

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.01.003

UIO-66-NH₂ 掺杂改性 PPS@GFF/PNDB 复合膜的制备及其性能

苏坤梅¹, 边齐齐¹, 李振环²

(1. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为了解决复杂环境下的废水处理问题, 开发兼具优异机械性能和亲水性的改性聚苯硫醚(PPS)膜。采用热致相成膜法在玻璃纤维基布(glass fiber fabrics, GFF)表面均匀地涂覆了 PPS 膜分离层, 成功制备了机械性能优越的基布支撑型聚苯硫醚复合膜; 通过 N-乙烯基甲酰胺(NVF)和二乙烯苯(DVB)自由基聚合在 PPS@GFF 膜表面引入功能层, 在功能层引入 2-氨基对苯二甲酸锆 MOF 材料(UIO-66-NH₂)纳米颗粒, 通过调节其掺杂量, 制备出性能优异的 PPS@GFF/聚 N-乙烯基甲酰胺-二乙烯苯共聚物(PNDB)复合膜, 并对结构和性能进行测试和表征。结果表明: 在 UIO-66-NH₂ 纳米颗粒负载质量分数为 4% 时, 复合膜对考马斯亮蓝(CB)、孟加拉玫瑰红(RB) 2 种染料的截留率为 99.8%、99.99%, 对无机盐的截留率均不到 10%, 具有良好的染料/盐分离性能; 在 24 h 的循环过滤过程中, 复合膜对 CB 的截留率均保持在 98.5% 以上, 对 NaCl 的截留率保持在 3.5% 以下, 具有良好的抗污染性能与长期运行稳定性。

关键词: 聚苯硫醚; 复合膜; 热致相分离法; 共聚物

中图分类号: TS102.54

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)01-0014-12

Preparation and properties of UIO-66-NH₂ doped PPS@GFF/PNDB composite membranes

SU Kunmei¹, BIAN Qiqi¹, LI Zhenhuan²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to solve the problem of wastewater treatment in complex environments, a thermally induced phase separation method was used to uniformly coat a polyphenylene sulfide film separation layer on the surface of glass fiber fabrics (GFF), successfully preparing a mechanically superior fabric-supported polyphenylene sulfide composite membrane. By radical polymerization of N-vinylformamide (NVF) and divinylbenzene (DVB) on the PPS@GFF membrane surface to introduce a functional layer, and incorporating 2-amino terephthalic acid zirconium metal-organic framework (MOF) nanoparticles (UIO-66-NH₂) into the functional layer, the PPS@GFF/PNDB composite membranes with excellent performance were prepared by adjusting the doping amount. The structure and performance were tested and characterized. The results show that when the mass fraction of UIO-66-NH₂ nanoparticles is 4%, the composite membrane has a retention rate of 99.8% for Coomassie Brilliant Blue (CB) and 99.99% for Bengal Rose Red (RB), while the retention rate for inorganic salts is less than 10%, demonstrating good dye/salt separation performance. During a 24 h cyclic filtration process, the retention rate of the composite membrane for CB remains above 98.5%, and for NaCl, it remains below 3.5%, indicating good antifouling properties and long-term operational stability.

Key words: polyphenylene sulfide(PPS); composite membrane; thermogenic phase separation method; copolymers

目前为止, 处理印染废水的方法大致可以分为物 化氧化法、臭氧法、过氧化氢法、芬顿法)、生物法^[8](真
理法^[1-2](吸附法和膜分离法)、化学法^[3-7](氧化法、光催 菌、藻类、细菌、微生物燃料电池)等。其中膜分离技术

收稿日期: 2023-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(21878231)

通信作者: 苏坤梅(1977—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为生物质转化。E-mail: sukunmei@tiangong.edu.cn

因能耗低、操作方便、占地面积小、无需额外添加其他化学物质、去除效率高、运行成本低等优点日益受到人们的关注^[9]。而膜分离技术存在的缺点是膜污染问题严重,因此开发抗污染性能卓越的分膜材料具有广阔的应用前景。

近年来,聚苯硫醚(PPS)膜以其优异的热稳定性以及耐化学腐蚀性受到广泛关注。PPS 膜的主要制备方式是热致相分离法。在热致相分离制备 PPS 膜的过程中发现 PPS 与玻璃材料具有很好的相容性,因此可以选用玻璃纤维(GF)作为热致相 PPS 膜的支撑层。玻璃纤维作为高强度刚性补强材料,因其成本较其他补强纤维低而得到广泛应用。在过去几十年中,玻璃纤维织物/聚苯硫醚(GFF/PPS)复合材料因其优异的绝缘性、耐热性、耐腐蚀性和较高机械强度而备受关注,但是玻璃纤维无法在 PPS 中均匀分散一直是困扰已久的问题。Saad 等^[10]采用热压法制备了 GFF/PPS 复合材料,GFF 体积分数为 32%,由于 PPS 膜对 GFF 固定效果不佳,GFF 容易发生移位,最终 GFF/PPS 复合材料的机械强度并不高。Jia 等^[11]使用交替层法对 PPS 非织造布与 GFF 进行热复合,形成 PPS/GFF 复合材料,通过控制 PPS 非织造布与 GFF 的相对表面密度,可获得超高玻璃纤维含量的刚性 PPS 复合材料,复合材料的抗拉强度、弹性模量、弯曲强度和弯曲模量分别达到了 850.6 MPa、910.5 MPa、78.5 GPa 和 67.4 MPa。

在复合膜表面利用 N-乙基甲酰胺(NVF)和二乙烯苯(DVB)原位聚合生成聚 N-乙基甲酰胺-二乙烯苯共聚物(PNDB)用于染料分离。PNDB 侧链带有亲水性酰胺基,PNDB 在 250 °C 下稳定存在,且 NVF 较其他酰胺具有低毒性,可广泛应用于众多领域。本文将纳米粒子 UIO-66-NH₂ 分散到 PNDB 浸渍液中,通过纳米粒子的加入可以影响 PNDB 聚合程度,从而达到调节 PPS/GFF 复合膜渗透性与截留性能之间的 trade-off 效应。UIO-66-NH₂ 本身具有超大孔隙率以及高比表面积,将其应用于染料/盐膜分离中有望得到较好的分离效果。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与设备

