

海水处理技术

静电喷印辅助界面聚合法制备纳米纤维
复合膜实现海水脱盐

陈逢军, 贺提喜

(湖南大学 国家高效磨削工程技术研究中心, 长沙 410082)

摘要: **目的** 提出一种静电喷印辅助界面聚合法制备纳米纤维复合膜实现海水过滤的方法。**方法** 通过在静电喷印聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile, PAN) 纳米纤维基底上进行界面聚合, 将哌嗪、三甲酰氯和聚醚胺 (Polyether Amine, PEA) 聚合在聚丙烯腈纳米纤维基底上。首先将 PAN 纳米纤维基底在水相溶液中浸泡, 均匀吸附基材表面的哌嗪和 PEA, 用滤纸吸干多余的水溶液, 然后将有机相三甲酰氯引入 PAN 基底表面, 与水相进行反应, 制备了具有良好过滤性能的纳米纤维复合膜 (Thin Film Nanofiltration Composite, TFNC), 研究了 PEA 浓度对 TFNC 复合膜过滤性能的影响。通过场发射扫描电子显微镜、原子力显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、接触角测量仪和 Zeta 电位仪, 表征了复合膜的微观形貌、界面聚合反应、亲水性和荷电性。选用 4 种无机盐通过死端过滤装置系统对 TFNC 膜的过滤性能进行测试。**结果** PAN 溶液能够在滚筒表面静电喷印形成均匀的膜表面结构。在 20 kV 静电高压下, 纺丝质量分数为 8% 的 PAN 透明溶液所制备的薄膜表面光滑。当 PEA 的质量分数 4.5% 时, TFNC 复合膜的接触角最小, 为 47.5°。经过 4 种无机盐的过滤性能测试发现, 在 25 °C、0.4 MPa 条件下, 当 PEA 的质量分数为 3.0% 时, 该膜的水通量可达 41.5 L/(m²·h), 对 NaCl 的截留率较低 (18.6%), 但对阴离子染料 MYB 的截留率最高 (达 95.4%)。**结论** 静电喷印辅助界面聚合法能够简单有效地制备纳米纤维复合膜, 且获得光滑、均匀的亲水性表面, 通过改变 PEA 的浓度可调节复合纳滤膜的分离性能, 有效地去除海水中的盐分, 具有极强的开发潜力。

关键词: 静电喷印; 界面聚合; 纳米纤维复合膜; 膜层; 功能表面; 海水过滤

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)05-0354-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.036

Nanofiber Composite Membrane Prepared by Electrostatic Printing
Assisted Interfacial Polymerization for Seawater Desalination

CHEN Feng-jun, HE Ti-xi

(National Engineering Technology Research Center for High Efficiency Grinding,
Hunan University, Changsha 410082, China)

收稿日期: 2022-03-21; 修订日期: 2022-04-26

Received: 2022-03-21; Revised: 2022-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51975204); 湖南省自然科学基金 (2021JJ30103); 湖南省重点研发计划 (2021GK2025)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51975204); Natural Science Foundation of Hunan Province (2021JJ30103); Hunan Provincial Key Research and Development Program (2021GK2025)

作者简介: 陈逢军 (1979—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为超精密加工与控制、微结构功能表面。

Biography: CHEN Feng-jun (1979-), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: ultra-precision machining and control, micro-structure functional surface.

引文格式: 陈逢军, 贺提喜. 静电喷印辅助界面聚合法制备纳米纤维复合膜实现海水脱盐[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 354-362.

CHEN Feng-jun, HE Ti-xi. Nanofiber Composite Membrane Prepared by Electrostatic Printing Assisted Interfacial Polymerization for Seawater Desalination[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 354-362.

ABSTRACT: A method of preparing nanofiber composite membrane was proposed by electrostatic spray print assisted interfacial polymerization for seawater filtration. Polyacrylonitrile (PAN) nanofiber substrate was intercalated via polyether amine (PEA), piperazine and triformyl chloride. PAN nanofiber was soaked in aqueous solution that piperazine and PEA were uniformly adsorbed on the substrate surface, firstly. The excess aqueous solution was dried with filter paper, and then organic triformyl chloride was introduced into the surface of PAN substrate to react with aqueous phase, then thin film nanofiltration composite (TFNC) with good filtration performance was prepared. The filtration performance of TFNC composite membrane with PEA concentration was studied. The microstructures were characterized by field emission scanning electron microscopy and atomic force microscopy, interfacial polymerization with fourier transform infrared absorption spectrometer, hydrophilicity with contact angle measuring instrument and charge property of the composite films with Zeta potentiometer. Four kinds of inorganic salts were selected to test the filtration performance of TFNC membrane by dead-end filtration system. PAN solution can be electrospun on the surface of roller to form a uniform film surface structure. The surface of the thin films prepared with PAN transparent solution was smooth with a printing concentration of 8wt.% under 20 kV electrostatic high pressure. When PEA concentration was 4.5wt.%, the contact angle of TFNC composite membrane was the smallest, reaching 47.5°. The filtration performance test of four inorganic salts showed that at 25 °C and 0.4 MPa, when PEA concentration was 3.0wt.%, the water flux of the membrane could reach 41.5 L/(m²·h), and the interception rate of NaCl was low (18.6%), but the interception rate of anionic dye MYB was the highest (95.4%). Electrostatic spray prin assisted interfacial polymerization can prepare nanofiber composite membrane simply and effectively, and obtain smooth, uniform hydrophilic surface. The separation performance of composite nanofiltration membrane can be adjusted by changing the concentration of PEA, and the salt from seawater can be remove effectively, which has strong development potential.

