

单宁酸改性 MOF-808 掺杂聚醚酰亚胺超滤膜的制备及性能

于思伟^{1,2}, 钟招煌^{1,2}, 李新冬^{1,2*}, 郝江辉^{1,2},
蔡 勳^{1,2}, 包 罗^{1,2}, 朱勤燕^{1,2}, 黄万抚^{1,2}

(1. 江西理工大学 河流源头水生态保护江西省重点实验室, 江西 赣州 341000; 2. 赣州市赣江流域水质安全保障技术创新中心, 江西 赣州 341000)

摘要: 通过混合法将单宁酸 (TA) 包裹在金属有机框架 MOF-808 纳米粒子的表面, 制备了 TA@MOF-808 纳米粒子, 然后采用相转化法制备了 TA@MOF-808 掺杂聚醚酰亚胺 (PEI) 的 TA@MOF-808/PEI 超滤膜。通过 FTIR、XRD、SEM、XPS 对 TA@MOF-808 纳米粒子进行了表征, 采用 FTIR、AFM、接触角测试仪对膜的化学结构、表面形貌及亲水性进行了表征, 对超滤膜的溶剂通量和溶质截留率进行了测试, 考察了 TA@MOF-808 纳米粒子掺杂质量分数 (以制备超滤膜的原料总质量为准, 下同) 对 TA@MOF-808/PEI 超滤膜纯水通量和牛血清白蛋白 (BSA) 截留率的影响, 并分析其耐酸和抗污染性能。结果表明, 当 TA@MOF-808 纳米粒子掺杂质量分数为 0.04% 时, 制备的 TA@MOF-808/PEI 超滤膜 (M4) 具有优异的性能, 其在 0.10 MPa 跨膜压力下的纯水通量高达 926.1 L/(m²·h), 对质量浓度 1.0 g/L 的 BSA 截留率为 93.9%。在 pH=3 的稀硫酸溶液中进行 14 d 长期运行稳定性测试, M4 纯水通量维持在 840~845 L/(m²·h), BSA 截留率为 97.5%; 以质量浓度 0.6 g/L 的 BSA 溶液为模拟污染物的抗污性能测试中, M4 纯水通量恢复率为 93%。

关键词: 超滤膜; 单宁酸; 复合纳米材料; 耐酸稳定; 金属有机框架; 水处理技术

中图分类号: TQ051.893 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 06-1366-10

Preparation and properties of tannic acid-modified MOF-808 incorporated polyetherimide ultrafiltration membranes

YU Siwei^{1,2}, ZHONG Zhaohuang^{1,2}, LI Xindong^{1,2*}, JIA Jianghui^{1,2},
CAI Meng^{1,2}, BAO Luo^{1,2}, ZHU Qinyan^{1,2}, HUANG Wanfu^{1,2}

(1. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Water Ecological Conservation at Headwater Regions, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Innovation Center for Water Quality Security Technology at Ganjiang River Basin, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Tannic acid (TA)@MOF-808 nanomaterials was synthesized by encapsulating TA on the surface of metal-organic framework MOF-808 nanoparticles via blending method, and then incorporated into polyetherimide (PEI) using phase inversion technique to obtain a series of TA@MOF-808/PEI ultrafiltration membranes. The TA@MOF-808 nanomaterials were characterized by FTIR, XRD, SEM and XPS, while the TA@MOF-808/PEI ultrafiltration membranes were analyzed by FTIR, AFM and contact angle measuring instrument for chemical structure, surface morphology and hydrophilicity. The solvent flux and solute retention of ultrafiltration membranes were evaluated, and the effects of TA@MOF-808 nanoparticles mass fraction (based on the total mass of raw materials for preparing ultrafiltration membrane, the same below) on the pure water flux and bovine serum albumin (BSA) retention of TA@MOF-808/PEI ultrafiltration membranes were investigated, with the acid and pollution resistance were also analyzed. The results demonstrated that when the mass fraction of TA@MOF-808 was 0.04%, the prepared ultrafiltration

membrane (M4) exhibited excellent properties, achieving a pure water flux of 926.1 L/(m²·h) under the operating pressure of 0.10 MPa and a bovine serum albumin (BSA) rejection rate of 93.9% for BSA solution with a mass concentration of 0.1 g/L. In a 14-day long-term stability analysis conducted in a dilute sulfuric acid solution at pH 3, the pure water flux of M4 remained stable between 840~845 L/(m²·h), with a rejection rate of 97.5% and a flux recovery rate exceeding 93%.

Key words: ultrafiltration membranes; tannic acid; composite nanomaterials; acid resistance stability; metal-organic framework; water treatment technology

超滤 (UF) 膜分离技术具有选择性出色、能耗低和操作便捷等优点, 在微米级孔径范围内, 其主要通过筛分原理对大分子物质进行有效截留, 是回收领域具有理想前景的技术^[1-2]。超滤膜以化学性能稳定、机械强度高的聚合物为支撑成分, 这些聚合物包括聚丙烯腈 (PAN)^[3]、聚苯并咪唑 (PBI)^[4]、聚砜 (PSF)^[5]、聚醚酰亚胺 (PEI)^[6]等。其中, PEI 具有刚性高分子链以及优异的耐热性和塑性, 可轻松实现量产, 在膜制备领域具有广泛的应用前景^[7]。

但部分聚合物超滤膜存在通量低和耐酸性差等问题。可以通过表面接枝^[8]、表面涂覆^[9]、共混^[10]等改性方式来解决上述问题, 其中, 共混因其成本低廉、操作简便的特点而被广泛应用于膜改性过程。金属有机框架 (MOF) 是一类孔径可调, 具有高孔隙率和大比表面积的有机-无机化合物, 其规则的通道有利于形成不间断的选择性运输通路^[11-13]; 此外, MOF 的有机性促进了与聚合物膜的相互作用, 所以可以与聚合物共混制备改性膜。MOF-808 是一种化学稳定和机械稳定的 MOF, 与常见的锆基 MOF (如 UiO-66) 相比, 其具有更大的比表面积和更大的孔径^[14]。EFOME 等^[15]采用共电纺法制备了 PAN/MOF-808 纳米纤维复合膜, 以 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 吸附为基础, 评估了间歇过滤膜对金属离子的吸附和分离性能, 验证了该膜的高分离性能和可重复使用性。需要注意的是, 当 MOF 在膜中的负载量达到一定程度时, 通常会产生严重的颗粒聚集现象, 破坏其与膜的界面相容性^[16], 进而影响膜的整体性能。单宁酸 (TA) 是一种植物多酚, 富含羟基和多酚基团, 在膜表面/界面工程和高透过性薄层复合膜 (TFC) 的开发中, 已被证明具有积极和重要的作用^[17]。TA 可以通过酚羟基和金属离子之间的配位形成 TA/金属配合物^[18], 这说明用 TA 可以对 MOF-808 进行表面包覆, 增强 MOF-808 的热稳定性和化学稳定性, 减缓颗粒聚集现象并提供黏附力来进一步减少 MOF 和聚合物之间的界面间隙^[19-21]。

本文拟制备一种具有优异通量、抗污染性能和耐酸性能的 TA@MOF-808/PEI 超滤膜。首先, 使用 TA 包覆 MOF-808 来制备 TA@MOF-808 纳米粒子;