原料与试剂:PPS,美国塞拉尼斯公司;玻璃纤维织物(GFF),河北鑫晟煊保温材料有限公司;二苯甲酮(DPK)、过氧化苯甲酰(BPO)、二乙烯苯(DVB)、二甲基甲酰胺(DMF)(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;安息香(BZ)、N-乙基甲酰胺(NVM)、2-氨基对苯二甲酸(TPA)(分析纯),上海阿拉丁试剂有限公司;

亚甲基蓝(MB)(分析纯),天津风船化学试剂科技有限公司。试剂购买后未经进一步纯化处理,直接使用。

设备:HTL-400EX 型电热板纳米微晶陶瓷加热板,香港 NanoHeat 公司;FD-1A-50 型冷冻干燥机,上海汗诺仪器有限公司;Gemini SEM500 型热场发射扫描电子显微(SEM)、UH450 型紫外分光光度、Hitachi H7650 型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司;D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪(XRD),德国布鲁克公司;XploRA PLUS 型傅里叶红外光谱仪(FTIR),日本 Horiba 公司;Zeiss CSM700 型真彩共聚焦显微镜,德国 ZEISS 公司;DSA-100 型动态接触角测量仪,德国 Kruss 公司;Porolux 1000 毛细流孔径分析仪,比利时普罗美特有限公司;YG061F 万能拉伸试验机,莱州市电子仪器有限公司;SURPASS-3 型固体表面 Zeta 电位仪,奥地利 Anton Paar 公司;NEXSA 型 X 射线光电子能谱仪(EDX),美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 PPS@GFF 复合膜制备

首先按照表 1 配制铸膜液,依次将聚合物 PPS 和稀释剂 DPK、BZ 倒入三口烧瓶,通入氮气 10 min,将三口烧瓶中的空气排尽;将装有聚合物的三口烧瓶加热,稀释剂融化后开启搅拌,待温度上升至 280 °C,保持 280 °C 搅拌 10 min,关闭搅拌器静置脱泡 10 min;将铸膜液倒在预先加热的载有玻璃纤维基板的铁板上,随后将膜快速放入去离子水凝固浴中。按铸膜液中 DPK 含量由小到大将膜命名为 M₀、M₁、M₂、M₃、M₄、M₅。

表 1 铸膜液组成

Tab.1 Composition of casting solution

膜名称	m_{PPS}/g	m_{DPK}/g	m_{BZ}/g	DPK 质量分数/%
M ₀	6	0	24.0	0
M ₁	6	1.5	22.5	5
M ₂	6	3.0	21.0	10
M ₃	6	4.5	19.5	15
M ₄	6	6.0	18.0	20
M ₅	6	7.5	16.5	25

1.3 UIO-66-NH₂ 的制备

UIO-66-NH₂ 采用文献[12]报道的溶剂热法制备。将 0.51 g 的 Zr(NO₃)₄、0.78 g 的 2-氨基对苯二甲酸、0.24 mL 甲酸加入至 24 mL DMF 中混合,将混合溶液超声 0.5 h 使其混合均匀;将混合液转移至高压反应釜中,在烘箱 120 °C 下进行溶剂热反应 12 h。经 DMF 离心洗涤 3 次、甲醇洗涤 3 次后,将产物真空干燥,制得 UIO-66-NH₂。

1.4 在 PPS@GFF 复合膜上制备 PNDB 分离层

将 PPS@GFF 复合膜(按照表 1 中 M₂ 配比)浸入甲醇溶液中 5 min,其中甲醇作为自由基聚合单体诱导试剂。将 BPO 在 NVF 中完全溶解 1 h,然后按照质

量比($m_{\text{NVF}} : m_{\text{DVB}} : m_{\text{BFO}} = 99 : 1 : 5$)混合配制聚合单体溶液;将不同质量分数(1%、2%、3%、4%、5%,对于 NVF 的质量比)的 UIO-66-NH₂ 纳米颗粒加入单体溶液中。将复合膜在聚合单体溶液中浸渍 5 min,浸渍完成后,将膜平铺在聚酰亚胺薄膜上,表面的液体用滤纸吸收再用另外一张聚酰亚胺膜覆盖。用 2 张平滑的不锈钢板将聚酰亚胺层夹在中间后,放入热压机中热压,热聚合 NVF 和 DVB,在复合膜内形成聚乙烯基甲酰胺—共二乙烯基苄基共聚物。热压机设置为 80 °C,压力为 0.3 MPa。将改性后的膜放入蒸馏水中保存。根据添加 UIO-66-NH₂ 的质量分数 1%、2%、3%、4%、5%将所制备的 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 改性复合膜分别命名为 M₁'、M₂'、M₃'、M₄'、M₅'。

为便于比较,制备了不含 UIO-66-NH₂ 的 PPS@GFF/PNDB 改性复合膜,并命名为 M₀'。膜改性的机理如图 1 所示。

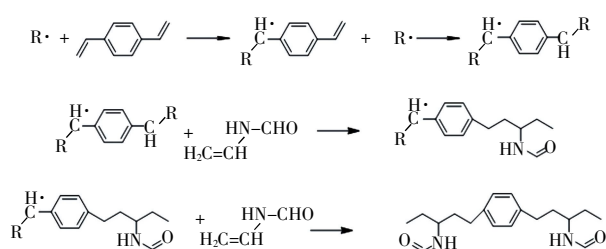


图 1 膜改性的机理

Fig.1 Mechanism of membrane modification

1.5 结构表征与性能测试

1.5.1 形貌表征

利用 Gemini SEM500 型热场发射扫描电子显微镜对 PPS 膜、GFF、PPS@GFF 复合膜以及经过自由基聚合改性与 UIO-66 改性的复合膜表面及截面形貌进行观测;利用 Zeiss CSM700 型真彩共聚焦显微镜对 GFF 纤维基布以及梯度质量分数的 PPS 复合膜表面粗糙度进行表征,测试前复合膜需在 60 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 12 h,并且制样时要保证膜表面的相对平整;利用 Hitachi H7650 型透射电子显微镜对 UIO-66-NH₂ 纳米颗粒表面精细结构的变化进行分析,制备样品时,需将 UIO-66-NH₂ 纳米颗粒均匀分布在碳支持铜网上,最后在 60 °C 真空烘箱中干燥 5 h。

