

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.02.005

聚醚胺 D230 对聚偏氟乙烯膜表面亲水改性及其油水分离性能

李培军¹, 董林芳², 王明霞³, 严峰²

(1. 天津中石化悦泰科技有限公司, 天津 300384; 2. 天津工业大学 化学学院, 天津 300387; 3. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 针对聚偏氟乙烯(PVDF)油水分离膜普遍存在分离效果差、易受油污染等问题,受破乳剂多支链聚醚的化学结构和水下超疏油生物表面启发,将具有聚氧丙烯链段的聚醚胺 D230 引入到 PVDF 膜表面,构建聚醚胺功能化聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜。首先将 PVDF 与聚苯乙烯马来酸酐(SMA)共混,采用非溶剂致相转化法制备表面富含酸酐基团的 SMA/PVDF 膜,然后将膜浸泡于聚醚胺 D230 溶液中,聚醚胺的端氨基与膜表面的酸酐基团进行表面原位接枝,从而将亲水性聚醚链段固载于膜表面,改善膜表面润湿性和抗污染性。探究聚醚胺 D230 对膜表面的亲水改性效果及改性膜对含油污水的分离性能。结果表明:随着反应时间延长,膜表面 D230 的接枝率上升,在最优反应时间 9 h 下,达到接枝率 387.8 mg/g;SMA/PVDF 膜表面接枝 D230 后,膜表面的亲水性显著增强,纯水接触角降低至 48.5°,水通量从接枝前的 30 L/(m²·h)提高至 87 L/(m²·h);D230 接枝 SMA/PVDF 膜表现出水下超疏油特性,其对煤油的水下油接触角达到 152°,且对油无黏附性,表现出良好的抗油污性能;D230 接枝 SMA/PVDF 膜对十二烷基硫酸钠(SDS)稳定的煤油/水乳液具有分离效果,截油率达到 99.0%,远高于 SMA/PVDF 对照膜的 60.8%,在油水分离领域具有潜在应用价值。

关键词: 聚苯乙烯马来酸酐(SMA);聚醚胺;聚偏氟乙烯(PVDF)膜;表面接枝;亲水改性;油水分离

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)02-0029-07

Hydrophilic modification of polyvinylidene fluoride membrane surface by polyetheramine D230 and its oil-water separation performance

LI Peijun¹, DONG Linfang², WANG Mingxia³, YAN Feng²

(1. Tianjin Sinopec Yuetai Technology Company, Tianjin 300384, China; 2. School of Chemistry, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In response to the common problems of poor separation efficiency and susceptibility to oil contamination in polyvinylidene fluoride (PVDF) oil-water separation membranes, in the light of the chemical structure of the multibranched polyethers of demulsifiers and the submerged ultra-oleophobic surface, polyetheramine D230 with polyoxypropylene chain segments were introduced into the PVDF membrane surface to construct polyetheramine functionalized PVDF ultrafiltration membrane. Firstly, PVDF was blended with polystyrene maleic anhydride(SMA), and SMA/PVDF membranes with surface rich in anhydride groups were prepared by non-solvent induced phase transformation method. Then the membranes were immersed in polyetheramine D230 solution, and the terminal amine groups of polyetheramine were surface grafted in situ with the anhydride groups on the membrane surface. Thus, hydrophilic polyether segments are immobilized on the surface of the membrane to improve the wettability and anti-fouling properties of membrane surface. The effects of polyetheramine D230 on the hydrophilic modification of membrane surface and the separation performance of O/W emulsion were investigated. The results showed that the grafting rate of D230 on the membrane surface increased with the increase

收稿日期: 2023-03-22

基金项目: 天津市自然科学基金面上资助项目(18JCYBJC89300)

第一作者: 李培军(1968—),男,高级经济师,主要研究方向为环境保护。E-mail:ZZXSGSLPJ@163.com

通信作者: 严峰(1980—),男,博士,教授,主要研究方向为表面活性剂和膜分离。E-mail:yanfeng@tiangong.edu.cn

of reaction time. The grafting rate of 387.8 mg/g was reached at the optimal reaction time of 9 h. The grafting of D230 on the surface of SMA/PVDF membrane significantly enhanced the hydrophilicity of the membrane surface, reduced the pure water contact angle to 48.5°, and increased the water flux from 30 L/(m²·h) to 87 L/(m²·h). In addition, the D230 grafted SMA/PVDF membrane exhibited super underwater oleophobic properties, with a underwater oil contact angle of 152° for kerosene and no adhesion to oil, showing good anti-oil fouling performance. D230 grafted SMA/PVDF membrane has a separation effect on SDS stabilized kerosene/water emulsion with an oil rejection rate of 99.0%, which was much higher than that of SMA/PVDF membranes (60.8%). It has potential application in the field of oil-water separation.