然后, 采用混合法将 TA@MOF-80 纳米粒子嵌入到 PEI 膜中。考察 TA@MOF-808 纳米粒子对 PEI 基膜的分离性能、亲水性、截面形貌的影响。通过不同压力条件测试、长期运行稳定性测试及耐污染性能测试, 探究 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的最佳操作条件、分离性能及稳定性。为研究和制备具有化学稳定性和耐污染性的改性超滤膜提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PEI (Sabic Ultem-1000), 沙特 SABIC 公司; TA (质量分数>98%), 麦迪科恩生物科技有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 质量分数>99%), 国药集团化学试剂有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc, 质量分数>99.5%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; ZrOCl₂·8H₂O (质量分数 99.5%)、均苯三甲酸 (H₃BDC, 质量分数>99%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 牛血清白蛋白 (BSA, 质量分数>96%), 兰杰柯科技有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 质量分数>99.5%)、无水乙醇 (EtOH, 质量分数>99.7%)、甲醇 (MeOH, 质量分数>99.7%)、甲酸 (Formic acid, 质量分数>98%), 西陇科学股份有限公司; 去离子水, 自制。

MIRA LMS 型扫描电子显微镜 (SEM), 捷克 Tescan 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD)、Dimension Icon 型原子力显微镜 (AFM), 德国 Bruker 公司; OCA20 型接触角测试仪, 德国 Dataphysics 公司; UV-1600 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 上海美普达仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 TA@MOF-808 纳米粒子的制备

通过水热合成法制备 MOF-808 纳米粒子^[22]。首先, 将 H₃BTC (0.11 g, 0.5 mmol)、ZrOCl₂·8H₂O (0.48 g, 1.5 mmol)、甲酸 (20 mL) 和 DMF (20 mL) 混合均匀, 倒入 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中; 然后, 封闭反应釜, 将其置于 130 °C 的烘箱中进行水热反应 48 h; 反应结束, 自然冷却反应釜到室温, 取出样品进行离心分离, 用 DMF

和 MeOH 反复洗涤 3~5 次;最后,样品在 150 °C 的真空烘箱中干燥 24 h,获得活化后的 MOF-808 纳米粒子。

将 0.2 g MOF-808 和 0.6 g TA 混合在 500 mL 去离子水中,在室温下磁力搅拌 24 h;然后,抽滤并多次用去离子水清洗去除多余的 TA,对样品进行干燥处理(70 °C, 24 h),最终得到复合材料 TA@MOF-808 纳米粒子。其制备过程如图 1 所示。

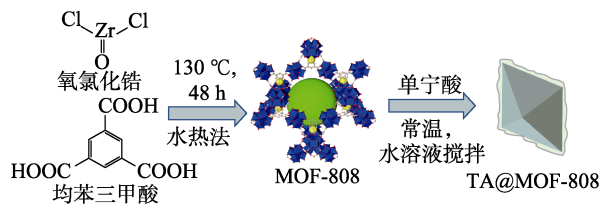


图 1 TA@MOF-808 纳米粒子合成机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis mechanism of TA@MOF-808 nanoparticles

1.2.2 TA@MOF-808/PEI 的制备

参考文献[23],采用相转化法制备 TA@MOF-808/PEI 超滤膜。首先,将一定量的 PVP、适量的 DMAc 和 TA@MOF-808 纳米粒子置于锥形瓶中,超声分散处理 10 min;随后,将一定量的 PEI 加入到上述分散液中,并将锥形瓶置于温度设定在 60 °C 的恒温磁力搅拌器上,以 300~400 r/min 的转速搅拌 12 h,之后静置 6 h 进行脱泡,得到均质的铸膜液;接着,将铸膜液均匀地倒在无纺布表面,并使用 120 μm 厚的涂膜棒进行涂布。涂布完成后,立即将膜片浸入 25 °C 的凝胶水浴中进行相转化,并将其在去离子水中浸泡 24 h,以去除残余的有机溶剂和聚合物。不同超滤膜的命名及原料质量分数见表 1,其中,PEI、PVP、TA@MOF-808 和 DMAc 的总质量为 100 g。M_{MOF-808} 除纳米粒子添加剂种类为 MOF-808 外,成分和质量分数与 M4 相同。

表 1 不同 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的组成

Table 1 Composition of casting liquid for TA@MOF-808 doped PEI ultrafiltration membrane

命名	质量分数/%			
	PEI	PVP	TA@MOF-808	DMAc
M0	17.00	2.00	0	81.00
M1	17.00	2.00	0.01	80.99
M2	17.00	2.00	0.02	80.98
M3	17.00	2.00	0.03	80.97
M4	17.00	2.00	0.04	80.96
M5	17.00	2.00	0.05	80.95

1.3 结构表征

FTIR 测试:波数范围 4000~400 cm⁻¹,分辨率

4 cm⁻¹,扫描次数 32 次。XRD 测试:靶材 Cu,管电压 40 V,管电流 40 mA, K_α 射线波长(λ)=0.1541 nm,扫描速率 10 (°)/min,扫描范围 2θ=5°~50°。XPS 测试:Al K_α 为射线源,并以 C 1s(284.8 eV)为基准对数据进行校正。SEM 测试:低位二次电子(LEI)模式,工作电流 20 μA,电子加速电压 5.0 kV。AFM 测试:扫描范围 10 μm×10 μm,膜表面粗糙度评价指标为平均粗糙度(R_a)和均方根粗糙度(R_{ms})。采用接触角测试仪测试 PEI-TA@MOF-808 超滤膜样品与水的静态接触角,每个膜取 5 个位置测试,所得数据取平均值。

1.4 性能测试

1.4.1 通量及截留性能测试

以实验室自制的错流过滤膜性能测试仪对膜的溶剂通量和溶质截留率进行测试,有效测试面积为 30 cm²。将超滤基膜在待测溶液中 0.15 MPa 下预压 30 min 获得稳定的通量后,在 0.1 MPa 下测定获得一定体积溶液所需要的时间,根据式(1)计算膜通量:

$$J=V/(A \cdot t) \quad (1)$$

式中:J 为超滤膜通量, L/(m²·h); V 为透过膜的溶液体积, L; A 为测试膜的有效面积, 0.003 m²; t 为测试时间, h。

通过评估超滤膜截留质量浓度 1.0 g/L 的 BSA 的性能评估膜的分离性能,使用 UV-Vis 最大吸收波长 280 nm 处的标准曲线测量进料液质量浓度(ρ_f, g/L)和渗透液质量浓度(ρ_p, g/L),根据式(2)计算膜对 BSA 的截留率(R, %):

$$R/\%=(1-\rho_p/\rho_f) \times 100 \quad (2)$$

1.4.2 跨膜压力的影响实验

为了评估 TA@MOF-808/PEI 超滤膜实际运行的稳定性及效率,确定其最佳操作条件,以最大程度地提高其性能和使用寿命,将 TA@MOF-808/PEI 超滤膜置于 0.05~0.25 MPa 的跨膜压力下测试其纯水通量及对质量浓度 1.0 g/L BSA 的截留率。