KEY WORDS: electrostatic spray print; interfacial polymerization; nanofiber composite membrane; membrane layer; functional surface; seawater filtration

随着社会的发展和人口的增多,工业化的污染和环境的剧烈变化给水资源带来了巨大的影响,人们对淡水的需求日益增加,因此满足淡水的需求成为全球首要解决的问题。为了应对该挑战,膜过滤技术被提出用于海水过滤、淡水净化和废水再处理^[1]等。该技术包括微滤、纳滤、超滤、反渗透、正向渗透、膜蒸馏技术等,其中纳滤技术因其具有制备简单、适用范围广、分离效率高等特性而受到广泛关注^[1-2]。

纳滤过程中应用最广泛的是复合纳滤膜,其在海水淡化领域的主要作用是对海水进行前处理。由于天然海水中存在大量的盐分和固体污染物等,无法进行直接饮用,其中存在的细菌和小颗粒杂质^[3]也会对人体造成一定的影响。如果直接用反渗透膜进行处理,不仅会造成膜污染,而且实际生产效率低,无法对海水进行有效的过滤。纳滤膜主要能够对海水中的二价盐离子进行去除,降低海水的硬度,同时对海水中存在的大分子固态颗粒污染物进行截留,因此能够对海水进行有效的前处理。试验证明,经过纳滤膜预处理过的渗透液,很大程度上减少了对反渗透膜的污染并提高了过滤效率。

传统制备纳滤膜的方法为相转化法,该方法通常很难得到孔径均匀的薄膜,导致水通量较低,无法满足海水分离净化的需要^[4-5]。静电喷印纺丝法制备纳米纤维膜因具有直径更小、厚度可控、孔隙率高和表面更加光滑的特点,越来越受到人们的青睐^[6-9]。因

此,更多的材料通过静电喷印技术来制备膜层,如聚醚砜、聚丙烯腈、聚酰胺、聚偏氟乙烯等。该技术是一种利用高压静电发生器使喷出的液滴呈丝状并带电的方法。在静电喷印过程中,一定浓度的溶液在高压静电场作用下由于电荷排斥作用分裂成微米或纳米级别的丝状,射流在运动过程中由于电场作用被进一步拉伸和细化^[10],在到达接收器的过程中,溶液中的溶剂蒸发形成微纳米纤维,通过层层叠加作用,最终形成一张连续的、厚度均匀的薄膜。Soberman 等^[11]采用静电喷印纺丝粉末活性炭(PAC)与聚丙烯腈(PAN)成功制备了功能化吸附电纺纳米纤维膜。该薄膜具有非常大的比表面积,使得对水中污染物的吸附容量和吸附速率均有所提高。Yin 等^[7]采用双喷嘴静电喷印纺丝法制备了平均纤维直径为(62±16) nm 的磺化聚醚砜(SPES)纳米纤维膜,该多功能性薄膜能够同时过滤和吸附以去除多组分废水中的纳米颗粒、染料和重金属离子。由于该技术制备方式简单,效果明显,能显著提升纳滤膜的过滤性能,因此在膜的制备中被认为是一种极具前景的薄膜制备方法。

由于单层的静电喷印纺丝纳滤膜孔隙较大,对于膜的水通量和盐截率无法得到很大程度上的提升。为了解决该问题,研究人员提出了界面聚合的方法^[8],即通过化学方法在膜表面形成一层薄薄的聚酰胺膜层,利用 2 个活性单体(如有机二胺和酰氯^[9])在 2 个互不相容的界面进行迅速且不可逆的反应。因其具

有反应条件简单且易于操作等优点而受到广泛应用。通过在静电喷印后的薄膜上进行界面聚合,能够得到致密性更高的纳滤复合膜,从而提高膜的分离选择性。

虽然静电喷印结合界面聚合法制备的纳滤膜性能优异,但是在界面处水相扩散速率过快,导致聚酰胺层的粗糙度较大且表面褶皱,该问题依然没有得到有效地解决。为了解决该问题,考虑界面聚合反应时在水相中加入聚醚胺(PEA)。聚醚胺是一种聚乙二醇类聚合物,具有优异的亲水性和两端含有二胺基的长柔性聚合物链。由于 PEA 的大分子尺寸和亲水性,选择 PEA 作为水性单体制备界面聚合纳滤膜。通过 PEA 与 1,3,5-苯三甲酰氯反应从而减缓了水相中哌嗪的扩散速率,使得制备的聚酰胺选择膜层表面光滑且疏松,能够获得更高的水通量及盐截留率。本文利用静电喷印纺丝技术辅助界面聚合法制备了 PEA/PAN 复合纳滤膜,研究了 PEA 的浓度对纳滤膜过滤性能的影响。通过选择 PEA 作为反应中的水相单体,采用一种更简便的界面聚合方法制备了具有优异性能的纳滤膜,获得了较高的水通量和盐截留率,为海水中高效去除无机盐提供了一种新方法。

1 静电喷印纺丝制备 PAN 膜的基本原理

静电喷印纺丝装置主要由静电发生器、注射泵、喷嘴和接收装置组成,如图 1 所示。静电发生器用于提供-20~20 kV 的静电高压。注射泵主要控制进给速度,使溶液按照一定的流速进行喷射。喷嘴接负电极,能够使溶液以特定大小的孔径流出。接收装置主要对静电喷印的微结构进行收集,通常为接收板或者滚筒^[12]。试验开始前,在注射器内填充溶液,并安置在推进泵中,调整推进泵的流速,使得在纺丝过程中喷出一定的圆球状,随后加入高压电源,喷嘴电极连

接静电发生器的负极,喷头附近则会带上相同的电荷。由于同种电荷互相排斥,液体因此发散开^[13]。继续增大电压,当库仑力大于液滴表面的张力时,球状液滴会形成锥状,即“泰勒锥”。当电压增加到足够大时,泰勒锥射流开始沿着直线喷出,但是由于电场等环境的不确定性,射流会进行不稳定的剧烈运动^[14]。在静电场的作用下,射流不断进行拉伸,向接收装置进行移动,在射流到达接收装置的过程中,溶剂快速挥发,最后以固态的形式沉积在接收装置上,此过程可反复进行,最终形成一层丝状薄膜。

利用静电喷印纺丝技术能够喷射出几微米到几百纳米的超细纤维,在接收装置上集成的薄膜具有孔径小、均匀性高且表面光滑等特点。不仅如此,该技术制备方式简单、成本低且效果明显,广泛用于薄膜的制备。采用静电喷印纺丝技术制备 PAN 纳米纤维膜,一方面,因为聚丙烯腈纤维膜能够作为支撑层,对海水或者废水中的大颗粒杂质及盐分起到预过滤作用;另一方面,该纤维膜的亲水性较好,能够有效地提高水通量。通过与聚酰胺选择分离层良好结合,能够增强纳滤过程中复合膜的渗透与分离性能。聚合物的浓度对 PAN 纳米纤维薄膜的形成有很大的影响,浓度过高或过低都不利于纳米纤维的形成^[15]。当聚合物的质量分数过低(4%~6%)时,静电喷印纺丝后的薄膜在受到干扰时很容易剥落,这可能是由于纳米纤维与接收装置的附着力很弱。浓度过低导致纺丝后的纳米纤维带有微珠,而且过细的纳米纤维无法有力地附着在接收装置上。继续增加聚合物的含量(质量分数为 8%)使得纤维分布均匀,无任何微珠产生且表面光滑。当聚合物的质量分数达到 10%时,出现了较粗的纤维,这是由于聚合物的黏度过高所致^[16]。除此之外,较高的浓度会使得膜的厚度增加,直接影响膜的水通量。因此,后续研究中选用聚合物质量分数为 8%来制备 PAN 纳米纤维薄膜。