Key words: polystyrene maleic anhydride (SMA); polyetheramine; polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane; surface grafting; hydrophilic modification; oil-water separation

石油开采、冶金、医药加工等各种工业生产所产生的大量含油废水对人类赖以生存的生态系统造成了严重破坏^[1-3]。传统处理含油废水的方法包括吸附、沉降、浮选以及过滤等。沉降、浮选法对于油水混合物分离效果明显,但对于乳化油处理困难;吸附分离法通常采用海绵等多孔材料,通过吸附将废水中的油吸附去除,但这些材料具有一定的吸收率,达到饱和后难以回收,容易造成二次污染^[4-5]。此外,当油滴尺寸过小,上述油水分离均难以取得良好的分离效果。过滤分离法是依据孔径筛分原理处理含油废水,可以通过选择不同孔径的过滤分离材料进行分离,当前运行的模式主要是膜分离。

膜技术可以处理包括浮油、分散油、乳化油等在内的含油污水,大多数情况下分离效率高,操作方便,但在分离过程中存在较严重的膜污染问题^[6-8]。为了提升膜对乳化油的分离性能,减少膜污染,研究者们对膜表面性能的改善进行了大量的研究^[9-10]。受自然界“荷叶”效应等特殊润湿现象的启发,科学家们开发了大量超润湿膜,并应用于油水分离领域。根据膜表面性质可将其分为疏水/亲油膜和亲水/疏油膜^[11-12]。一般来说,疏水膜通常用疏水剂改性^[13-14],主要用于含水的重油体系或油包水乳状液的分离;而亲水膜通常用亲水物质改性,赋予膜表面亲水特性,同时提高膜表面粗糙度。膜的亲水性有利于更高的渗透性,且被水润湿后的膜表面形成水化层,表现出水下疏油性,可有效防止油滴进入膜孔,从而可被应用于含油污水的处理,实现油水分离^[15-17]。例如刘富团队^[18]通过旋涂工艺将纳米 TiO₂ 镶嵌在聚乳酸(PLA)超滤膜上,构建了模仿珊瑚触手的超亲水/水下超疏油表面。所制备的 PLA 膜对油水混合物具有优异的分离性能,经 10 次循环后水通量保持在 950 L/(m²·h)以上,截油率大于 99%。靳健团队^[19-20]将离子化聚丙烯酸接枝到 PVDF 膜上,制备了具有超亲水性的聚偏氟乙烯(PVDF)膜,该膜由于其表面多层次结构和强大的水合作用而在水下显

示出对各种油的超低粘附性。

然而,大多数传统的亲水改性膜仍然主要是用于分离油/水混合物或水中的浮油,对水包油乳状液分离还存在很多挑战。前期本课题组通过原位醇解反应将超支化聚醚破乳剂 AE2311 接枝到 PVDF/SMA 共混膜的表面,所制备的破乳剂功能化膜对表面活性剂稳定的水包油乳液表现出优异的破乳和油水分离性能^[21]。然而,这种超支化聚醚破乳剂结构复杂,成本高,且聚醚破乳剂通过其端羟基与膜表面酸酐反应形成的酯基相连接,在碱性条件下易水解断裂,不利于其长期应用。

聚醚胺是一种端羟基被氨基取代的聚环氧丙烷、聚环氧乙烷或二者嵌段共聚物^[22],具有较高的反应活性,与酸酐反应形成化学性质稳定的酰胺键。本文将具有聚氧丙烯链段的聚醚胺 D230 引入到 PVDF 膜表面,构建聚醚胺功能化聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜,探究聚醚胺 D230 对膜表面的亲水改性效果及对含油污水的分离性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:聚偏氟乙烯(PVDF, $M_w \approx 480$ ku),上海三爱富新材料股份有限公司产品;聚醚胺 D230,上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品,其结构式为 H₂N(C₃H₆O)_xCH₂CH(CH₃)NH₂,其中, x 约为 2.5;聚苯乙烯马来酸酐(SMA, $M_w \approx 76$ ku,马来酸酐质量分数 $\approx 25\%$),深圳汇诚塑胶助剂化工有限公司产品;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯)、牛血清蛋白(BSA, $\geq 98.0\%$)、煤油(试剂级)、十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯),均为天津科密欧化学试剂有限公司产品。