1.4.3 耐酸性能测试

将 TA@MOF-808/PEI 超滤膜置于 pH=3 的稀硫酸溶液中室温下浸泡,测试其纯水通量及对质量浓度 1.0 g/L BSA 的截留率。

1.4.4 抗污性能测试

使用质量浓度为 0.6 g/L 的 BSA 溶液模拟污染物,对制备的膜样品进行连续的纯水通量和 BSA 溶液截留测试,随后,将膜样品从膜性能测试仪中取出并置于去离子水中浸泡 30 min,然后进行洗涤,并进行纯水通量测试。这个过程进行交替运行 2.5 个周期,每个周期持续 120 min。根据式(3)、(4)计算膜样品的通量恢复率(FRR, %)和不可逆污染率(R_{ir}, %):

$$FRR/\% = J_f/J_w \times 100 \quad (3)$$

$$R_{ir}/\% = (J_w - J_f)/J_w \times 100 \quad (4)$$

式中: J_f 为清洗后膜样品纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; J_w 为膜样品首次纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$ 。

2 结果与讨论

2.1 TA@MOF-808 纳米粒子的表征

2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 TA、MOF-808 和 TA@MOF-808 纳米粒子的 FTIR 谱图。

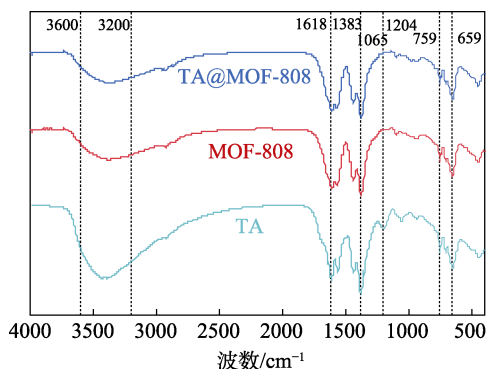


图 2 TA、MOF-808 和 TA@MOF-808 纳米粒子的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of TA, MOF-808 and TA@MOF-808 nanoparticles

从图 2 可以看出, $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 处宽的吸收峰与游离的 $-\text{COOH}$ 中的 $\text{O}-\text{H}$ 有关; 1618 cm^{-1} 处的振动吸收峰归属于与金属中心 Zr 相连的去质子化的 $-\text{COOH}$ 基团; 659 和 759 cm^{-1} 附近的吸收峰可以归属于 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的形成; $\text{Zr}-\text{O}-\text{H}$ 基团在 1383 cm^{-1} 处产生吸收峰, 与之前的报道^[24-26]一致。经 TA 改性后, MOF-808 的 FTIR 谱图变化不明显, $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰得到强化, 与 TA 多酚基团的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动有关; 1065 和 1204 cm^{-1} 处还出现了其他新的峰, 可能对应于 TA 中的酚羟基与 MOF-808 中 $\text{Zr}-\text{OH}$ 基团之间的配位作用。这些变化表明, TA 与 MOF-808 之间可能通过配位键形成了稳定的复合结构。

2.1.2 XRD 分析

图 3 为 MOF-808 和 TA@MOF-808 纳米粒子的 XRD 谱图。

从图 3 可以看出, MOF-808 的 XRD 谱图与模拟谱图峰值吻合良好^[27-28], 在 $2\theta = 8.33^\circ$ 和 8.68° 处显示出两个特征峰, 分别对应(311)和(322)晶面。经 TA 改性后, MOF-808 位于 $2\theta = 8.33^\circ$ 和 8.68° 特征峰强度降低, 这是因为, 一方面是由于 TA 包裹吸附在 MOF-808 表面; 另一方面是 TA 的多酚基团与

MOF-808 上的羟基通过氢键或配位作用破坏了晶格结构, 降低了 TA@MOF-808 纳米粒子整体的结晶度。

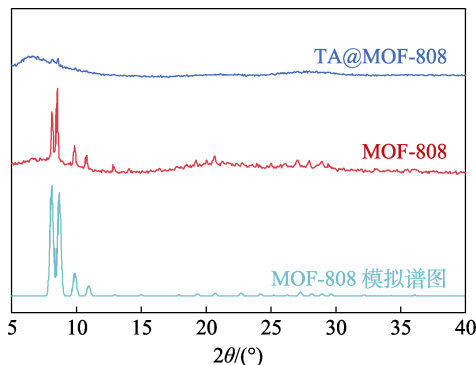


图 3 MOF-808 和 TA@MOF-808 纳米粒子的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of MOF-808 and TA@MOF-808 nanoparticles

2.1.3 SEM 分析

图 4 为 MOF-808 和 TA@MOF-808 纳米粒子的 SEM 图。

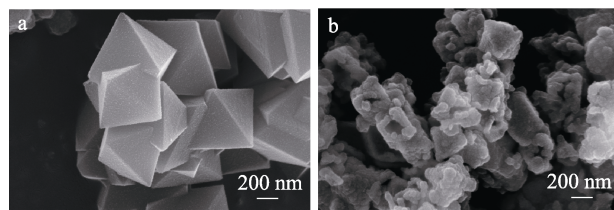


图 4 MOF-808 (a) 和 TA@MOF-808 纳米粒子 (b) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of MOF-808 (a) and TA@MOF-808 nanoparticles (b)

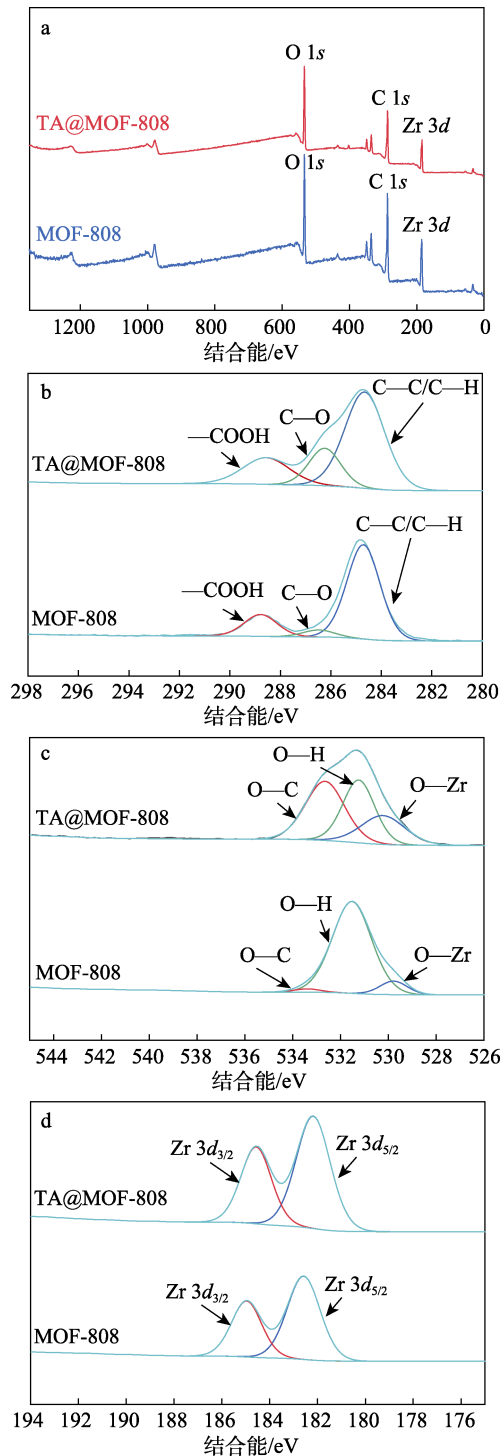
从图 4 可以看出, MOF-808 具有典型的正四面体形状, 表面规整, 尺寸范围在 600 nm 左右 (图 4a); TA@MOF-808 的表面形貌较为粗糙 (图 4b)。与 MOF-808 的尺寸相比, TA@MOF-808 的晶体尺寸 (211 nm) 较小, 主要有以下两点原因: 第一, TA 在 MOF-808 上形成包裹层, 这种表面或界面相互作用导致颗粒聚集, 然而, 整体尺寸减小可能是由于 TA 在改性过程中有效地分散了聚集颗粒, 以及改性过程中化学反应与机械作用引起的结构变化; 第二, TA 分子可能与 MOF-808 的内部配体或金属中心发生相互作用, 导致孔道结构的变化, 这种变化可能使 MOF-808 的有效孔隙体积减少, 从而减小其整体尺寸。