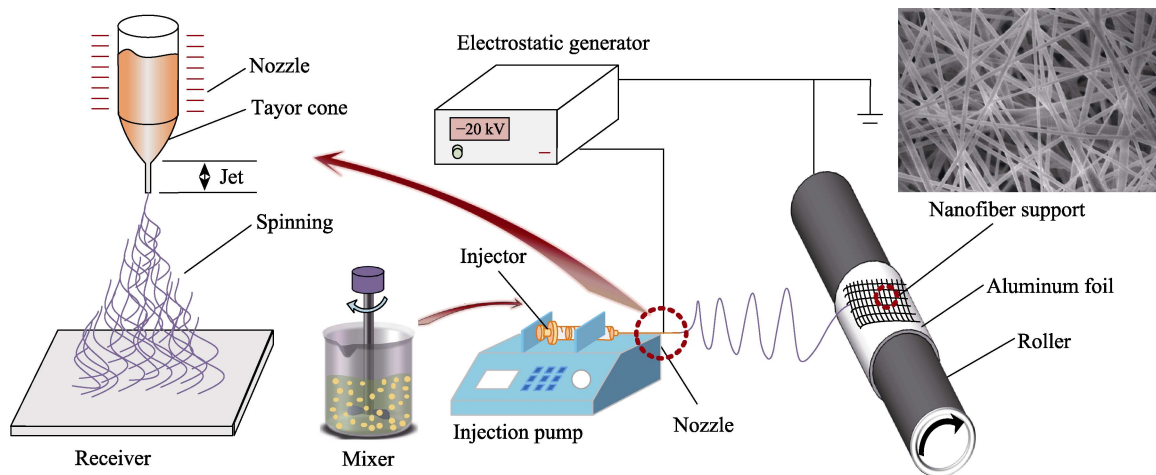


图 1 PAN 膜制备示意图
Fig.1 Fabrication of PAN membrane

2 试验

2.1 材料

聚丙烯腈 (PAN, $M_w=120$ kDa), 国药化学试剂有限公司 (中国上海); N,N-二甲基甲酰胺 (N,N-Dimethylformamide, DMF, 99.5%)、去离子水、聚醚胺 (PEA, $M_w=230$ Da) 和正己烷 (Hexyl hydride, $\geq 99\%$), 江苏艾康生物医药研发有限公司; 氯化钠 (NaCl, 99.8%)、硫酸钠 (Na_2SO_4 , 99%)、氯化镁 (MgCl_2 , 99%) 和硫酸镁 (MgSO_4 , 99%), 北京迈瑞达科技有限公司; 哌嗪 (Piperazine, PIP, 99%)、三乙胺 (Triethylamine, TEA, 99%), 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 1,3,5-苯三甲酰氯 (Trimesoyl chloride, TMC, $>98\%$), 北京伊诺凯科技有限公司; 甲基橙 (MO, $M_w=327$ Da)、维多利亚蓝 B (VBB, $M_w=506$ Da)、刚果红 (CR, $M_w=696$ Da) 和甲基蓝 (MYB, $M_w=799$ Da), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。所有化学品均为分析级, 无需进一步提纯即可使用。

2.2 PAN 纳米纤维膜的制备

通常先将干燥后的 PAN 粉末溶解在 DMF 中, 在油浴 ($50\text{ }^\circ\text{C}$) 中温和搅拌 24 h, 得到 PAN 质量分数为 8% 的均匀透明溶液。使用注射泵以 1.0 mL/h 的进料速度进行 PAN/DMF 溶液的静电喷印纺丝, 针尖与接收器之间的距离为 10 cm, 外加电压为 20 kV, 滚筒的转速为 180 r/min, 精密点胶针头 (内径 0.41 mm, 外径 0.70 mm)。将刚得到的电纺 PAN 纳米纤维基底在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 8 h。为了提高 PAN 纳米纤维膜的机械强度, 以获得更光滑的表面, 将电纺 PAN 纳米纤维膜在 6 MPa 的室温下冷压 30 s。所制得的 PAN 薄膜储存于去离子水中并做进一步测试。

2.3 PEA/PAN 复合纳滤膜的制备

图 2 为 PEA/PAN 复合纳滤膜制备示意图。如图 2 所示, 将 PIP (质量分数 0.35%)、TEA (质量分

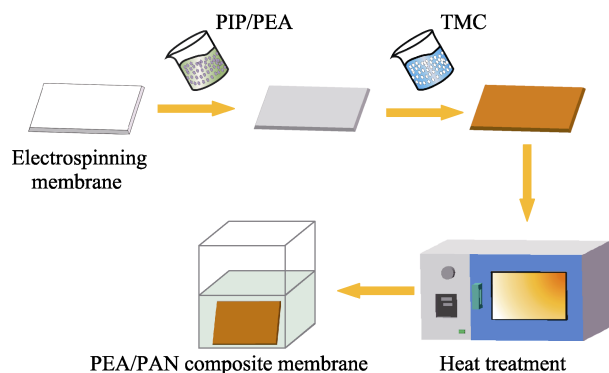


图 2 PEA/PAN 复合纳滤膜制备示意图

Fig.2 Preparation of PEA/PAN composite nanofiltration membrane

数 1.0%) 和 PEA (质量分数 2.5%、3.0%、4.0%、4.5%) 置于去离子水中, TMC (质量分数 0.2%) 置于正己烷中。首先, 将 PAN 纳米纤维基底在 20 mL 水相中浸泡 5 min, 均匀吸附基材表面的 PIP、TEA 和 PEA, 多余的水溶液用滤纸吸干。然后将有机相引入聚丙烯腈基底表面, 与水相反应 60 s。去除多余的有机相溶液, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的烤箱中热处理约 15 min, 促进其发生进一步的反应。将 PEA/PAN 膜彻底清洗, 置于去离子水中以便后续测量。