仪器:S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日本 Hitachi 公司产品;FTIR-650 型红外光谱仪,天津港东科技股份有限公司产品;DSA30E 型接触角仪,德国 Krüss 股份有限公司产品;Innovox 型总有

机碳(TOC)分析仪,美国 GE 公司产品;错流过滤装置,实验室自制。

1.2 SMA/PVDF 共混膜的制备

作为化学惰性高分子聚合物,PVDF 难以直接进行化学改性。为实现 PVDF 膜的亲水改性,本文选择具有高活性酸酐的聚苯乙烯马来酸酐与 PVDF 共混,参考文献[21]方法采用非溶剂致相转化法(NIPS)制备 SMA/PVDF 共混膜,简述如下:首先,将质量分数分别为 12%、6%、5%的 PVDF、SMA 和 LiCl 在 DMAc 中溶解,在 70 °C 下搅拌 12 h,使其成为均匀的溶液。随后,在 70 °C 的水浴中再静置 12 h,以除去溶液中的气泡。将配制好的铸膜液倒在清洁的玻璃板(70 °C 预热)一端,用刮刀刮出 250 μm 厚的液膜。迅速将玻璃板浸入到 40 °C 的凝固浴(水)中完成相转化成膜。最后将成型的 SMA/PVDF 共混膜转移到去离子水中浸泡,多次换水后将膜保存备用。

1.3 SMA/PVDF 膜表面接枝聚醚胺

聚醚胺是聚醚端羟基被氨基取代的产物,具有较高的反应活性。SMA/PVDF 膜表面接枝聚醚胺正是利用聚醚胺的端氨基与膜表面酸酐之间的酰胺化反应机理,实现聚醚胺在膜表面原位接枝。接枝过程简述如下:在锥形瓶中配制质量分数为 2%的聚醚胺溶液,然后将 SMA/PVDF 膜置于聚醚胺溶液中,放于恒温水浴振荡器中,在 60 °C 和 150 r/min 条件下进行接枝反应。反应一定时间后,将膜取出,用去离子水多次冲洗除去未反应的聚醚胺,最后将制得的聚醚胺接枝 SMA/PVDF 膜保存在去离子水中备用。以聚醚胺 D230 为例,考察反应时间对接枝率的影响,不同时间制得的 D230 接枝 SMA/PVDF 膜(D230@SMA/PVDF)分别简称为 M-0、M-3、M-6、M-9 和 M-12。

1.4 结构表征和性能测试

(1) 表面形貌:将膜进行喷金处理后,采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)测试膜的表面形貌。

(2) 结构表征:采用红外光谱对接枝 D230 前后以及不同接枝时间的 SMA/PVDF 膜表面进行化学结构表征。

(3) 接枝率:采用称重法表征 D230 的接枝率:

$$G = \frac{(m_1 - m_0) \times 1000}{m_0} \quad (1)$$

式中: G 为接枝率(mg/g); m_0 和 m_1 分别为接枝反应前后膜的质量(g)。

(4) 孔隙率和平均孔径:采用干-湿称重法测得膜的孔隙率。裁剪下直径为 2.2 cm 的圆形平板膜,将膜

充分浸泡于水中,取出用滤纸擦干膜外表的水,称量得到其湿质量;然后在真空干燥箱中于 80 °C 下干燥 24 h,取出称量作为其干质量。每个样品测量 3 次,取平均值。按照式(2)计算孔隙率(ε)^[23]:

$$\varepsilon = \frac{m_w - m_d}{\rho A \delta_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_d 、 m_w 分别为干、湿质量(g); ρ 为水密度(0.998 g/cm³); A 和 δ_0 分别为湿膜面积(cm²)和厚度(cm)。采用 Guerout-Elford-Ferry(GEF)方程计算平均孔径(d_m , nm)^[23]:

$$d_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (3)$$

式中: ε 为膜的孔隙率(%); η 为水黏度(8.9×10⁻⁴ Pa·s); l 为膜厚度(m); Q 为单位时间内渗透水体积(m³/s); A 为膜有效面积(cm²); ΔP 为跨膜压力(0.1 MPa)。

(5) 过滤性能:利用错流过滤装置测量膜的纯水通量和截留率。先用 0.15 MPa 压力预压膜 0.5 h,再用 0.10 MPa 测试,记录不同时刻透过膜的水体积。纯水通量按照式(4)计算:

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (4)$$

式中: J 为纯水通量(L/(m²·h)); A 、 t 和 V 分别为膜有效面积(m²)、运行时间(h)和透过水体积(L)。取牛血清白蛋白(BSA)作为基准物质测试截留率(0.10 MPa)。收集 BSA 原液和过滤液,测量两者的紫外光谱,得到原液和过滤液在 278 nm(牛血清蛋白的特征波长)处的吸光度。截留率根据式(5)计算:

$$R_{\text{BSA}} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (5)$$

式中: R_{BSA} 为截留率(%); C_p 和 C_f 分别为透过液和原液中 BSA 的质量浓度。

(6) 接触角:利用 DSA30E 接触角仪对 PVDF 膜和改性膜的水接触角(WCA)、水下油接触角(UOCA)以及水润湿膜对油的黏附性质进行测量,其中油相均采用煤油。将 2.0 μL 去离子水(煤油)滴在膜表面,并在室温下获得接触角图像和数据。

(7) 油水分离性能:以 SDS 为稳定剂,制备水包油(O/W)乳状液。称取 1.0 g 煤油和 0.2 g SDS 于烧杯中,加入 1.0 L 去离子水,在室温下超声 2 h,制成 O/W 乳液,静置 24 h 无明显油滴析出。采用错流过滤装置评估膜在 0.1 MPa 下对 O/W 乳状液的油水分离性能。采用 Innovox 型总有机碳(TOC)分析仪分别测定 O/W 乳液及渗透液的 TOC 值,并根据式(6)计算油水分离率(R_{TOC})。

$$R_{\text{TOC}} = \left(1 - \frac{\text{TOC}_p}{\text{TOC}_r}\right) \times 100\% \quad (6)$$

式中: TOC_p 和 TOC_r 分别为渗透液和原始 O/W 乳液的 TOC 值(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对接枝率的影响

反应时间对 D230 接枝 SMA/PVDF 膜的接枝率的影响如图 1 所示。

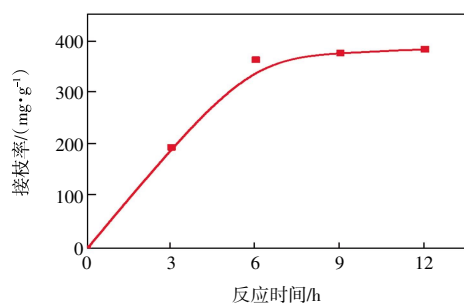


图 1 反应时间对 D230 接枝 SMA/PVDF 膜接枝率的影响

Fig.1 Effect of reaction time on grafting ratio of D230 grafted SMA/PVDF membrane

由图 1 可以看出,在前 6 h,随着反应时间延长,接枝率迅速上升至 367.3 mg/g 。6 h 后接枝率增加缓慢,表明膜表面 D230 逐渐趋近于饱和。反应时间达到 9 h 时接枝率达到 387.8 mg/g ,此时,SMA/PVDF 膜表面的酸酐已基本和 D230 反应,即膜表面的接枝位点已基本被覆盖。继续延长反应时间,D230 在 SMA/PVDF 膜表面的接枝率并不会再明显增加。

2.2 红外光谱

图 2 为 D230 接枝 SMA/PVDF 膜的红外光谱图。

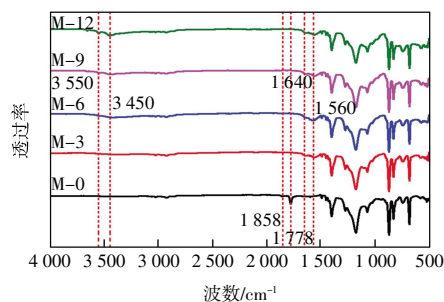


图 2 D230 接枝 SMA/PVDF 膜的红外光谱

Fig.2 ATR-FTIR of D230 grafted SMA/PVDF membrane

由图 2 可以看出,与 D230 接枝前,SMA/PVDF 膜在波数 1858 和 1778 cm^{-1} 处出现酸酐特征峰。接枝 D230 后的 SMA/PVDF 膜在 1858 和 1778 cm^{-1} 处的酸酐特征峰逐渐消失,同时在 3550 和 3450 cm^{-1} 附近出现了一 NH_2 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动特征

吸收峰以及在 1640 和 1560 cm^{-1} 附近出现了一 NH_2 和一 NH 的弯曲振动特征吸收峰,且峰的强度不断增加。当反应进行到 9 h 时,D230@SMA/PVDF 膜的红外光谱中各处吸收峰强度变化最为明显。继续增加反应时间,上述各处峰的强度几乎不再发生明显变化。上述结果表明,聚醚胺 D230 成功地接枝到 SMA/PVDF 膜表面,较优的反应时间为 9 h。