1.5.2 傅里叶红外光谱表征

利用 XploRA PLUS 型傅里叶变换红外光谱仪对 PPS 膜、GFF、PPS@GFF 复合膜以及经过自由基聚合改性与 UIO-66 改性的复合膜进行了表征。在测试前膜需在 120 °C 真空干燥箱干燥 12 h,复合膜在 60 °C 电热鼓风干燥箱干燥 12 h。测试时室温下扫描范围:4 000~500 cm⁻¹。

1.5.3 X 射线光电子能谱(XPS)表征

利用 NEXSA 型 X 射线光电子能谱仪对 UIO-66-NH₂ 纳米颗粒和 PPS@GFF/X-UIO-66-NH₂@PNDB 复合膜的化学组成与键能进行分析。测试时室温下光谱范围:0~1 500 eV。

1.5.4 X 射线衍射(XRD)表征

利用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪对 UIO-66-NH₂ 纳米颗粒的晶型结构进行表征。测试时室温下扫描范围:5°~50°。

1.5.5 孔隙率及孔径测试

膜的孔隙率是通过干—湿重法测试。取面积为 2 cm × 2 cm 的膜,在 60 °C 电鼓风干燥箱中干燥 24 h 以除去水分,干燥后称取膜的质量(m_d),然后将干燥好的膜浸入到正丁醇中,浸泡 24 h 后取出,用滤纸将膜表面的正丁醇吸干,再次称量其质量(m_w)。其孔隙率的计算公式为:

$$\varepsilon = \frac{m_w - m_d}{A d \rho} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ε 为膜的孔隙率(%); m_w 为湿膜的质量(g); m_d 为干膜的质量(g); A 为膜的面积(cm²); d 为膜的平均厚度(cm); ρ 为正丁醇的密度(0.81 g/cm³)。

采用毛细流孔径分析仪对 PPS@GFF 膜的孔径大小以及分布进行了测试。取直径为 13 mm 的圆形膜,在亲水试剂中浸泡 10 min 后放入装置,在氮气气氛下测试膜的孔径分布,最后通过软件分析得到膜的孔径大小以及孔径分布曲线。

1.5.6 接触角(WCA)测试

利用 DSA-100 型动态接触角测量仪对 PPS@GFF 膜上下表面以及改性复合膜表面的亲疏水性进行分析。在测试前复合膜需在 60 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 12 h。

1.5.7 力学性能测试

采用万能拉伸试验机对膜进行力学性能测试。测试前将复合膜裁成 2 cm × 10 cm 大小的长条。其断裂强力测试的条件为:隔膜的拉伸速率为 10 mm/min,夹持距离为 30 mm。

1.5.8 固体表面 Zeta 电位测试

利用 SURPASS-3 型固体表面 Zeta 电位仪对改性复合膜表面的 Zeta 电位进行测试。

1.5.9 渗透性能测试

作为膜性能的一个重要指标,膜的渗透性由其纯水通量进行表征。采用自制的过滤装置对复合膜纯水通量进行了测试,首先将制备的复合膜面积剪裁至 2.54 cm² 放入过滤装置中。然后,在 0.4 MPa 的操作压力下预压 0.5 h。预压结束后开始计时,10 min 为 1 组

称量渗出液的体积,待渗出液体积连续 3 组基本不变后结束测量。纯水通量公式如下:

$$F = V/A \times \Delta t \quad (2)$$

式中: F 为纯水通量($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1}$); V 为单位时间的渗出液体积(L); A 为实际膜面积(m^2); Δt 为单位渗透时间(h)。

以单组份盐溶液和染料溶液为待测组分溶液,研究了膜的截留性能。实验压力为 0.4 MPa,错流过滤以再循环的方式进行,染料和盐溶液的截留率 R 计算公式为:

$$R = (1 - C_p/C_r) \times 100\% \quad (3)$$

式中: R 为截留率(%); C_r 为进料液质量浓度(g/L); C_p 为渗透液质量浓度(g/L)。

采用紫外分光光度计测定截留前后溶液的吸光度,采用电导率仪测定无机盐的电导率值。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂对比对 PPS/GFF 复合膜的影响