2.4 PEA/PAN 复合纳滤膜的表征

采用场发射扫描电子显微镜 (美国赛默飞世尔科技公司, FEI Q45) 分析 PEA/PAN 复合膜的表面形态。使用傅里叶变换红外光谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司, Nicolet IS5) 分析膜表面基团的变化。通过原子力显微镜 (日本岛津公司, SPM-9700) 表征膜的表面粗糙度。采用接触角仪 (中国上海中晨数字技术设备有限公司, JC2000D4F) 分析膜表面的亲水性。利用 Zeta 电位分析仪 (奥地利安东帕有限公司, SurPASS) 在 $\text{pH}=6.5$ 、1 mmol/L KCl 水溶液中测定膜表面电位。

2.5 分离性能测试

采用实验室自制的死端过滤装置 (如图 3 所示) 测试有效过滤面积为 12.56 cm^2 的 PEA/PAN 复合膜的分离性能。所有膜保存在去离子水中并直接进行检测。在本试验中, NaCl、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 、 MgSO_4 的质量浓度均为 2.0 g/L, 染料水溶液 MO、CR、MYB 的质量浓度均为 0.1 g/L, 由于 VBB 的溶解性, VBB 的质量浓度为 0.05 g/L。测试前, 为保证纳滤性能的稳定性, 所有的膜均在 0.6 MPa 的压力下预压 1 h。为了保证分离性能的准确性, 对 3 个样本进行测试, 最终结果取平均值。水通量 (F_{water}) 由公式 (1) 定义^[17-18]。截留率 ($\eta_{\text{rejection}}$) 根据公式 (2) 定义。

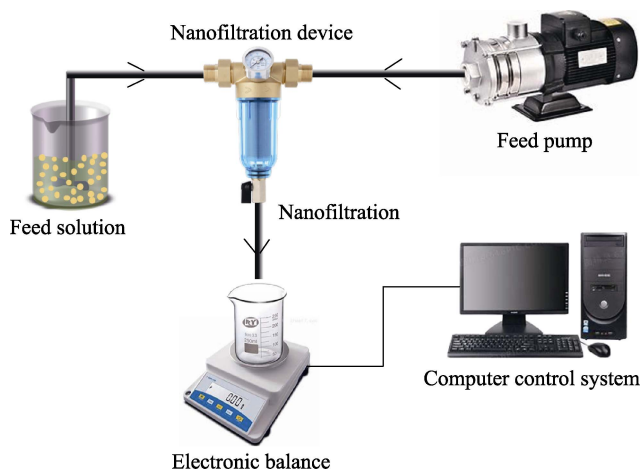


图 3 死端过滤装置示意图

Fig.3 Dead-end filter device

$$F_{\text{water}} = V / (A \times t) \quad (1)$$

$$\eta_{\text{rejection}} = (C_F - C_P) / C_F \times 100\% \quad (2)$$

式中: V 是渗透液的体积; A 是分离测试的有效膜面积; t 是收集时间; C_P 和 C_F 分别是指渗透液和原料液中溶质的浓度。通过电导率仪 (DDSJ-307A, Leici, China) 测定水溶液中盐的浓度, 采用紫外-可见分光光度计 (UV 2600, 岛津公司, 日本) 测定有机染料的浓度。染料的部分性质见表 1。

表 1 染料的性质
Tab.1 Properties of dyes

Dye	Quantity of electronic charge	Molecular weight/Da	Molecular dimension/nm
MO	-1	327	1.13×0.42
VBB		506	
CR	-2	696	2.56×0.73
MYB	-3	799	2.36×1.74

3 结果与讨论

3.1 复合膜的微观形貌

图 4 是 PEA/PAN 纳滤复合膜的表面和横截面形貌。图 4a 为静电喷印纺丝制备 PAN 薄膜的表面形貌, 原始的 PAN 纳米纤维膜具有典型的电纺纳米纤维形态, 由图 4a 可知, 平均直径为 290 nm 的光滑超细纳米纤维随机交织形成三维多孔网络, 纳米纤维大小均匀。静电喷印纺丝获得的纳米纤维膜孔径小、厚度均匀、孔隙率高和表面更加光滑, 在海水过滤中能够对盐及小分子有机物起到更好的过滤作用。除此之外, 良好的亲水性能够提高纳滤膜的水通量, 并且较小的孔径能够对二价盐离子及重均分子量为 200~1 000 Da 的小分子有机物有着较高的截留率, 因此常常被用作纳滤膜的支撑层, 以便后续进行界面聚合。图 4b 表示在低浓度 (质量分数 2.5%) 下, 膜表面光滑, 可以很清晰地观察到纤维和多孔结构, 并且在纳米纤维基底表面形成一层光滑的膜层, 这是通过界面聚合得到的聚酰胺选择层。由于添加了 PEA, 膜纤维表面可以很清楚地看到细小的颗粒状。如图 4c—e 所示, 随着含量的增加 (3.0%~4.5%), 膜表面纤维直径开始增大, 且浓度越大, 纤维直径越大。这是由于 PEA 的长线性分子链和分子尺寸, 导致在界面聚合反应中与 TMC 的反应性较低^[19], 因此当 PEA 的质量分数为 2.5% 时, 膜表面光滑。然而随着 PEA 浓度的增加, PEA 在有机相/水相中的反应逐渐变得剧烈, 由此产生了颗粒状结构和粗糙的表面^[20]。不仅如此, PEA 浓度的增加导致纤维直径和膜的厚度逐渐增加, 使得膜的纯水渗透通量降低, 但是对无机盐和染料的截留率却逐渐增加。当用质量分数为 4.5% 的 PEA 处理后,