2.3 表面形貌及孔结构

SMA/PVDF 膜接枝 D230 前后表面形貌如图 3 所示。

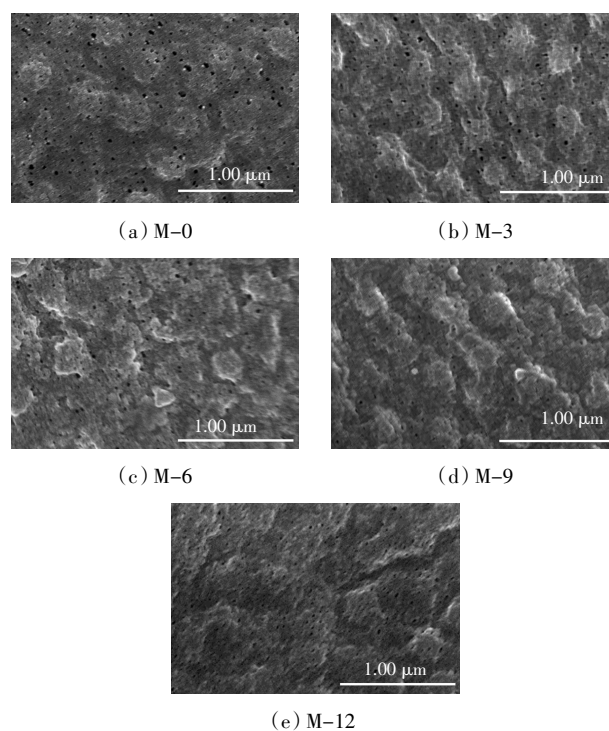


图 3 D230 接枝 SMA/PVDF 膜的 FE-SEM 图

Fig.3 FE-SEM photographs of D230@SMA/PVDF membranes

由图 3 可以看出,SMA/PVDF 膜表面具有较均匀的孔隙,孔径约为 50 nm 左右。当聚醚胺 D230 被接枝到膜表面后,膜表面的孔隙有所收缩,且从图 3(b)——图 3(e)的变化可以看出,随着接枝时间延长,表面孔变得越来越不明显。这是因为随着反应时间延长,越来越多聚醚胺分子被接枝在膜表面,对膜孔起到了覆盖作用。该结果可从图 4 所示孔隙率和平均孔径数据得以验证。由图 4 可以看出,SMA/PVDF 膜的孔隙率和平均孔径分别为 52.5%和 44.6 nm。随着 D230 在膜表面接枝,膜的孔隙率和孔径均有所下降,当接枝时间为 9 h 时,膜的孔隙率和孔径降幅较大,分别为 49.3%和 42.6 nm。进一步延长反应时间到 12 h,膜的孔隙率和孔径未发生进一步变化。上述结果与 FE-SEM 的结果相吻合。