2.1.4 XPS 分析

图 5 为 MOF-808 和 TA@MOF-808 纳米粒子的 XPS 谱图。

从图 5 可以看出, MOF-808 的 XPS 谱图在结合能 285 、 533 和 183 eV 处出现了 $\text{C } 1s$ 、 $\text{O } 1s$ 和 $\text{Zr } 3d$ 峰 (图 5a)。MOF-808 的 $\text{C } 1s$ 结合能在 288.6 、 286.1

和 284.7 eV 处解卷积出的 3 个高斯峰分别对应于其配体上的—COOH、C—O 和 C—C/C—H 键^[29] (图 5b)。在结合能 533.5、531.5 和 530.0 eV 处拟合出 MOF-808 中 O 1s 的 3 个峰, 分别归属于 O—C、O—H 和 O—Zr 键^[30] (图 5c)。



a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨 XPS 谱图; c—O 1s 高分辨 XPS 谱图; d—Zr 2p 高分辨 XPS 谱图
图 5 MOF-808 和 TA@MOF-808 纳米粒子的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectra of MOF-808 and TA@MOF-808 nanoparticles

而对于 Zr 3d 峰, 则检测到 Zr 3d_{3/2} 和 Zr 3d_{5/2} 两个峰, 结合能分别为 185.0 和 182.6 eV。TA@MOF-808 的 XPS 谱图与上述 MOF-808 的谱图较为接近, Zr 3d 的两个峰未有明显变化, 而对应于 C—O 的峰面积有所增加, 这是由 TA 上的多酚基团导致的。值得注意的是, 此时各化学键结合能均发生了略微的偏移, 这种偏移可能是 TA 在 MOF-808 表面吸附造成的。

2.2 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的表征

2.2.1 FTIR 分析

图 6 为 M0 和 M4 的 FTIR 谱图。

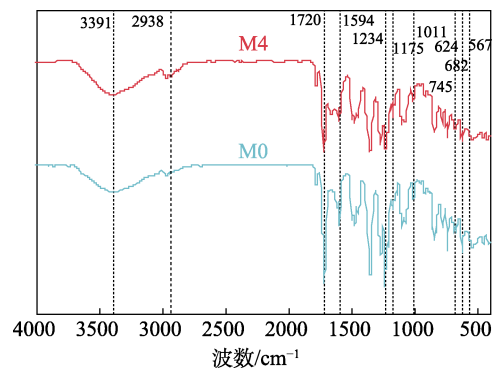
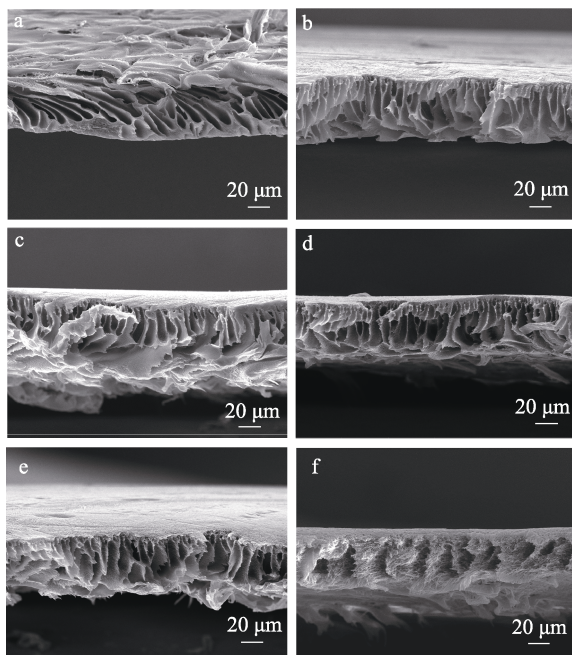


图 6 M0 和 M4 的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR spectra of M0 and M4

从图 6 可以看出, M0 (PEI 膜) 的主要特征峰在 624、682、745、1011、1175、1234、1594、1720 以及 2938 cm⁻¹ 处出现, 分别归属于 OCN 的弯曲振动 (酰胺 V 谱带)、N—H 的弯曲振动 (酰胺 IV 谱带)、C—C 键的伸缩振动、芳香族=C—O—C 键的伸缩振动、C—N 键的伸缩振动 (酰胺 III 谱带)、C—O 键的伸缩振动、N—H 的剪切振动 (酰胺 II 谱带)、C=O 键的伸缩振动 (酰胺 II 谱带) 以及 C—H 的伸缩振动。而加入 TA@MOF-808 后, M4 在 567 cm⁻¹ 处出现的伸缩振动峰是由 MOF-808 上 Zr—O 键的振动产生的, 证明了 TA@MOF-808 纳米粒子被成功地掺杂到 PEI 膜中。624、682、745、1011、1234、1594 和 1720 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰均有所增强, 2938 cm⁻¹ 处的伸缩振动吸收峰则有所减弱。624 cm⁻¹ 处的振动吸收峰增强可能源于 TA@MOF-808 引发的分子间相互作用促进了振动模式的耦合。682 cm⁻¹ 处的特征峰增强可能是 PEI 膜与 TA@MOF-808 之间有新的氢键形成而导致的, 这改变了 PEI 链的取向和构象。2938 cm⁻¹ 处的振动吸收峰变弱可能源于 TA@MOF-808 引发的 PEI 链中氢键的重新排列改变了振动模式的对称性。