膜表面遭到侵蚀, 无法分辨出三维多孔网络结构 (见图 4e)。图 4f—j 为复合纳滤膜表面的原子力显微镜图像。膜的粗糙度值为 401.4~890.7 nm, 随着 PEA 浓度的增加, 膜表面颗粒状结构越多, 膜的粗糙度越大 (Ra 值越高), 这表明表面形貌的变化与 AFM 图像的平均粗糙度吻合得较好^[21]。一般来说, 膜的粗糙度有利于增加与水的接触面积, 从而提高水的渗透量^[22]。本文的粗糙度值较大, 表面微微突起的褶皱结构是后续试验中水通量增加的主要原因。由文献可知^[23], 膜的亲水性表面能够有效地减少膜污染并与水分子形成强烈的相互作用, 有利于形成高水通量以增强过滤性能。因此, 在制备复合纳滤膜过程中, 应当考虑增加膜表面的亲水性。图 4k—o 为 PA 选择层的横截面, 界面聚合的反应过程直接影响 PA 选择层的厚度。在未添加 PEA 时, PA 选择分离层的厚度为 450 nm (见图 4k), 这是由于 PIP 在水相反应单体向油相反应单体的扩散速率过快所致。通过在界面聚合反应中加入 PEA, 减缓了扩散速率, 同时由于 PEA 的长线性分子链和分子尺寸, 所制备的 PA 选择层厚度较小, 达 61 nm (图 4l)。随着 PEA 浓度的增加, 选择分离层的厚度从 61 nm 增加到 101 nm, 这是由于 PEA 参与反应的酰氯基团增多, 导致反应更加剧烈, 使得分离层的厚度逐渐增加且表面不均匀。由于 PEA 的亲水性, PEA 向油相的扩散速率减慢, 分子尺寸大, 扩散阻碍增加, 导致制备的纳滤膜结构较疏松, 但这种疏松结构有利于水和盐的运输。

3.2 复合膜聚合分析

傅里叶变换红外光谱反映了 PEA/PAN 复合膜表面的化学性质, 能够证实聚酰胺层是否由界面聚合形成。图 5 反映了 PEA/PAN 复合膜的交联情况。1 698 cm^{-1} 和 1 467 cm^{-1} 处的特征峰来源于 PAN 中的羰基和 PAN 末端基团中的亚甲基^[24]。与原始的 PAN 基膜相比, 在 1 635 cm^{-1} 和 1 023 cm^{-1} 位置处检测到了新的特征峰。在 PEA/PAN 复合纳滤膜光谱中能观察到 1 635 cm^{-1} 处的特征峰对应于酰胺基团的 $\text{C}=\text{O}$ ^[18]。由图 5 可观察到, 随着界面聚合过程中 PEA 浓度的增加, $\text{C}=\text{O}$ 峰强度逐渐增大。而位于 1 023 cm^{-1} 处的特征峰与 PEA 中的 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 伸缩振动有关^[25]。综上分析, 证实了 PEA/PAN 复合膜表面的 PA 疏松选择层是通过界面聚合形成的。

3.3 润湿性分析

膜的分离性能与其表面的润湿性有着直接关系, 亲水性的提高可以显著增加膜的过滤测试性能^[26]。图 6 为水相中不同 PEA 含量的 TFNC 膜的亲水性测试结果。静电喷印纺丝制备的 PAN 膜具有纳米纤维织物结构, 其水接触角为 83°, 具有较差的亲水性和润湿性。在经过未添加 PEA 的界面聚合处理后, 接触角

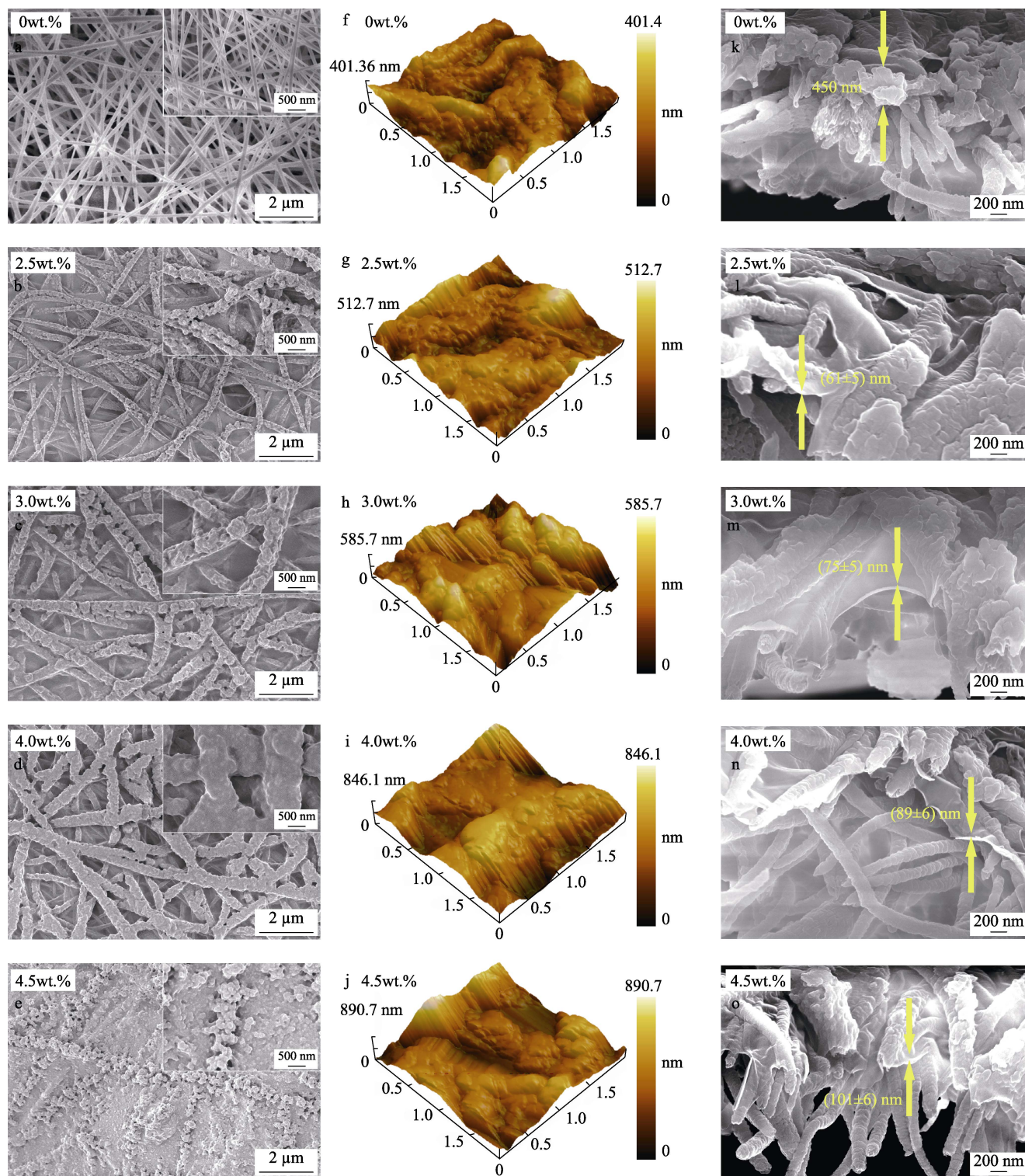


图 4 PEA/PAN 纳滤复合膜表面和横截面形貌的 SEM 和 AFM 表征
Fig.4 Surfaces and cross-section morphologies of PEA/PAN nanofiltration composite membrane characterized by SEM and AFM