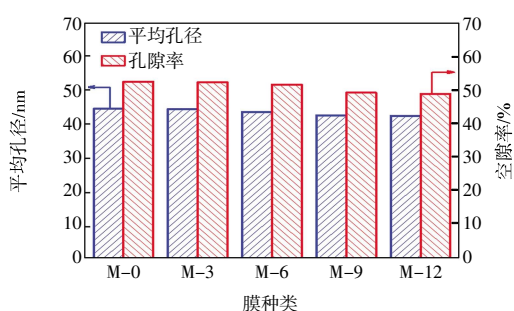


图 4 D230 接枝 SMA/PVDF 膜的孔隙率和平均孔径

Fig.4 Porosity and average pore size of D230@SMA/PVDF membranes

2.4 渗透性能

D230@SMA/PVDF 膜的水通量和对 BSA 的截留率如图 5 所示。

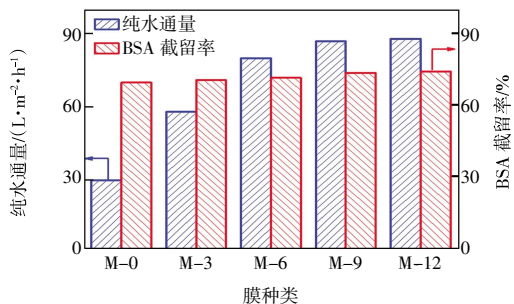


图 5 D230 接枝 SMA/PVDF 膜的纯水通量和 BSA 截留率

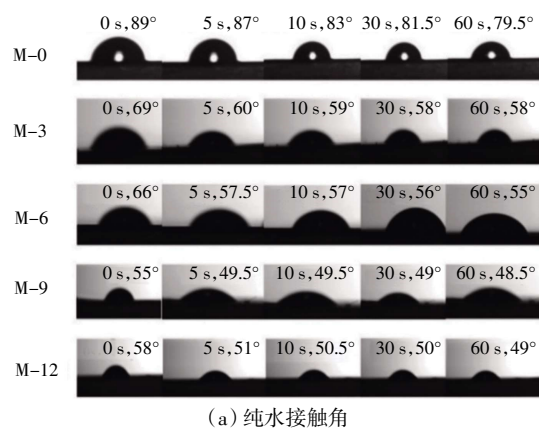
Fig.5 Pure water flux and BSA rejection rate of D230@SMA/PVDF membranes

由图 5 可以看出,亲水改性前 SMA/PVDF 膜的纯水通量较低,仅约为 30 L/(m²·h)。膜表面接枝 D230 后,其水通量显著上升,且随着反应时间的延长水通量逐渐增大。当反应时间为 9 h 时,D230@SMA/PVDF 膜的纯水通量值达到 87 L/(m²·h),是亲水改性前 SMA/PVDF 膜的水通量数值的 3 倍。此外,随着 D230 在膜表面接枝,膜对 BSA 的截留率也有所改善,亲水改性前 SMA/PVDF 膜对 BSA 的截留率为 70%,而接枝反应 9 h 后截留率提升至 74%。这主要是由于接枝后膜的平均孔径有所减小所致。由此可见,当接枝反应时间为 9 h 时,D230@SMA/PVDF 膜的渗透性能最好。

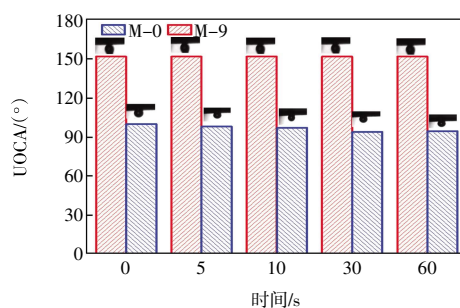
2.5 浸润性

采用接触角仪测定了 SMA/PVDF 膜接枝 D230 前后的纯水接触角(WCA),进一步以煤油为模型油,测试了 SMA/PVDF 膜接枝 D230 前后的水下油接触角(UOCA)和对油的动态黏附性能,结果如图 6 所示。

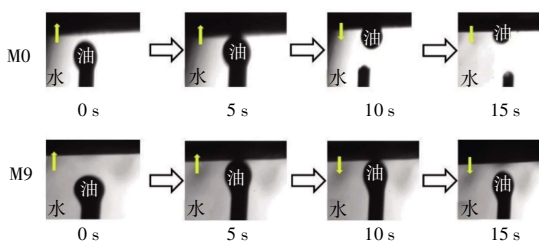
由图 6(a)可以看出,接枝前,SMA/PVDF 共混膜的瞬时 WCA 值为 89°,60 s 后微微降低至 79.5°。在 SMA/PVDF 膜表面接枝 D230 后,WCA 显著降低。当反应 9 h



(a) 纯水接触角



(b) 水下油接触角



(c) 动态水下油黏附性能

图 6 D230 接枝 SMA/PVDF 膜的纯水接触角(WCA)、水下油接触角(UOCA)和动态水下油黏附性能

Fig.6 Water contact angle (WCA), underwater oil contact angle (UOCA) and dynamic underwater-oil-adhesion behavior of D230@SMA/PVDF membranes

时,D230@SMA/PVDF 膜的瞬时 WCA 值降至最低,为 55°,且在 60 s 内降至 48.5°。由此表明,D230 的引入使 PVDF 膜表面的亲水性得到了显著改善,且当接枝时间为 9 h 时,D230@SMA/PVDF 膜的亲水性最佳。

由图 6(b)和图 6(c)可以看出,SMA/PVDF 膜在水润湿条件下,对煤油的接触角为 100°左右;当煤油与 SMA/PVDF 膜表面接触后,在膜表面发生吸附,无法自发剥离。相反,D230@SMA/PVDF 膜(M-9)的水下油接触角为 152°,达到了水下超疏油;当煤油与水润湿的 M-9 膜表面接触后,煤油油滴仍然保持球形,接触过程与膜表面无明显黏附,可自发从 M-9 膜表面剥离。由此表明,D230@SMA/PVDF 膜(M-9)具备优异的抗油污能力,在油水分离领域具有潜在的应用价值。

