结果显示[图 6(a)], 溶液温度从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子的透过百分比基本保持不变, 说明在此温度范围内, 尼龙膜的溶胀度变化不显著, NaCl 和 Na_2SO_4 混合溶液的黏度变化也不大. 另一方面, 根据这组数据计算得到的 SO_4^{2-} 对 Cl^- 离子选择性透过系数随温度的变化曲线[图 6(b)], 也说明, 在这个温度范围内, 离子选择性透过系数也是基本稳定的.

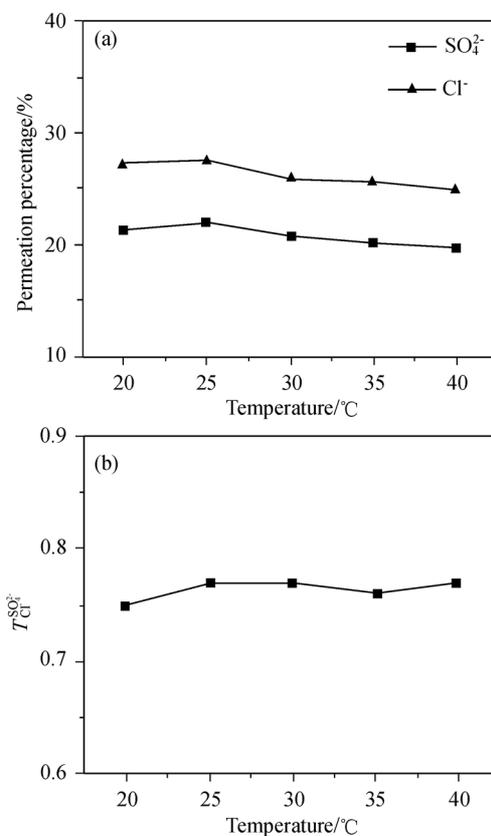


图 6 (a) 离子透过百分比, (b) SO_4^{2-} 对 Cl^- 离子选择性系数随温度的变化曲线

$E = 15.9 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, $t = 90 \text{ min}$

Figure 6 (a) Anion permeation percentage; (b) selective transport coefficient between SO_4^{2-} and Cl^- as a function of temperature

2.5 FITC 标记的氨基酸截留实验

在检测不同电荷的离子通透性时, 也有文献^[13]使用类似的五腔室膜堆组合法, 两个电极室与检测室分别以阴阳离子交换膜隔开, 其目的在于防止电极反应产物改变待测溶液的 pH 和组成. 经过计算发现, 以我们所

使用的电流密度和时间, 硼砂盐缓冲液的 pH 改变不到 0.13, 不足以改变甘氨酸和赖氨酸的带电性质(两氨基酸的等电点分别为 5.97 和 9.74, 硼砂盐缓冲液 pH 9.2), 因此, 实验中为简便, 我们直接采取了三室法进行检测. 在实验条件下(pH 9.2), FITC 标记的甘氨酸和赖氨酸分别带负电和正电, 因此如果能通过尼龙膜的话, 则可在相应的电极室中检测到荧光. 而实验结果显示, 在以恒定电流密度 $16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 通电 90 min 后, 2 室中溶液荧光强度基本不变, 而两电极室中的溶液均无法检测到荧光, 表明 FITC 标记的甘氨酸和赖氨酸均无法透过尼龙膜进入阳极室或阴极室, 即尼龙膜对 FITC 标记的甘氨酸和赖氨酸透过百分比接近 0, 另一方面, 3.2 mA 的电流强度表明, 组成缓冲液的小离子可以通过尼龙膜. FITC 的分子量为 389.4, 而甘氨酸和赖氨酸的分子量分别为 75.1 和 146.2, 因此从实验结果可以推导, 该膜的截留分子量为 500 左右, 即从广义上说, 具有部分纳滤膜性质.

3 结论

考察了界面聚合尼龙 6,6 膜的形貌和电驱动离子透过性能. 实验结果表明, 尼龙 6,6 膜属于均质膜, 厚度 35 nm 左右, 两面均致密且无明显孔洞, 而油相膜面比水相膜面略为粗糙; 在电场驱动下该膜可以很好透过 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子, 并透过性能差异不大. 离子透过百分比随电场强度和通电时间的增加而增加, 而随温度的增加基本保持不变. 而对 FITC 标记的氨基酸则可完全截留, 截留分子量在 500 左右, 具有部分纳滤膜性质. 该

膜可望应用于微型器件中氨基酸等有机与生物大分子的电驱动分离和浓缩.

References

- 1 Zhang, H.; Zhang, Z.; Yang, J. L.; Friedrich, K. *Polymer* **2006**, *47*, 679.
- 2 Sundaram, S.; Auriemma, M.; Howard, G.; Brandwein, H.; Leo, F. *PDA J. Pharm. Sci. Technol.* **1999**, *53*, 151.
- 3 Sundaram, S.; Eisenhuth, J.; Howard, G.; Brandwein, H. *PDA J. Pharm. Sci. Tech.* **2001**, *55*, 65.
- 4 Sundaram, S.; Lewis, M.; Eisenhuth, J.; Howard, G.; Larson, B. *PDA J. Pharm. Sci. Technol.* **2002**, *56*, 150.
- 5 Persson, A.; Jonsson, A. S.; Zacchi, J. *J. Membr. Sci.* **2003**, *223*, 11.
- 6 Zhao, B.; Viernes, N. O. L.; Moore, J. S.; Beebe, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5284.
- 7 Hisamoto, H.; Shimizu, Y.; Uchiyama, K.; Tokeshi, M.; Kikutani, Y.; Hibara, A.; Kitamori, T. *Anal. Chem.* **2002**, *124*, 5284.
- 8 Zhang, Y. F.; Xiao, C. F.; Liu, E. H.; Du, Q.; Wang, X.; Yu, H. L. *Desalination* **2003**, *191*, 291.
- 9 Zhang, W. R. *Electrodialysis Engineering*, Science Press, Beijing, **1995**, p. 97 (in Chinese). (张维润, 电渗析工程学, 科学出版社, 北京, **1995**, p. 97.)
- 10 Toubeli, A.; Kiparissides, C. *J. Membr. Sci.* **1998**, *146*, 15.
- 11 Firdaous, L.; Quéméneur, F.; Schlumpf, J. P.; Malérial, J. P. *Desalination* **2004**, *167*, 397.
- 12 Nilsson, M.; Trägårdh, G.; Östergren, K. *J. Membr. Sci.* **2008**, *312*, 97.
- 13 Poulin, J. F.; Amiot, J.; Bazinet, L. *J. Biotechnol.* **2006**, *123*, 314.

(A0907031 Zhao, X.)