变为 64.8° , 亲水性有所提升, 这可能是由于原始膜表面形成了一层光滑、疏松的 PA 选择层所致^[27]。通过在 PAN 膜上界面聚合 PEA, 可以看到, TFNC 膜的亲水性得到很大的改善。当 PEA 质量分数从 2.5% 增加到 4.5% 时, TFNC 膜的接触角从 58.5° 降低到

47.5° , 表面亲水性逐渐增强, 原因主要是与 PEA 结合的亲水性酯基。随着 PEA 浓度的增加, 亲水性酯基逐渐增多, 膜的亲水性逐渐增强。亲水性酯基不仅存在于 PEA/PAN 复合膜表面, 而且还存在于 PA 选择分离层中, 这有效地促进了水分子的转移。尽管粗

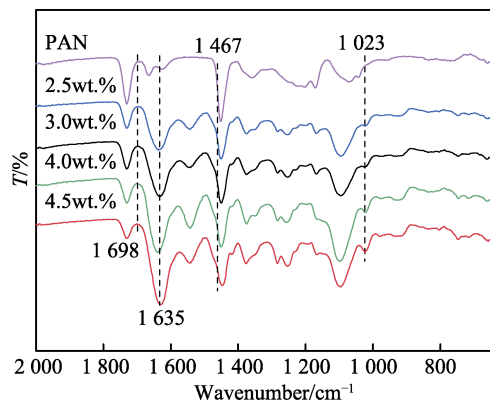


图5 PAN基膜和PEA/PAN复合膜的红外光谱

Fig.5 ATR-FTIR spectra of PAN based membrane and PEA/PAN composite membrane

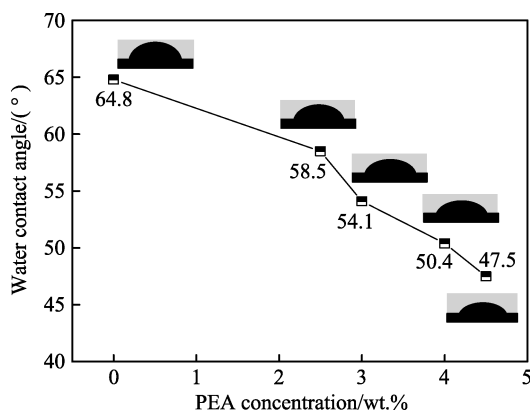


图6 不同PEA浓度的PEA/PAN复合膜的接触角

Fig.6 Contact angles of PEA/PAN composite membranes with different PEA concentrations

糙度会对亲水性产生影响,但是并不占据主要地位,根本原因是PEA中的亲水性酯基导致膜表面的亲水性提高。在图4中可以看出,尽管粗糙度在增加,但是由于PEA中亲水性酯基的作用,膜的亲水性依然增强。相较于界面聚合反应之前的PAN纳米纤维膜,粗糙度有了很明显的改善。另一方面,界面聚合反应得到的复合纳滤膜表面更加光滑、疏松,因此膜表面的亲水性有了很大的提高。利用界面聚合法制备纳滤膜表面的功能分离皮层,有效地提高了膜表面的亲水性。由以上结果可得,在水相中引入PEA有助于提高TFNC膜表面的亲水性。

3.4 复合膜电位分析

由唐南静电排斥效应可知,纳滤膜表面与截留分子的电性对膜分离过程有很大影响^[28]。一般来说,膜表面上的电荷对同性离子产生吸引而对异性离子产生排斥,因此需要分析膜表面的带电情况。图7为不同PEA浓度下所制备的PEA/PAN复合膜在pH值为6.5下的电荷情况。所有测试的膜在pH为6.5时均带

负电荷,膜的Zeta电位从-58.5 mV减少到-47.5 mV,表明膜表面的负电荷逐渐减少,这可能是由于交联度的增加导致酰氯基团的数量减少,从而导致酰氯水解所产生的负电荷减少^[29]。总的来说,表面Zeta电位高的薄膜更有利于无机盐和阴离子染料的去除。

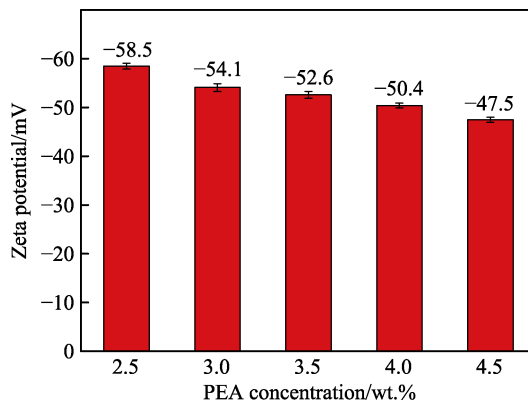


图7 不同PEA浓度的PEA/PAN复合膜的表面电荷

Fig.7 Surface charges of PEA/PAN composite membranes with different PEA concentrations

3.5 复合膜分离特性

本文采用4种常见的无机盐NaCl、Na₂SO₄、MgCl₂和MgSO₄,以及染料MO、VBB、CR和MYB对PEA/PAN复合膜的纳滤性能进行测试,采用死端过滤装置评价其性能。原始膜对各种无机盐的水通量很大,截留率很低,这主要是由于原始膜孔径大的结构所致^[28]。图8a为PEA/PAN复合膜对4种无机盐及染料的过滤性能,可以发现,纳滤膜对无机盐的截留率非常低,拒盐率由大到小依次为Na₂SO₄(29.6%)>MgSO₄(19.7%)>NaCl(18.6%)>MgCl₂(11.3%),这是由于PA选择分离层疏松多孔的结构所致^[19]。复合纳滤膜对二价阴离子的截留效果要优于一价阴离子,这是由于SO₄²⁻(0.38 nm)的离子半径大于Cl⁻(0.33 nm)的离子半径。不仅如此,SO₄²⁻与纳滤复合膜之间存在比Cl⁻更强的静电斥力,使得SO₄²⁻的排斥力比Cl⁻更高,因此PEA/PAN复合膜对SO₄²⁻盐的拒盐率更高。选择4种不同的染料分子来测试PEA/PAN复合纳滤膜的染料排斥率。由图8a中可以看出,PEA/PAN复合膜对带负电荷的阴离子染料CR、MYB有较高的排斥率,但对MO有部分排斥率。这是由于CR(696 Da)和MYB(799 Da)的相对分子质量均大于MO(327 Da),由此可以说明复合纳滤膜对染料的排斥率跟染料本身的相对分子质量有关。尽管纳滤膜本身带负电荷,但对阳离子染料VBB的排斥率达93.6%。这是因为除了VBB的相对分子质量(506 Da)较高之外,也跟VBB在25℃水中的溶解力有关。由于膜表面带负电荷,对阴离子染料具有排斥作用,因此CR、MYB