2.6 油水分离性能

采用 SMA/PVDF 空白膜和 D230@SMA/PVDF 膜分别过滤 O/W 乳状液, 过滤前后, 溶液的 TOC 值列于表 1。

表 1 过滤前和过滤后乳液的 TOC 结果和油水分离率

Tab.1 TOC results of feed and filtrate, as well as oil-water separation effect

膜	TOC _i /(mg·L ⁻¹)	TOC _p /(mg·L ⁻¹)	R _{TOC} /%
SMA/PVDF	953.0	373.2	60.8
D230@SMA/PVDF(M-9)	953.0	9.5	99.0

由表 1 可看出, 未亲水改性的 SMA/PVDF 空白膜对 O/W 乳状液也有一定的分离效果, 但截油率仅为 60.8%。而 D230 改性 SMA/PVDF 膜表面后, M-9 膜对 SDS 稳定的 O/W 乳状液的截油率达到 99.0%, 表明聚醚胺 D230 改性 SMA/PVDF 膜具有良好的油水分离效果, 这是因为该膜具有良好的亲水性和优异的水下超疏油特性。

3 结 论

本文针对聚偏氟乙烯油水分离膜普遍存在分离效果差、易受油污染等问题, 将具有聚氧丙烯亲水链段的聚醚胺 D230 引入到 PVDF 膜表面, 制备聚醚胺功能化 PVDF 超滤膜, 探究聚醚胺 D230 对膜表面的亲水改性效果及其油水分离性能, 得出如下结论:

(1) 以聚苯乙烯马来酸酐与 PVDF 共混制备的 SMA/PVDF 基膜表面具有丰富的酸酐基团, 可以与聚醚胺发生酰胺化反应, 将聚醚胺引入膜表面, 在聚醚胺质量分数为 2%、60 °C 和 150 r/min 条件下接枝, 反应 9 h 取得最佳接枝效果, 接枝率达到 387.8 mg/g。

(2) SMA/PVDF 膜表面接枝 D230 后, 膜表面的亲水性显著增强, 纯水接触角降低至 48.5°, 对煤油的水下油接触角达到 152°, 且对油无黏附性, 表现出良好的抗油污性能。

(3) 聚醚胺 D230 接枝 SMA/PVDF 膜的纯水通量达到 87 L/(m²·h), 是未接枝 D230 空白膜的 3 倍。

(4) D230 接枝 SMA/PVDF 膜对 SDS 稳定的煤油/水乳状液具有分离效果, 截油率达到 99.0%, 远高于 SMA/PVDF 对照膜的 60.8%, 在油水分离领域具有潜在应用价值。

参考文献:

[1] NAYAK K, KUMAR A, DAS P, et al. Amphiphilic antifouling membranes by polydopamine mediated molecular grafting for water purification and oil/water separation[J]. Journal of

Membrane Science, 2021, 630: 119306.

- [2] LI Y C, LIN Z Y, WANG X Y, et al. High-hydrophobic ZIF-8@PLA composite aerogel and application for oil-water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 270: 118794.
- [3] ZUO J H, CHEN Z H, ZHOU Y, et al. Superwetting charged copper foams with long permeation channels for ultrafast emulsion separation and surfactant removal[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(22): 13170-13181.
- [4] ZHU Y Z, WANG J L, ZHANG F, et al. Zwitterionic nanohydrogel grafted PVDF membranes with comprehensive antifouling property and superior cycle stability for oil-in-water emulsion separation[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(40): 1804121.
- [5] LIANG L P, XUE Y Y, WU Q A, et al. Self-assembly modification of polyurethane sponge for application in oil/water separation[J]. RSC Advances, 2019, 9(69): 40378-40387.
- [6] SUTRISNA P D, KURNIA K A, SIAGIAN U W R, et al. Membrane fouling and fouling mitigation in oil-water separation: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107532.
- [7] 付维贵, 冯浩然, 刘耀威, 等. 聚二甲基硅氧烷修饰 Al₂O₃ 陶瓷复合膜的制备及其油水乳液分离性能[J]. 天津工业大学学报, 2022, 41(5): 14-20.
- FU W G, FENG H R, LIU Y W, et al. Preparation of polydimethylsiloxane-modified Al₂O₃ ceramic composite membrane and its separation for water-in-oil emulsion[J]. Journal of Tianjin University, 2022, 41(5): 14-20 (in Chinese).
- [8] NAVA-OCAMPO M F, BUCS S S, FARINHA A S F, et al. Sacrificial coating development for biofouling control in membrane systems[J]. Desalination, 2020, 496: 114650.
- [9] ZHANG N, YANG N, ZHANG L H, et al. Facile hydrophilic modification of PVDF membrane with Ag/EGCG decorated micro/nanostructural surface for efficient oil-in-water emulsion separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126200.
- [10] KARUNANITHI A, DE J, SAXENA S, et al. Surface-modified nanoporous membrane for oil-water separation[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2022, 233(1): 1-5.
- [11] 杨思民, 王建强, 刘富. 油水分离膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(3): 132-141.
- YANG S M, WANG J Q, LIU F. Progress of oil/water separation membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2019, 39(3): 132-141 (in Chinese).
- [12] ZHENG W W, HUANG J Y, LI S H, et al. Advanced materials with special wettability toward intelligent oily wastewater remediation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(1): 67-87.
- [13] 刘恩华, 王芳兵, 杨利娟, 等. 亲油 PVDF 管式膜的改性及