2.1.1 表面形貌

PPS/GFF 复合膜的上表面和下表面的形貌结构如图 2 所示。

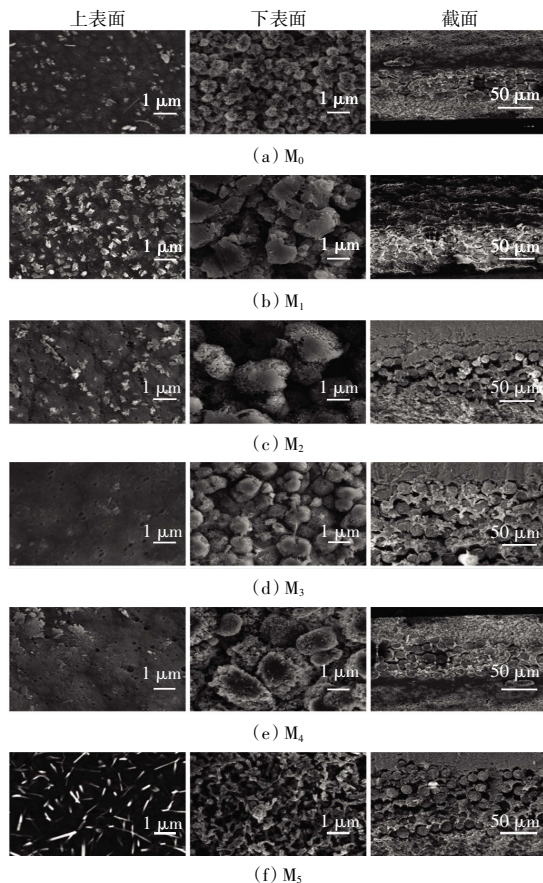


图 2 PPS@GFF 复合膜 SEM

Fig.2 SEM images of PPS@GFF membranes

由图 2 可见,复合膜下表面的孔径和孔隙率与上表面有较大差距。这主要是归于 2 个方面的原因:一方面是上下表面冷却速率有很大的差异,当铸膜液与玻璃纤维基布的混合物进入凝固浴时,膜的上表面直接与冷水接触,而膜的下表面与热的不锈钢板接触,导致膜的下表面冷却速率远远小于上表面^[13],下表面旋节线分解的初级阶段时间延长有利于形成更高的孔隙率及更大的孔径;另一方面是下表面的膜是经过玻璃纤维基布渗透的铸膜液而形成的,在这个过程中铸膜液无法快速地渗透均匀^[14]。在制膜过程中,由于玻璃纤维基布的加入,膜更容易形成大的孔隙结构。稀释剂组分不同导致膜结构的不同,稀释剂配比不同对膜上下表面结构的影响由图 2 展示。在刮膜过程中,膜上表面随稀释剂中 DPK 含量的增加,膜上表面孔径先增大后减小, M_2 的孔径达到最大。 M_5 膜上表面有着均匀的棒状结构,是裸露的 GFF 支撑层纤维,这是由于铸膜液中加入了过多 DPK,刮膜过程中铸膜液流动性较好,铸膜液快速流动无法均匀成膜,导致了支撑层的裸露。相比于膜下表面,膜的上表面没有很大的孔,由于加入了支撑层,膜上表面距离热的铁板面距离更长,铸膜液冷却速率加快,PPS 结晶速率加快,上表面中的稀释剂无法快速脱出,以致形成的孔较小。膜上表面的不规则结晶是 2 种热力学因素共同作用的结果^[15],不规则结晶也随 DPK 含量增加而减少,这也导致了膜表面孔径不均一的结果。膜下表面则呈现不规则的球粒状结构,膜的下表面是铸膜液经过玻璃纤维基布自上而下渗透而形成的,玻璃纤维基布会影响铸膜液渗透流向,在渗透过程中,PPS 也可能会结晶,从而形成不规则的球粒状结构,且下表面的球粒随 DPK 含量增加先增大后减小,球粒结构增大也导致膜孔隙率的增加,孔之间连通性增加^[16]。

2.1.2 红外谱图

图 3 为 GFF 支撑层、纯 PPS 膜、PPS@GFF 复合膜 M_4 的红外谱图。

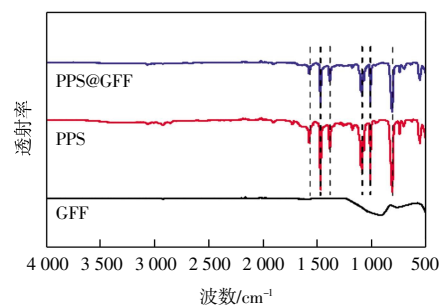


图 3 GFF、PPS、PPS@GFF 膜的红外谱图

Fig.3 FTIR spectra of GFF, PPS, PPS@GFF membranes

由图 3 可知,玻璃纤维基布的组成大部分为 SiO_2 , 在 $910\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ 处和 760 cm^{-1} 处均有明显的硅氧键 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) 特征峰, PPS@GFF 膜中 1600 、 1580 、 1470 cm^{-1} 处为苯环伸缩振动峰^[17], 1179 cm^{-1} 处是芳环上 C—S 的伸缩振动吸收峰, 1092 cm^{-1} 处为苯环内 C=CH 的弯曲振动吸收峰, 810 cm^{-1} 处是苯环对位取代特征峰, 复合膜的红外谱图中几乎只有 PPS 的吸收特征峰, 说明 PPS 均匀地覆盖在玻璃纤维织布表面。

2.1.3 孔隙率与孔径

PPS@GFF 复合膜的孔隙率如表 2 所示。孔隙率随 DPK 含量增加而先增加后减小, M_2 孔隙率最大, 仅为 58.3%, 这是由于加入 GFF 作为支撑层, 为了尽量减少膜表面的缺陷, 膜的厚度偏大, 在刮膜过程中, GFF 会阻碍铸膜液的流动, 导致复合膜会存在一些非通透孔。随着 DPK 在铸膜液中含量增加更多, 复合膜表面结构偏向致密化, 孔道之间连通性降低^[18]。

表 2 PPS@GFF 膜孔隙率

Tab.2 Porosity of PPS@GFF membranes

膜名称	M_0	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
孔隙率/%	52.5	55.9	58.3	56.4	53.1	50.5

图 4 为复合膜孔径大小与孔径分布。

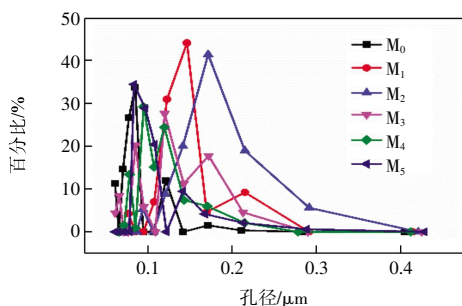


图 4 PPS@GFF 膜孔径分布

Fig.4 Pore size distribution of PPS@GFF membrane

由图 4 可知, 复合膜孔径分布在 $0.1\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 且孔径分布较宽, 这是由于加入了支撑层, 抑制了铸膜液自由扩散, 形成不均一的孔径, 且孔径随 DPK 含量增多孔径分布呈先集中后发散的趋势; 随 DPK 增加膜孔径先增加后减小, M_2 孔径达到最大。这是由于随 DPK 的增加, PPS 与混合稀释剂相互作用增加, 膜结构发生变化所导致的。

2.1.4 表面粗糙度与水接触角

图 5、图 6 分别为不同稀释剂配比下复合膜上、下表面的真彩共聚焦 3D 图。

由图 5 可以明显看出, 随着 DPK 含量的增加, 膜上表面的粗糙度先减小后增大, M_2 达到最小粗糙度, 支撑层表面粗糙度较高, 铸膜液流动性随 DPK 含量增