的截留率均大于 90%, 且随着电荷数量和分子尺寸的增加而增加。结果显示, 筛分效应和唐南效应是染料截留率提高的关键。图 8b 中显示在 25 ℃、0.4 MPa 下不同 PEA 含量的 PEA/PAN 复合膜对 Na₂SO₄ 的纳滤性能。随着 PEA 质量分数从 2.5% 增加到 4.5%, 水通量从 52.3 L/(m²·h) 急剧下降到 23.1 L/(m²·h), 对 Na₂SO₄ 的截留率从 15.8% 增加到 71.3%, 水通量的降低主要是由于交联度增加和膜层增厚所致^[22]。随着 PEA 浓度的增加, 膜表面交联逐渐变致密, 因此对盐的截留率逐渐增大。由水通量和截留率两方面综合考

虑, 本次试验 PEA 的最佳质量分数为 3.0%, 水通量为 41.5 L/(m²·h), 对 MYB 的排斥率为 95.4%。

不同方法制备的纳滤膜在染料分离方面有了很大的进展。表 2^[30-33]中比较了几种常见的方法制备的复合纳滤膜对染料的截留率及水通量。本研究中制备的 PEA/PAN 复合纳滤膜在整体上优于文献中的同类复合膜, 这主要是由于形成了亲水性较好且疏松的 PA 选择分离层。通过以上的对比研究, 证实了在 IP 过程中向水相引入 PEA 制备的 TFNC 膜在染料去除中具有广阔的应用前景。

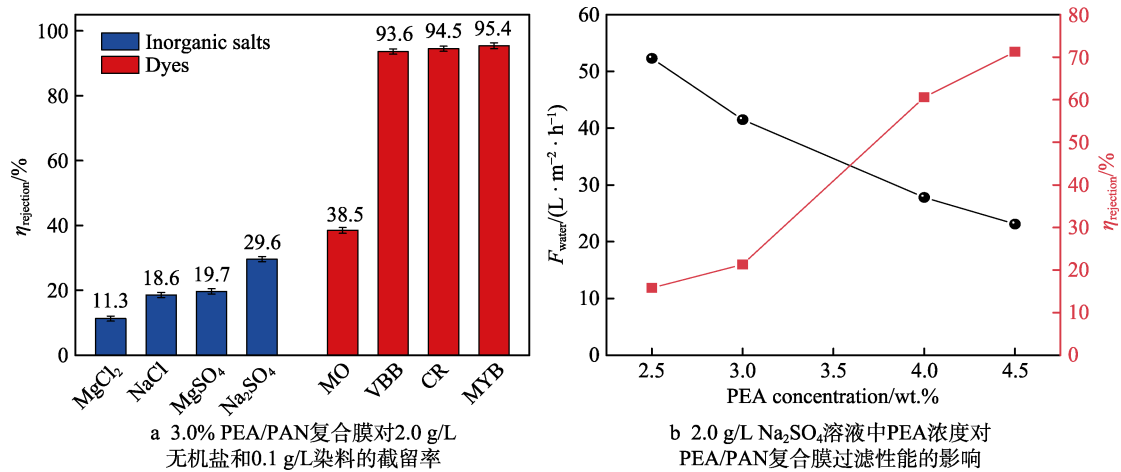


图 8 PEA/PAN 复合膜的分离性能
Fig.8 Separation performance of PEA/PAN composite membrane: a) the rejection rate of 3.0wt.% PEA/PAN composite membrane to 2.0 g/L inorganic salts and 0.1 g/L dye; b) effect of PEA concentration on filtration properties of PEA/PAN composite membrane in 2.0 g/L Na₂SO₄ solution

表 2 文献中不同纳滤膜性能比较
Tab.2 Comparison of properties of different nanofiltration membranes in literature

Filtration membrane	Dye	$\eta_{\text{rejection}}/\%$	$F_{\text{water}}/(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	References
PVDF/Brij-58 blend nanofiltration membrane	Reactive red 141	90.0	11.2	[30]
Polysulfone/S-TiO ₂ nanofiltration membranes	Methylene blue	90.4	6.5	[31]
Calcium alginate/polyacrylamide nanofiltration membrane	Brilliant blue	99.9	20.6	[32]
PVDF membrane electrospun with PVA/PC	Reactive red 66	85.0	70.0	[33]
PEA/PAN composite nanofiltration membrane	Methyl blue	95.4	41.5	Our work

4 结论

1) 本文通过静电喷印纺丝技术结合界面聚合的方法, 成功制备了过滤性能良好的 PEA/PAN 纳滤复合膜。当 PAN 质量分数为 8% 时, 制备的纺丝膜表面最光滑且均匀。

2) 通过扫描电子显微镜表征得出随着 PEA 浓度的增加, PA 选择层厚度逐渐增加, 表面形成一层疏松的膜层, 具有良好的亲水性和较小的粗糙度。采用傅里叶变换红外光谱仪分析了 TFNC 膜界面聚合的情况, 通过接触角和 Zeta 电位分析发现, 随着 PEA 中的酰胺基团的引入, 膜表面亲水性得到很大的改

善。当 PEA 质量分数为 4.5% 时, PEA/PAN 复合膜的接触角最小可达 47.5°。

3) 分离性能测试结果显示, 随着 PEA 浓度的增加, PEA/PAN 纳滤复合膜的水通量下降, 但盐截率呈上升趋势。当 PEA 质量分数为 3.0% 时, PEA/PAN 复合膜的水通量为 41.5 L/(m²·h), 对染料 MYB 的截留率为 95.4%, 而对 NaCl 的截留率仅为 18.6%。考虑到无机盐 NaCl 与染料 MYB 在纳滤膜过滤中截留率的较大差异性, 可以将 2 种杂质混在纯水中形成盐/染料混合溶液, 测试两者通过纳滤膜的分离性能, 能够实现多组分废水的过滤净化。