- 性能[J]. 天津工业大学学报, 2021, 40(3): 21-25.
- LIU E H, WANG F B, YANG L J, et al. Modification and properties of oleophilic PVDF tubular membrane[J]. Journal of Tiangong University, 2021, 40(3): 21-25 (in Chinese).
- [14] YONG J L, YANG Q, GUO C L, et al. A review of femtosecond laser-structured superhydrophobic or underwater superoleophobic porous surfaces/materials for efficient oil/water separation[J]. RSC Advances, 2019, 9(22): 12470-12495.
- [15] ZHAO Y H, GUO J X, LI Y C, et al. Superhydrophobic and superoleophilic PH-CNT membrane for emulsified oil-water separation[J]. Desalination, 2022, 526: 115536.
- [16] GE J L, ZHANG J C, WANG F, et al. Superhydrophilic and underwater superoleophobic nanofibrous membrane with hierarchical structured skin for effective oil-in-water emulsion separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(2): 497-502.
- [17] ZHAO Y Y, JI X L, WU L L, et al. Superwetting polyvinylidene fluoride membranes with micro-nano structure for oil-in-water emulsion separation[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307(4): 2100814.
- [18] XIONG Z, LIN H B, ZHONG Y, et al. Robust superhydrophilic polylactide (PLA) membranes with a TiO₂ nano-particle inlaid surface for oil/water separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(14): 6538-6545.
- [19] ZHANG W B, ZHU Y Z, LIU X A, et al. Salt-induced fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic PAA-g-PVDF membranes for effective separation of oil-in-water emulsions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(3): 856-860.
- [20] GAO S J, SUN J C, LIU P P, et al. A robust polyionized hydrogel with an unprecedented underwater anti-crude-oil-adhesion property[J]. Advanced Materials, 2016, 28(26): 5307-5314.
- [21] XU C, YAN F, WANG M X, et al. Fabrication of hyperbranched polyether demulsifier modified PVDF membrane for demulsification and separation of oil-in-water emulsion[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 602: 117974.
- [22] ABDOLLAHI H, SALIMI A, BARIKANI M, et al. New synthesis processes of polyetheramines: Comparison of three different developed amination routes[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2017, 32(11): 1296-1303.
- [23] GUMBI N N, HU M Y, MAMBA B B, et al. Macrovoid-free PES/SPS/O-MWCNT ultrafiltration membranes with improved mechanical strength, antifouling and antibacterial properties[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 566: 288-300.
- [24] 徐凯杨, 钱建华, 孙丽颖, 等. 氯化聚氯乙烯/聚乙烯醇缩丁醛酯共混膜的亲水改性[J]. 现代纺织技术, 2022, 30(4): 178-185.
- XU K Y, QIAN J H, SUN L Y, et al. Research on hydrophilic modification of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC)/polyvinyl butyral (PVB) resin blend membranes[J]. Advanced Textile Technology, 2022, 30(4): 178-185 (in Chinese).

本文引文格式:

李培军, 董林芳. 聚醚胺 D230 对聚偏氟乙烯膜表面亲水改性及其油水分离性能[J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(2): 29-35.

LI P J, DONG L F. Hydrophilic modification of polyvinylidene fluoride membrane surface by polyetheramine D230 and its oil-water separation performance[J]. Journal of Tiangong University, 2024, 43(2): 29-35 (in Chinese).