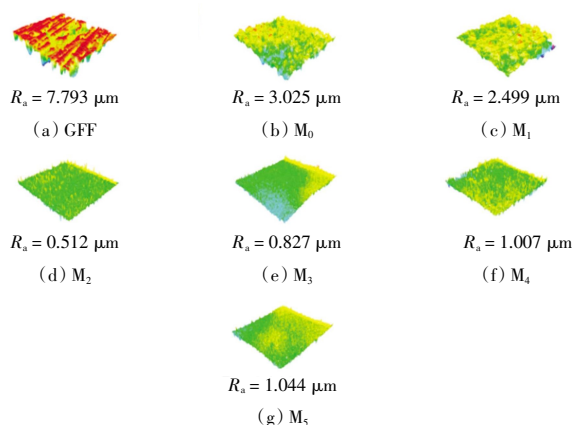


图 5 复合膜上表面真彩共聚焦显微镜图

Fig.5 CLSM images of the top of composite membranes

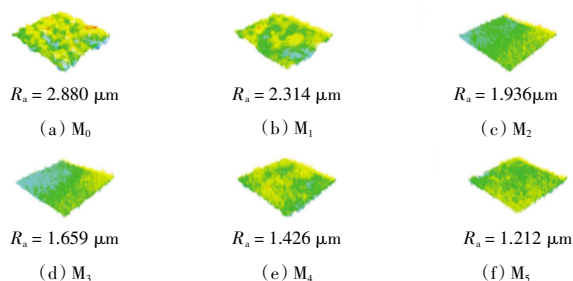


图 6 复合膜下表面真彩共聚焦显微镜图

Fig.6 CLSM images of bottom of composite membranes

加而加快, 膜上表面变得更加均匀, 粗糙度减小。而当 DPK 质量分数增加到 15% 及以上时, 膜上表面无法快速成膜, 导致膜上表面粗糙度增加。由图 6 可以看出, 膜下表面粗糙度随 DPK 含量增加而减小。这是由于 DPK 含量增多, 体系整体流动性增加, 铸膜液自上而下渗透速率加快, 膜下表面会形成更加均匀的表面。

膜表面的粗糙度与膜表面的亲疏水性密切相关, PPS 膜是疏水膜, 且表面粗糙度越大, 疏水性越强。复合膜表面的水接触角如图 7 所示。由图 7 可见, 膜上表面接触角先减小后增大, 膜下表面接触角逐渐减小, 这与膜表面粗糙度变化一致。

2.1.5 力学性能

PPS 固有的力学性能限制了 PPS 膜的应用, 本实验通过加入玻璃纤维基布支撑层加强其力学性能, 如图 8 所示。由图 8 可见, 随铸膜液中 DPK 含量的增多 PPS@GFF 膜的力学性能先下降后上升。这与膜的孔隙率相关, 膜孔隙率高, 力学性能就低。

2.1.6 渗透性能

不同稀释剂配比的复合膜纯水通量如图 9 所示。

由图 9 可以看出, M_0 纯水通量最小 ($47.2\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$) ($1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$), 随着 DPK 增加, 膜通量先下降后上升, 最高时能够达到 $74.9\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$, 加入 GFF

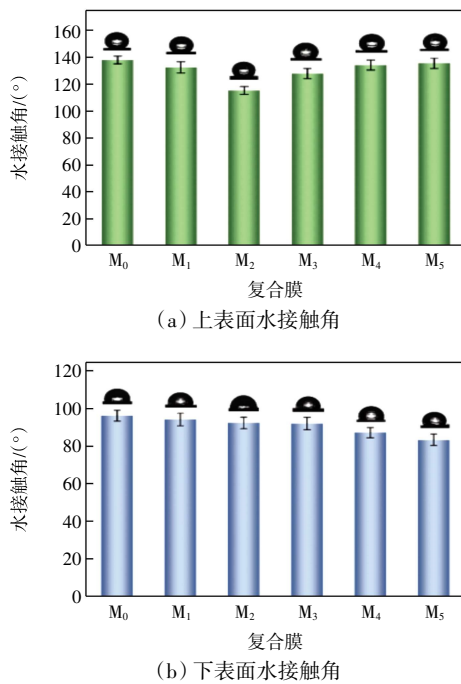


图 7 复合膜的水接触角

Fig.7 Water contact angles of PPS@GFF membranes

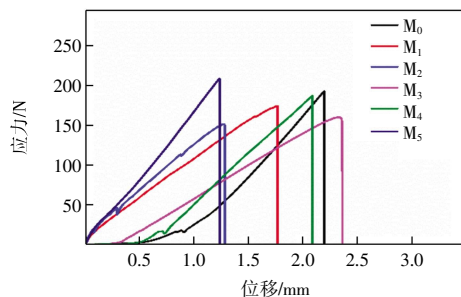


图 8 PPS@GFF 膜抗拉强度

Fig.8 Tensile strength of PPS@GFF membranes

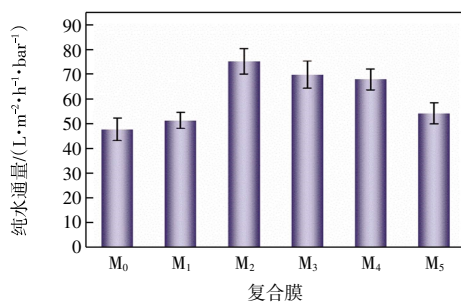


图 9 不同稀释剂配比 PPS@GFF 膜纯水通量

Fig.9 Pure water flux of PPS@GFF membrane with different diluent ratios

作为支撑层,使膜孔径普遍增加,但随之膜缺陷也变多。为了减小缺陷对膜性能的影响,本实验中 PPS@GFF 复合膜的厚度达到 400 μm,与 PPS 热致相平板膜相比,复合膜厚度增加,跨膜阻力大大增加,纯水通量下降。M₀ 平均孔径较小,从 SEM 图中可以看出

膜表面相对比较致密,且孔隙率较低,导致其通量最低,但随 DPK 含量增多,膜表面从致密转变为球晶状再到枝条结构,膜通量也先增大后减小。

图 10 为不同稀释剂配比下制备的 PPS@GFF 膜对 BSA 溶液的渗透率和截留率。

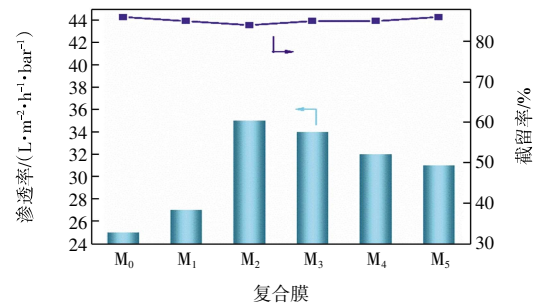


图 10 不同稀释剂配比 PPS@GFF 膜对 BSA 溶液的渗透率和截留率

Fig.10 Permeance and rejection of PPS@GFF membrane with different dilution ratio for BSA solution