2.2.2 截面 SEM 和 AFM 分析

图 7 为 M0~M5 截面结构的 SEM 图。图 8 为表面结构的 AFM 图。



a—M0; b—M1; c—M2; d—M3; e—M4; f—M5

图 7 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的截面 SEM 图

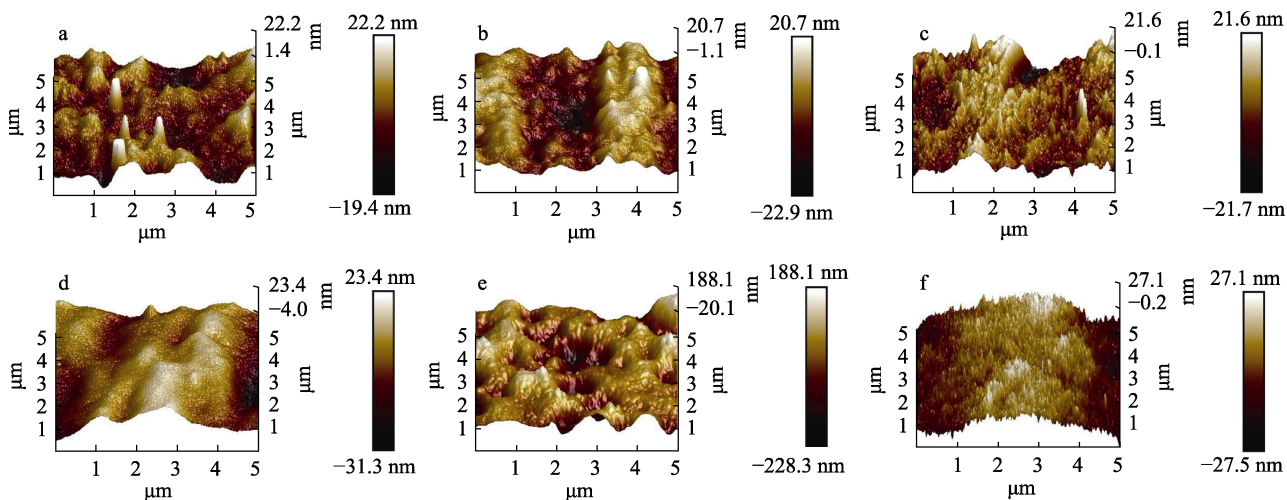
Fig. 7 Cross-section SEM images of TA@MOF-808/PEI ultrafiltration membranes

从图 7 可以看出,随着 TA@MOF-808 纳米粒子掺杂质量分数的增加,超滤膜的“指状”孔道结构数量逐渐减少,孔道结构宽度逐渐增加(图 7b~f)。这是因为,TA@MOF-808 纳米粒子作为掺杂剂,当其质量分数逐渐增加时,在膜形成过程中作为成核点,影响了膜的相分离过程。这种影响导致“指状”孔道结构数量的减少和孔道结构宽度的增加,促进了更大、更不规则孔道的形成,进而改变了聚合物溶液的黏度和表面张力,从而影响了相分离动力学。结果表明,TA@MOF-808 纳米粒子的加入改变了膜

的微观结构,调节了膜的孔径和孔隙结构,使膜具有更合适的孔径大小和分布,有利于溶剂的传递和渗透,以及膜通量的提升。

但 M5 孔状结构变差且分离层厚度增大(图 7f)。这可能是因为,纳米粒子的分散不均匀或在膜内形成微团聚,影响了膜的均匀性和孔洞形成。纳米粒子可能在膜中形成局部浓缩区域,这些区域在相分离过程中影响了孔洞的均匀生长,导致孔洞结构不规则甚至变差。膜的分离层厚度增大可能是因为,纳米粒子增加了膜形成过程中的黏度,导致聚合物和溶剂的相分离速率变小。

在 AFM 三维图像中,最亮区域代表膜表面的高点(峰值),最暗区域代表膜表面的谷或孔。从图 8 可以看出,与 M0 相比,M1 和 M2 的表面粗糙度要小一些。这可能是因为:(1)当 TA@MOF-808 纳米粒子以低质量分数(0.01%、0.02%)添加到 PEI 膜中时,其可以作为分散剂,帮助优化膜的微观结构,这种优化可能包括填充 PEI 基体中的微小缺陷或不规则性,从而在一定程度上平滑了膜的表面;(2)在 PEI 膜的制备过程中,添加低质量分数 TA@MOF-808 纳米粒子可能会影响聚合物溶液的相分离行为,导致形成更加均匀和细致的孔结构,这种改变可以减少膜表面的“指状”孔道结构,从而使表面更加光滑;(3)纳米粒子的加入可能改变了膜表面的表面能,促进了更好的溶剂扩散和蒸发动力学,从而在膜表面形成更加均匀的结构;(4)低质量分数的 TA@MOF-808 纳米粒子可能在 PEI 链之间起到桥接作用,减少膜表面的不均匀聚集和凸起,导致表面更平滑。



a—M0; b—M1; c—M2; d—M3; e—M4; f—M5

图 8 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的截面 AFM 图

Fig. 8 Cross-section AFM images of TA@MOF-808/PEI ultrafiltration membranes

从图 8 还可以看出,超滤膜的表面粗糙度随着 TA@MOF-808 掺杂质量分数的增加呈先增加后减小的趋势, M4 达到最大, 为 42.3 nm。这是因为, 随着 TA@MOF-808 掺杂质量分数的增加, 纳米粒子在膜表面和内部可能形成微小的凸起, 增加了膜表面的粗糙度, 此时纳米粒子在膜中的分散可能变得更加均匀。但当掺杂质量分数为 0.04% 时, TA@MOF-808 开始出现微团聚现象, 这些团聚区域在膜表面形成更大的不规则结构, 从而使膜表面粗糙度达到最大。而当掺杂质量分数 > 0.04% 后, 纳米粒子的进一步增加导致膜表面和内部结构在微观尺度上更紧密, 纳米粒子之间的相互作用可能促进了更好的填充, 或者是过量的纳米粒子促进了膜形成过程中的自组装和自平整, 从而降低了表面粗糙度。

2.3 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的水接触角分析

图 9 为 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的水接触角测试结果。

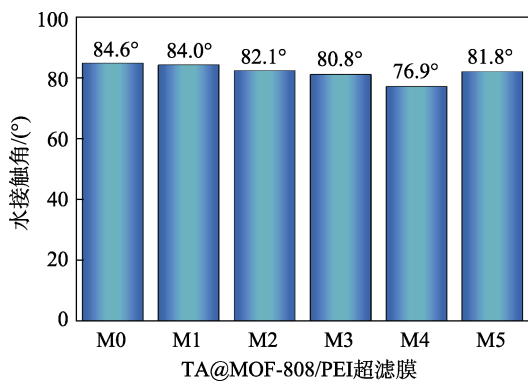


图 9 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的水接触角

Fig. 9 Water contact angle of TA@MOF-808/PEI ultrafiltration membranes

从图 9 可以看出,超滤膜的水接触角随着 TA@MOF-808 掺杂质量分数的增加呈先减小后增加的趋势, M4 达到最小, 为 76.9°。这是因为, TA@MOF-808 纳米粒子含有的羟基、羰基等亲水性官能团有助于提升膜表面的亲水性。当掺杂质量分数 (0.01%~0.03%) 较低时, 一方面, 亲水性官能团能够有效地增加膜表面与水分子的相互作用, 从而减小水接触角; 另一方面, TA@MOF-808 纳米粒子在 PEI 基质中分散得较好, 有助于均匀地提升膜表面的亲水性。这种均匀分散确保了亲水性官能团能够充分暴露于膜表面, 增强了膜的亲水性。

当 TA@MOF-808 的掺杂质量分数继续增加时, 超出了一定的阈值 (0.04%), 纳米粒子之间的静电力、化学键以及范德华力等相互作用可能导致它们发生团聚, 会在膜表面形成较大的聚集体, 减少了有效亲水性官能团的暴露, 从而降低了膜的整体亲水性, 进而导致 M5 水接触角 (81.8°) 的增加。

2.4 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的纯水通量和 BSA 截留率分析

图 10 为 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的纯水通量和 BSA 截留率测试结果。

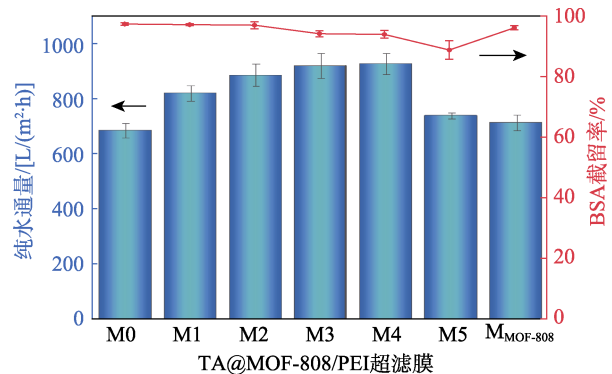


图 10 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的纯水通量和 BSA 截留率

Fig. 10 Pure water flux and BSA retention of TA@MOF-808/PEI ultrafiltration membranes