4) 静电喷印纺丝辅助界面聚合法制备超薄纳滤膜, 由于其操作简单、低成本和工艺可控等特点, 同

时又能够引入各种材料来提升膜的过滤性能,在海水淡化和废水净化领域具备极大的应用潜力。

参考文献:

- [1] KUGARAJAH V, OJHA A K, RANJAN S, et al. Future Applications of Electrospun Nanofibers in Pressure Driven Water Treatment: A Brief Review and Research Update[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105107.
- [2] SARBATLY R, SARIAU J, ALAM M F I. Advances in Nanofiber Membrane[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46: 2118-2121.
- [3] CHEN Feng-jun, XIANG Wang, YIN Shao-hui, et al. Magnetically Responsive Superhydrophobic Surface with Switchable Adhesivity Based on Electrostatic Air Spray Deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20885-20896.
- [4] CHEN Feng-jun, DU Jian-hua, HUANG Shuai. Fabrication of Repairable Anti-Corrosive Superhydrophobic Surfaces with Micro-Nano Structures by Ultrasonic Cavitation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148605.
- [5] ZHANG Yue, ZHAO Kong-yin, YANG Zhen-hao, et al. Calcium Alginate and Barium Alginate Hydrogel Filtration Membrane Coated on Fibers for Molecule/Ion Separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 270: 118761.
- [6] LIU Feng, WANG Lan-lan, LI Da-wei, et al. Preparation and Characterization of Novel Thin Film Composite Nanofiltration Membrane with PVDF Tree-Like Nanofiber Membrane as Composite Scaffold[J]. *Materials & Design*, 2020, 196: 109101.
- [7] YIN Xing, ZHANG Zhao-ju, MA Hong-yang, et al. Ultra-Fine Electrospun Nanofibrous Membranes for Multicomponent Wastewater Treatment: Filtration and Adsorption [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116794.
- [8] SUN Hai-xiang, LIU Jia-hui, LUO Xu-bing, et al. Fabrication of Thin-Film Composite Polyamide Nanofiltration Membrane Based on Polyphenol Intermediate Layer with Enhanced Desalination Performance[J]. *Desalination*, 2020, 488: 114525.
- [9] YUAN Shu-shan, ZHANG Gang, ZHU Jun-yong, et al. Hydrogel Assisted Interfacial Polymerization for Advanced Nanofiltration Membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(6): 3238-3245.
- [10] 贾东洲, 张乃庆, 刘波, 等. 静电雾化微量润滑粒径分布特性与磨削表面质量评价[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2021, 41(3): 89-95.
JIA Dong-zhou, ZHANG Nai-qing, LIU Bo, et al. Particle Size Distribution Characteristics of Electrostatic Minimum Quantity Lubrication and Grinding Surface Quality Evaluation[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2021, 41(3): 89-95.
- [11] SOBERMAN M J, FARNOOD R R, TABE S. Functionalized Powdered Activated Carbon Electrospun Nanofiber Membranes for Adsorption of Micropollutants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117461.
- [12] 陈逢军, 张肖肖, 胡天. 静电喷雾制备功能化表面膜层的研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(9): 1-13.
CHEN Feng-jun, ZHANG Xiao-xiao, HU Tian. Research Progress of Functional Surface Coatings Preparation by Using Electrostatic Spray[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(9): 1-13.
- [13] CHEN Feng-jun, HAO Shan-mei, HUANG Shuai, et al. Nanoscale SiO₂-Coated Superhydrophobic Meshes via Electro-Spray Deposition for Oil-Water Separation[J]. *Powder Technology*, 2020, 373: 82-92.
- [14] 陈逢军, 郝姗姗, 黄帅, 等. 基于静电喷雾法制备油水分离的超疏水表面研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(10): 152-160.
CHEN Feng-jun, HAO Shan-mei, HUANG Shuai, et al. Preparation of Superhydrophobic Surface for Oil-Water Separation Based on Electrostatic Spray Method[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(10): 152-160.
- [15] KAUR S, SUNDARRAJAN S, RANA D, et al. Influence of Electrospun Fiber Size on the Separation Efficiency of Thin Film Nanofiltration Composite Membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 392-393: 101-111.
- [16] QAYUM A, WEI Jing, LI Qian-nan, et al. Efficient Decontamination of Multi-Component Wastewater by Hydrophilic Electrospun PAN/AgBr/Ag Fibrous Membrane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1255-1263.
- [17] ZHANG Rui-jun, YU Shui-li, SHI Wen-xin, et al. A Novel Polyesteramide Thin Film Composite Nanofiltration Membrane Prepared by Interfacial Polymerization of Serinol and Trimesoyl Chloride (TMC) Catalyzed by 4-Dimethylaminopyridine (DMAP)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 542: 68-80.
- [18] MI Yi-fang, ZHAO Qiang, JI Yan-li, et al. A Novel Route for Surface Zwitterionic Functionalization of Polyamide Nanofiltration Membranes with Improved Performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 490: 311-320.
- [19] LI Xia, CAO Yi-ming, YU Hai-jun, et al. A Novel Composite Nanofiltration Membrane Prepared with PHGH and TMC by Interfacial Polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 466: 82-91.
- [20] WENG Xiao-dan, JI Yan-li, MA Rong, et al. Superhydrophilic and Antibacterial Zwitterionic Polyamide Nanofiltration Membranes for Antibiotics Separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510: 122-130.
- [21] 潘承怡, 童圆栖, 曹冠群, 等. 微结构表面展开轮摩擦磨损特性与仿真研究[J]. *中国机械工程*, 2021, 32(22): 2689-2696.
PAN Cheng-yi, TONG Yuan-qi, CAO Guan-qun, et al. Research on Friction and Wear Characteristics and Simulation of Microstructures Surface Unfolding Wheels[J]. *China Mechanical Engineering*, 2021, 32(22): 2689-2696.
- [22] MI Yi-fang, WANG Na, QI Qi, et al. A Loose Polyamide Nanofiltration Membrane Prepared by Polyether Amine Interfacial Polymerization for Dye Desalination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 248: 117079.

(下转第 373 页)