由图 10 可以看出,复合膜对 BSA 溶液的截留率很高,截留率随铸膜液中 DPK 含量增加整体呈现先下降后上升的趋势,复合膜对 BSA 溶液渗透率相较于对纯水的渗透率偏低。这归因于 PPS 膜本身的疏水性,复合膜孔径虽然不小,但由于复合膜厚度增加,孔道层层叠加,孔隙率普遍偏低,导致跨膜阻力增加。在运行过程中,牛血清蛋白会污染膜,膜表面浓差极化现象加剧,导致复合膜通量下降。

2.2 UIO-66-NH₂ 表征

UIO-66-NH₂ 以硝酸锆为金属源,2-氨基对苯二甲酸为配体经溶剂热法晶化制得,其结构表征结果如图 11 所示。

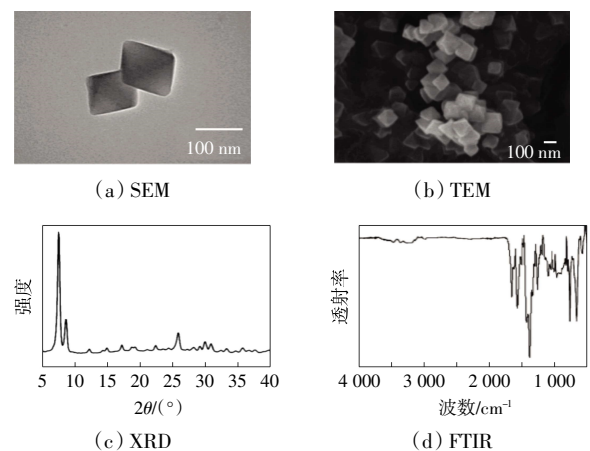


图 11 UIO-66-NH₂ 的结构表征

Fig.11 Structural characterization of UIO-66-NH₂

由图 11 所示的 SEM 和 TEM 图可以看出,所制得的 UIO-66-NH₂ 的晶体尺寸为 100 nm,纳米颗粒具有

规则的八面体结构,所制得的纳米粒子粒径尺寸也比较均匀,且其 XRD 图谱与已有研究报道的结果一致^[19]。

2.3 改性复合膜结构表征

2.3.1 红外谱图分析

采用红外光谱对改性复合膜的化学性质和组成进行进一步的分析。PPS@GFF 复合膜(M_2)与改性膜 PPS@GFF/PNDB(M_0')、PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB(M_4')的 FTIR 谱图如图 12 所示。

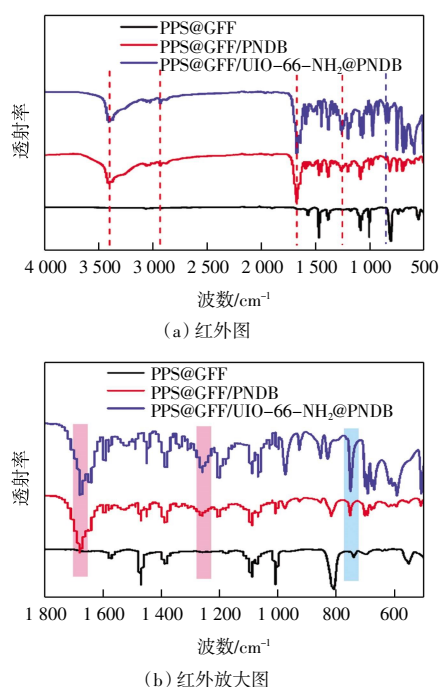


图 12 复合膜红外图和红外放大图

Fig.12 FTIR spectrum of composite membranes and FTIR of amplification curve of modified composite membranes

由图 12 可知,与 PPS@GFF M_2 膜相比,改性膜 PPS@GFF/PNDB 和 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 在 1 600 和 1 580 cm^{-1} 处属于苯环的振动吸收峰减弱,在 1 256 和 1 731 cm^{-1} 处出现的 2 个新的吸收峰属于聚合物 PNDB 中酰胺键 C—N 伸缩振动和 C=O 伸缩振动吸收峰,3 387 cm^{-1} 处为 PNDB 共聚物部分水解后其中—NH₂ 与水结合的峰,2 928 cm^{-1} 处为—CH₂ 的伸缩振动峰^[20],说明在 PPS@GFF 膜表面成功复合了一层 PNDB 共聚物。在 758 cm^{-1} 处出现的峰归属于 O—Zr—O 的伸缩振动峰,属于 UIO-66-NH₂ 的特征峰,说明 UIO-66-NH₂ 成功负载在功能层中。

2.3.2 XPS 分析

采用 XPS 对改性复合膜表面元素含量和化学组成进行表征分析。表 3 显示了 PPS@GFF/PNDB(M_0')与 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB(M_4')的表面元素含量。复合膜 M_4' 的 XPS 图谱如图 13 所示。

表 3 复合膜表面原子分数

Tab.3 Atomic percentage in the surface of composite membranes

复合膜	原子分数/%				
	C	N	O	S	Zr
M_0'	77.34	3.89	8.45	10.33	—
M_4'	70.36	8.69	18.48	0.6	1.09

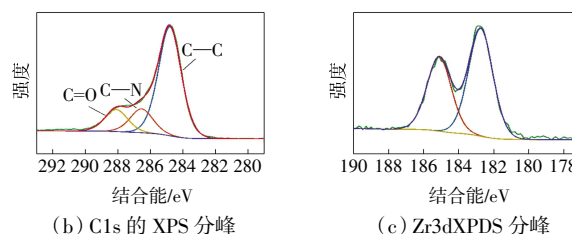
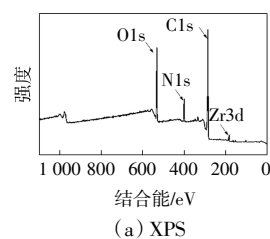


图 13 复合膜 M_4' 的 XPS 图以及 C 1s 和 Zr 3d 元素 XPS 分峰图
Fig.13 XPS spectrum of C 1s and Zr 3d of M_4' membrane