在前期实验中^[9]发现,当 PEI 的质量分数为 17% 时, PEI 超滤膜的综合性能最优。从图 10 可以看出, 在 0.1 MPa 的工作压力下, M0 的纯水通量为 684.5 L/(m²·h), 对质量浓度 1.0 g/L 的 BSA 截留率达到 97.3%。随着 TA@MOF-808 掺杂质量分数的增加, 超滤膜的纯水通量呈先升高后降低的趋势, 而 BSA 截留率则逐渐减小。这是因为, TA@MOF-808 的掺杂改变了膜的孔径大小, 增加了 TA@MOF-808 掺杂质量分数导致膜孔径变大, 有利于提高纯水通量和 BSA 截留率, 同时, 膜孔结构呈现“指状”形态, 有助于在截留率下降的同时保持较高的水通量。M4 的纯水通量最高, 为 926.1 L/(m²·h), BSA 截留率为 93.9%, 表现出最佳的膜性能。进一步增加 TA@MOF-808 掺杂质量分数到 0.05% 时, “指状”孔结构的连通性恶化, 导致 M5 的纯水通量 [737.8 L/(m²·h)] 和截留率 (88.7%) 进一步下降^[31]。为进一步验证 TA 在 MOF-808 改性中的关键作用, 在相同条件下测试了掺杂未改性 MOF-808 超滤膜 (标记为 M_{MOF-808}) 的性能。结果显示, M_{MOF-808} 的纯水通量为 712.3 L/(m²·h), 明显低于 M4, 表明 TA 的包覆显著提升了 MOF-808 改性膜的渗透性, 进一步证明了 TA 在优化超滤膜性能中的不可或缺性。因此, 选择质量分数 0.04% 作为 TA@MOF-808 的最佳添加量, 并将 M4 作为后续研究的对象。

2.5 跨膜压力对 TA@MOF-808/PEI 超滤膜性能的影响

图 11 为跨膜压力对 TA@MOF-808/PEI 超滤膜纯水通量和 BSA 截留率的影响。

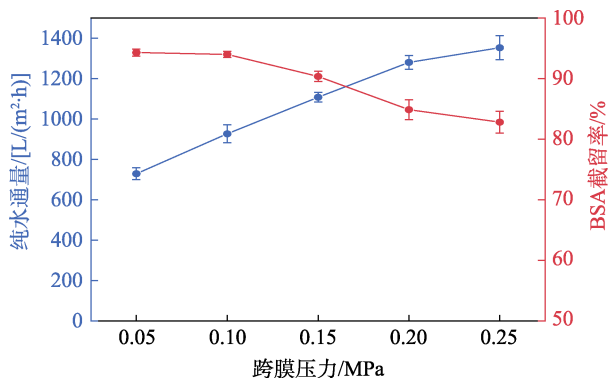


图 11 跨膜压力对 M4 纯水通量和 BSA 截留率的影响
Fig. 11 Effect of transmembrane pressure on pure water flux and BSA retention of TA@MOF-808/PEI ultrafiltration membranes

从图 11 可以看出,随着跨膜压力的增加,膜通量从 0.05 MPa 的 729.6 L/(m²·h)升至 0.25 MPa 的 1353.3 L/(m²·h)。当跨膜压力在 0.05~0.20 MPa 时,纯水通量的增加幅度较大,膜的渗透性好,表明未达到膜的纯水通量极限;当跨膜压力在 0.20~0.25 MPa 时,纯水通量增加的幅度较小,表明膜通量开始趋向于饱和,即接近膜的最大纯水通量能力。在这个阶段,继续增加跨膜压力对纯水通量的提升作用有限,这是因为,此时膜被压实导致内部结构紧密度增加,孔隙率降低。当跨膜压力为 0.05 MPa 时,膜的 BSA 截留率最大,为 94.2%,且随着跨膜压力的增大而减小。这是因为,较高的跨膜压力有助于溶质分子通过那些原本较难通过的孔隙,且当膜被压实时会改变膜孔的尺寸和分布,进一步影响 BSA 截留效果。

当跨膜压力为 0.10 MPa 时, M4 的稳定性及效率达到最优,此时纯水通量为 926.1 L/(m²·h),对 BSA 的截留率 93.9%,因此, 0.10 MPa 为 M4 的最佳跨膜压力。

2.6 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的耐酸性能分析

图 12 为 M4 的耐酸性能测试结果。

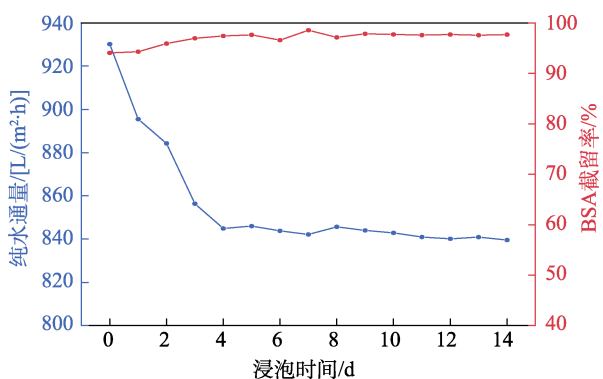


图 12 M4 的耐酸性能测试结果

Fig. 12 Acid resistance test of M4 ultrafiltration membrane

从图 12 可以看出,随着浸泡时间的增加, M4 的纯水通量先下降后趋于稳定,最终维持在 840~845 L/(m²·h)。这是因为,在酸性环境中浸泡初期, TA@MOF-808 掺杂的 PEI 膜可能因为膜表面和/或内部结构的微观变化,如膜孔隙结构紧密化或部分孔隙堵塞而导致纯水通量降低;此外,酸性条件可能加速某些膜材料的水解或化学变化,影响膜的孔隙率和孔径。经过一段时间的调整后,膜的微观结构可能达到一种新的平衡状态,孔隙结构和化学性质的进一步变化变得缓慢或停止,导致纯水通量逐渐稳定。

M4 对质量浓度 1.0 g/L 的 BSA 的截留率随着浸泡时间的增加而略微增加, 14 d 时达 97.5%,保持在 97%以上。这是因为,酸性条件下, TA@MOF-808 可能有助于形成更紧密和均匀的膜结构,减小有效孔径,从而提高对 BSA 等大分子的截留能力。同时,膜表面可能因化学变化而增加了对 BSA 等蛋白质的吸附,进一步提高截留率。随着膜结构的稳定和膜表面化学性质的平衡, BSA 的截留达到稳定状态,导致截留率稳定在较高水平,表明膜经过一段时间的调整后,形成了较稳定的分离性能。