由表 3 可知,与 PPS@GFF/PNDB 复合膜相比,PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 中 N 元素和 Zr 元素含量有所增加,这是由 UIO-66-NH₂ 中氨基基团和 Zr 金属源提供的。由图 13 可知,C1s 在 284.88、286.12 和 288.05 eV 处的峰分别对应 C—C、C—N 和 C=O 键,这证明 PNDB 功能层成功在 PPS@GFF 复合膜表面形成。图 13(c)显示了 182.1 eV 处 Zr 元素的吸收峰,Zr 是 UIO-66-NH₂ 中的主要金属离子,进一步说明 UIO-66-NH₂ 成功负载在 PNDB 功能层中。

2.3.3 EDX 分析

通过 EDX 图观察 UIO-66-NH₂ 在 PNDB 中的分布情况,如图 14 所示。由图 14 可见,Zr 元素在复合膜表面分布均匀。这说明 UIO-66-NH₂ 在 PNDB 功能层中均匀分布。

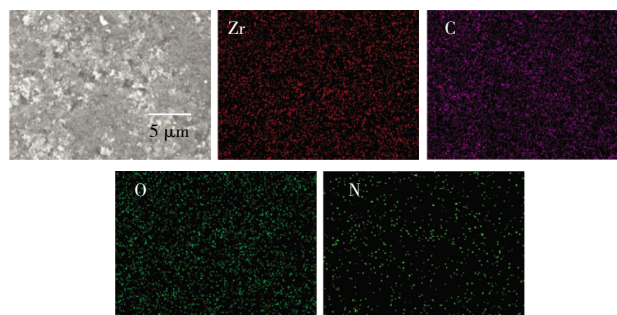


图 14 复合膜 M_4' 的 EDX 图

Fig.14 EDX mapping of composite membrane M_4'

2.3.4 SEM 分析

UIO-66-NH₂ 负载量不同对 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜结构的影响如图 15 所示。

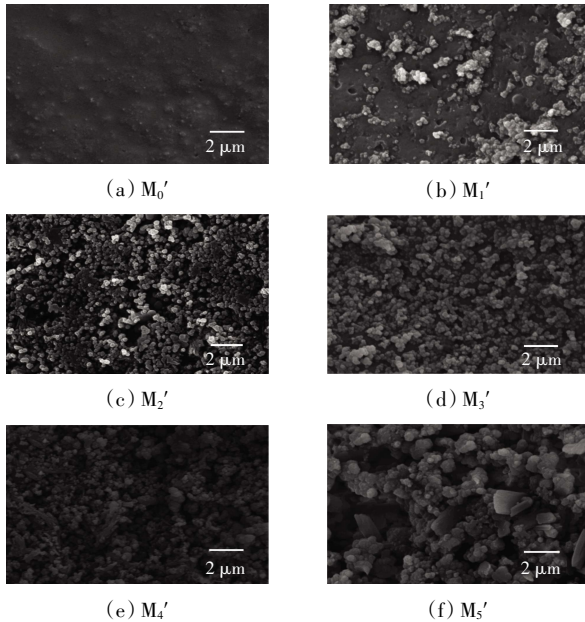


图 15 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 复合膜 SEM 图
Fig.15 SEM images of PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB composite membranes

由图 15 可知,在功能层形成过程中,NVF 和 DVB 单体溶液渗入 PPS@GFF 膜的孔隙中,在膜的孔隙中与膜表面形成 PNDB 功能层,PNDB 功能层使膜的表面更加致密光滑。随着 UIO-66-NH₂ 纳米颗粒添加质量分数从 0 增加到 5%,复合膜表面纳米颗粒团聚现象加剧,由此可见,纳米颗粒过量的负载会造成大量团聚,造成功能层出现缺陷,导致复合膜功能下降。

2.3.5 真彩共聚焦图分析

图 16 展示了 PPS@GFF/PNDB 以及不同纳米颗粒负载下的 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜的真彩共聚焦图。

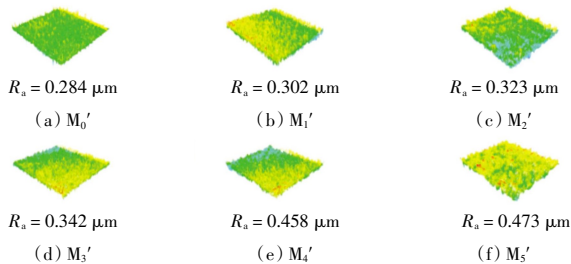


图 16 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 复合膜表面粗糙度
Fig.16 CLSM images of PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB composite membranes

由图 16 可以看出,原始 PPS@GFF/PNDB 的平均表面粗糙度(R_a)值为 $0.284 \mu\text{m}$,随 UIO-66-NH₂ 纳米颗粒负载量的增加,PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 复

合膜的表面粗糙度增大,这与 SEM 表征结果一致。这是由于随纳米填料 UIO-66-NH₂ 在 PNDB 功能层负载量的增加,纳米颗粒影响 PNDB 的聚合,造成 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 复合膜表面 R_a 增加。

2.4 UIO-66-NH₂ 对改性复合膜性能的影响

2.4.1 Zeta 电位

为了研究 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜表面的电荷特性,对复合膜表面进行了 Zeta 电位测量,结果如图 17 所示。

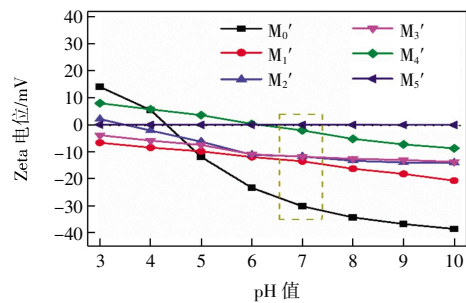


图 17 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 复合膜 Zeta 电位
Fig.17 Zeta potential of PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB composite membranes

由图 17 可知,复合膜在中性条件下显示出带负电的表面,这有利于负电染料的截留。本文所制备的复合膜在较宽的 pH 值范围内带负电荷,是由于功能层中的酰胺键水解造成的。随着纳米颗粒填料 UIO-66-NH₂ 的增加,膜表面的电负性逐渐降低,这归因于纳米颗粒所带来的氨基含量增加。当纳米颗粒质量分数达到 5% 时,复合膜在中性条件下表面接近电中性(-0.03 mV)。