2.7 TA@MOF-808/PEI 超滤膜的耐污性能分析

图 13 为 M0 和 M4 的抗污性能测试结果。

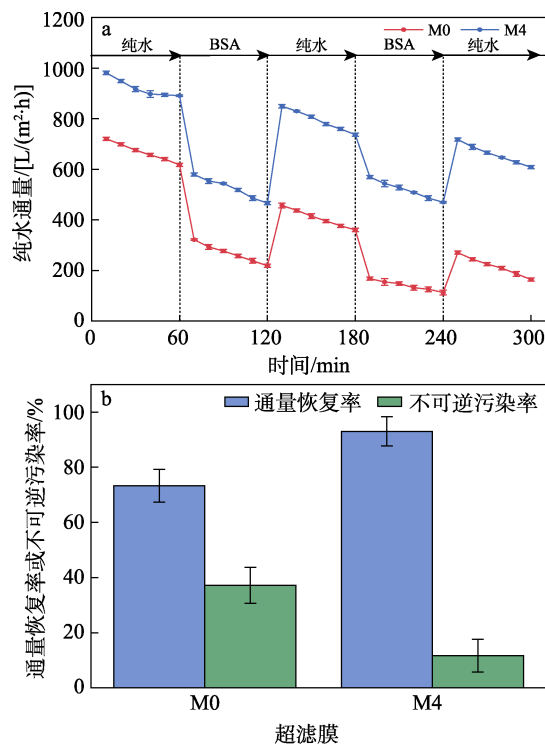


图 13 M0 和 M4 的耐污性能 (a) 及其纯水通量恢复率和不可逆污染率 (b)

Fig. 13 Pollution resistance (a) as well as flux recovery rate and irreversible pollution rate (b) of M0 and M4

从图 13 可以看出,连续过滤纯水 1 h 后切换至 BSA 溶液, M0 和 M4 的纯水通量都出现了显著下降,表明膜表面发生了污染。然而,经过 30 min 去离子水浸泡和清洗后再次进行纯水过滤, M4 的通量恢复率高达 93%,明显优于 M0 的 73%。这种恢复率的提高主要得益于 TA@MOF-808 纳米粒子的良

好亲水性和均匀分散性。亲水性表面有助于减少污染物与膜的接触,阻止污染物在膜表面的累积,从而有效降低了污垢的形成^[32]。

2.8 膜性能对比分析

表 2 为 PEI-TA@MOF-808 超滤膜 (M4) 与已发表文献中报道的混合基质超滤膜性能对比结果。

表 2 M4 与已发表文献中报道的混合基质超滤膜性能对比

Table 2 Comparison of properties of M4 with those of mixed matrix ultrafiltration membranes reported in the published literatures

聚合物/添加物	溶液类型	通量/[L/(m ² ·h)]	溶液溶质	截留率/%	参考文献
PEI/TA@MOF-808	纯水	926.1	BSA (68000 Da)	93.9	本文
PVDF-CTFE/g-C ₃ N ₄	纯水	309.3	BSA (68000 Da)	98.1	[33]
PES/UiO-66	纯水	365.6	BSA (68000 Da)	>98	[34]
PVDF/MOF-5	纯水	177.9	伊文思蓝	95.2	[35]
PVDF/UF-X	油水乳液	280.7	正十六烷乳液	>95	[36]
PSF/GO	纯水	223.2	BSA (68000 Da)	>94	[37]
PVDF/NPC	纯水	—	罗丹明 B	72.5	[38]

注: PVDF 为聚偏氟乙烯; CTFE 为三氟氯乙烯; g-C₃N₄ 为类石墨相氮化碳; PES 为聚醚砜; UiO-66 为 UiO-66 金属有机框架; MOF-5 为 MOF-5 金属有机框架; UF-X 为后修饰 MOF 改性剂,其中 X 表示全氟烷基聚乙氧基乙酸 (FPEOAA) 与 UiO-66-NH₂ 的质量比; GO 为氧化石墨烯; NPC 为氮掺杂多孔碳; “—”表示文献未给出。

从表 2 可以看出, M4 在纯水通量 [926.1 L/(m²·h)] 和 BSA 截留率 (93.9%) 方面表现出更高的水平,并且具备较强的耐酸性和抗污染能力。

3 结论

通过常温常压混合法制备复合金属有机框架材料 TA@MOF-808, 并将其掺杂到 PEI 铸膜液中成功制备出 TA@MOF-808/PEI 超滤膜。

(1) 当 TA@MOF-808 纳米粒子掺杂质量分数为 0.04% 时, M4 的表面粗糙度最大, 为 42.3 nm。

(2) 0.10 MPa 跨膜压力下, M4 的纯水通量达到 926.1 L/(m²·h), 对质量浓度 1.0 g/L 的 BSA 的截留率为 93.9%。

(3) 通过长期 (14 d) 耐酸性能测试和耐污染性能测试, M4 的截留率维持情况较好, 稳定性保持在 97% 以上, 且纯水通量恢复率能够达到 93%, 表明 TA@MOF-808/PEI 超滤膜具有优异的耐酸性能、长期运行稳定性以及耐污染性能。

参考文献:

[1] ELBASHIER E, MUSSA A, HAFIZ M, *et al.* Recovery of rare earth elements from waste streams using membrane processes: An overview[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 204(4): 105706.

[2] ZHONG Z H, LI X D, HUANG L J H, *et al.* Fabrication and TA@MOF-808 modification of new thin-film composite membranes for effective retrieval of ionic rare earths[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 347: 127357.

[3] GUL B Y, TEBER O O, TUNCA Y G, *et al.* Modification of PAN electrospun nanofiber membranes with g-C₃N₄ nanotubes/carbon dots to enhance MBR performance[J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140866.

[4] SHIN S J, PARK Y I, PARK H, *et al.* Solvent-resistant crosslinked polybenzimidazole membrane for use in enhanced molecular separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 695: 122463.

[5] MAMAH S C, GOH P S, ISMAIL A F, *et al.* Recent development in modification of polysulfone membrane for water treatment application[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 40: 101835.

[6] MA Y N, LIU N, TANG S H, *et al.* PEI@MOFs thin film nanocomposite (TFN) membrane for efficient CO₂ separation[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 640(12): 158414.

[7] VANHERCK K, KOECKELBERGHS G, VANKELECOM I F. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(6): 874-896.

[8] ERHARD D P, LOVERA D, VON SALIS-SOGLIO C, *et al.* Recent advances in the improvement of polymer electret films[J]. *Complex Macromolecular Systems II*, 2010, 228(1): 155-207.

[9] OUYANG G Z (欧阳果仔), LI X D (李新冬), ZHANG X (张鑫), *et al.* Preparation and properties of polyether imide solvent-resistant ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2022, 50(8): 160-168.

[10] LI H K (李海柯), LI X D (李新冬), OUYANG G Z (欧阳果仔), *et al.* Preparation and properties of HKUST-1 doped polyetherimide mixed matrix membrane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(5): 1012-1019.

[11] ZHANG D Z, XIN L, XIA Y S, *et al.* Advanced nafion hybrid membranes with fast proton transport channels toward high-performance vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 624: 119047.

[12] SHEKHAH O, LIU J, FISCHER R, *et al.* MOF thin films: Existing and future applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2): 1081-1106.

[13] XU Y H, ZHAO X, CHANG R, *et al.* Designing heterogeneous MOF-on-MOF membrane with hierarchical pores for effective water treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 658: 120737.

[14] HOWARTH A J, LIU Y Y, LI P, *et al.* Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(3): 1-15.

[15] EFOME J E, RANA D, MATSUURA T, *et al.* Insight studies on metal-organic framework nanofibrous membrane adsorption and activation for heavy metal ions removal from aqueous solution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(22): 18619-18629.

[16] KADHOM M, DENG B. Metal-organic frameworks (MOFs) in

- water filtration membranes for desalination and other applications[J]. *Applied Materials Today*, 2018, 11: 219-230.
- [17] YAN W T, SHI M Q, DONG C X, *et al.* Applications of tannic acid in membrane technologies: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 284: 102267.
- [18] ZHANG W, CHRISTOFFERSON A J, BESFORD Q A, *et al.* Metal-dependent inhibition of amyloid fibril formation: Synergistic effects of cobalt-tannic acid networks[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 1921-1928.
- [19] CSERI L, HARDIAN R, ANAN S, *et al.* Bridging the interfacial gap in mixed-matrix membranes by nature-inspired design: Precise molecular sieving with polymer-grafted metal-organic frameworks[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(42): 23793-23801.
- [20] LI T, XIAO Y R, GUO D X, *et al.* *In-situ* coating TiO₂ surface by plant-inspired tannic acid for fabrication of thin film nanocomposite nanofiltration membranes toward enhanced separation and antibacterial performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 572: 114-121.
- [21] CHEN F, DONG S L, WANG Z, *et al.* Preparation of mixed matrix composite membrane for hydrogen purification by incorporating ZIF-8 nanoparticles modified with tannic acid[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(12): 7444-7454.
- [22] LI W B, ZHANG Y F, LI Q B, *et al.* Metal-organic framework composite membranes: Synthesis and separation applications[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 135: 232-257.
- [23] LI H K, HUANG L D H, LI X D, *et al.* Calcium-alginate/HKUST-1 interlayer-assisted interfacial polymerization reaction enhances performance of solvent-resistant nanofiltration membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 363: 123031.
- [24] ALILOU S, AMIRZEHNI M, ESLAMI P A. A simple fluorometric method for rapid screening of aflatoxins after their extraction by magnetic MOF-808/graphene oxide composite and their discrimination by HPLC[J]. *Talanta*, 2021, 235: 122709.
- [25] ZHANG X T, LI Y, ZHANG L. Designed Eu³⁺ functionalized Zr-MOF-808 probe for highly sensitive monitoring multiple dyes[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 251: 119464.
- [26] VALADI F M, SHAHSAVARI S, AKBARZADEH E, *et al.* Preparation of new MOF-808/chitosan composite for Cr(VI) adsorption from aqueous solution: Experimental and DFT study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 288: 119383.
- [27] SINGH A, KARMAKAR S, ABRAHAM I M, *et al.* Unraveling the effect on luminescent properties by postsynthetic covalent and noncovalent grafting of GFP chromophore analogues in nanoscale MOF-808[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(12): 8251-8258.
- [28] JIANG J C, GÁNDARA F, ZHANG Y B, *et al.* Superacidity in sulfated metal-organic framework-808[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(37): 12844-12847.
- [29] CHEN S X, HUA Y, DAI L L, *et al.* High proton conductivity of MOF-808 promotes methane production in anaerobic digestion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(4): 1419-1429.
- [30] CHEN X Y, CHEN D Y, LI N J, *et al.* Modified-MOF-808-loaded polyacrylonitrile membrane for highly efficient, simultaneous emulsion separation and heavy metal ion removal[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(35): 39227-39235.
- [31] GHOLAMI F, ZINADINI S, ZINATIZADEH A, *et al.* TMU-5 metal-organic frameworks (MOFs) as a novel nanofiller for flux increment and fouling mitigation in PES ultrafiltration membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 194: 272-280.
- [32] KUMAR M, SREEDHAR N, JAOUDE M A, *et al.* High-flux, antifouling hydrophilized ultrafiltration membranes with tunable charge density combining sulfonated poly(ether sulfone) and aminated graphene oxide nanohybrid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 12(1): 1617-1627.
- [33] WANG X Y (王新艳), ZHANG W Z (张伟政), LI H F (李海峰), *et al.* Preparation and properties of PVDF-CTFE/g-C₃N₄ composite microporous membranes[J]. *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2023, 43(1): 99-108.
- [34] BAO Y Q (包亚晴), HUANG L J H (黄李金鸿), LI X D (李新冬), *et al.* Preparation and performance of UiO-66/PES mixed matrix ultrafiltration membrane[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2022, 50(1): 26-32, 118.
- [35] WANG H T (王海涛), YANG D P (杨丹培), LYU M C (吕美婵), *et al.* Preparation and anti-organic fouling properties of MOF-5/PVDF blended ultrafiltration membranes[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2021, 37(6): 57-64.
- [36] SHEN Y (沈洋), WU Y (吴逸), SAWYER F, *et al.* Blending PVDF with post-modified MOFs to produce membranes and their oil-water separation performance[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2023, 51(12): 167-178.
- [37] LI J X (李建新), LI J (李建), HU M Y (胡梦洋), *et al.* Preparation of PSF/GO mixed matrix membrane and its property[J]. *Journal of Tiangong University (天津工业大学学报)*, 2020, 39(1): 1-6.
- [38] WANG G L (王冠龙), ZHANG X F (张秀芳), SONG C W (宋成文). Preparation of nitrogen doped carbon mixed matrix membrane and its performance in treatment of waste water[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University (大连工业大学学报)*, 2021, 40(4): 260-266
- (上接第 1358 页)
- [23] LUKASIEWICZ M, KOWALSK S. Low power microwave-assisted enzymatic esterification of starch[J]. *Starch/Stärke*, 2012, 64(3): 188-197.
- [24] LI Z T, QIU D, WANG Y J, *et al.* Preparation and characterization of porous high-amylose corn starch[J]. *Starch/Stärke*, 2024, 76(3/4): 2300091.
- [25] ZUO Y F, GU J Y, YANG L, *et al.* Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 62: 241-247.
- [26] ZHANG X Y (张馨月), QIU D (仇丹), WANG Y J (王亚娟), *et al.* Modification of water-soluble octenylsuccinate starch ester with sodium trimetaphosphate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 656-664.
- [27] VARAVINIT S, CHAOKASEM N, SHOBSNGOB S. Studies of flavor encapsulation by agents produced from modified sago and tapioca starches[J]. *Starch-Stärke*, 2015, 53(6): 281-287.
- [28] GONG Q X (龚晴霞), TU K H (涂克华), WANG L Q (王利群). *In-situ* preparation of starch grafted polylactic acid[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2006, 37(9): 1045-1049.
- [29] CHEN X L (陈兴利), ZHAO M L (赵美丽). *Instrumental analysis technology[M]*. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2016.
- [30] WANG S F (王士芳), HUANG Z Y (黄芷怡), MA X C (马欣驰), *et al.* Study on esterification of corn starch in low melt solvents[J]. *Anhui Chemical Industry (安徽化工)*, 2021, 47(6): 90-93.
- [31] FANG J M, FOWLER P A, SAYERS C, *et al.* The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55: 283-289.
- [32] LI Y (李玥), ZHONG F (钟芳), MA J G (麻建国), *et al.* Spectra analysis on rice starches from different varieties during pasting[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2008, 39(7): 720-725.
- [33] FANG J M. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 47(3): 245-252.
- [34] LIU H S, YU L, XIE F W, *et al.* Gelatinization of cornstarch with different amylose/amylopectin content[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65(3): 357-363.