2.4.2 纯水通量和水接触角

图 18 显示了不同 UIO-66-NH₂ 负载量下的改性复合膜的纯水通量和水接触角。

由图 18(a)可知,PPS@GFF/PNDB 膜的纯水通量不高,这是因为 NVF 和 DVB 单体溶液在膜表面和膜内形成致密的 PNDB 功能层。随着 UIO-66-NH₂ 负载量从 0 增加到 5%,改性复合膜纯水通量从 $23.33 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 增加到 $39.33 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,增长了 168.58%。这是由于随着纳米颗粒 UIO-66-NH₂ 的增加,NVF 和 DVB 单体溶液的聚合受到影响,无法做到完全交联,且随着纳米颗粒加入量的增多,PNDB 的交联程度降低,功能层 PNDB 变得疏松,水传输通道增多。此外,UIO-66-NH₂ 含有大量丰富的氨基,使膜表面变得更加亲水,PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜的渗透性随之提高。

由图 18(b)可知,PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜的水接触角随着纳米粒子添加量的增多而降低,从 66.3° (M_0')到 36.4° (M_5'),膜表面亲水性提高。功能层 PNDB 为亲水性聚合物,所以 PPS@GFF/PNDB 膜与

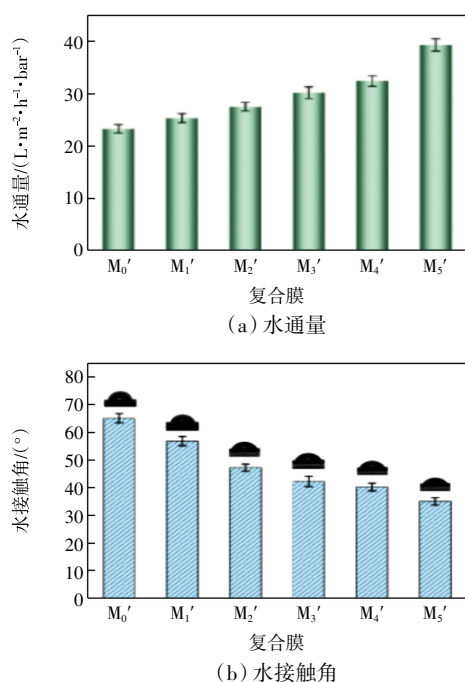


图 18 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 复合膜的水通量和接触角

Fig.18 Water permeability and water contact angles of PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB composite membranes

PPS@GFF 膜相比水接触角大大降低。UIO-66-NH₂ 中含有的氨基为亲水基团,随 UIO-66-NH₂ 的增多,膜表面亲水性增强,水接触角下降。膜表面亲水性增加有利于减少因疏水吸附产生的膜污染。

2.5 改性复合膜的分选性能

为进一步探究 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 改性复合膜的分选性能,分别以去离子水和 0.1 g/L 考马斯亮蓝(CB)以及 0.1 g/L 孟加拉玫瑰红(RB)作为进料液,探究不同纳米颗粒填料添加量对复合膜截留性能的影响,测试压力为 0.2 MPa,结果如图 19 所示。

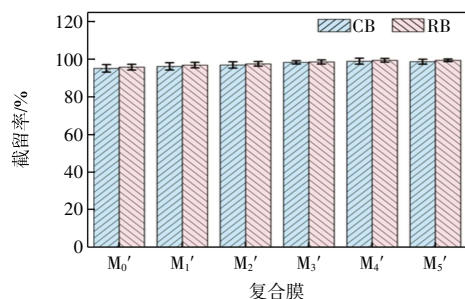


图 19 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜对不同染料截留性能

Fig.19 Separation performance of PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB membranes for different dyes

由图 19 可知,随纳米颗粒 UIO-66-NH₂ 负载量的增加,复合膜对 CB 和 RB 的截留率有相同的趋势,都是先升高后降低,在 UIO-66-NH₂ 负载量达到 4%时,

复合膜对 CB 截留率达到最高 99.8%,而 RB 的截留率达到 99.99%,且 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 对 CB 和 RB 的截留率普遍在 95.0%以上。这是由于 UIO-66-NH₂ 的加入使复合膜表面粗糙度增加,凹凸不平的膜表面增加了功能层的表面积,同样的, CB 和 RB 的截留率也受膜的尺寸筛分效应以及道南效应的影响^[22]。当 UIO-66-NH₂ 的负载量增加到 5%时,UIO-66-NH₂ 会在复合膜表面大量团聚,而这种团聚会影响 PNDB 功能层的聚合,使功能层形成部分缺陷,造成膜截留率下降。

采用 Na₂SO₄、NaCl、MgCl₂、MgSO₄ 等 4 种无机盐溶液(0.1 g/L)探究 UIO-66-NH₂ 添加量为 4%的改性复合膜的分选性能,压力为 0.2 MPa,结果如图 20 所示。

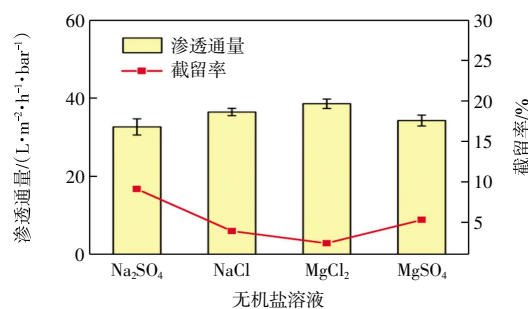


图 20 M₄'膜对不同盐的分选性能

Fig.20 Separation performance of M₄' membrane for different salt solutions

由图 20 可以看出,复合膜对 Na₂SO₄、NaCl、MgCl₂、MgSO₄ 的渗透通量为 34.25、38.85、36.74、32.35 L/(m²·h·bar),相应的截留率很低,分别为 9.1%、3.9%、2.4%、5.3%。该复合膜对 4 种无机盐的截留率均小于 10%,这一现象由道南效应引起。由于 SO₄²⁻比 Cl⁻具有更高的电负性,因此带有负电荷的复合膜表面对 SO₄²⁻有更高的排斥力,相反的 Mg²⁺比 Na⁺更容易透过膜。4 种无机盐中,Na₂SO₄ 截留率最高,而 MgCl₂ 的截留率最低,这也是负电性纳滤膜的特性^[21]。

通过改变进料液中 CB 的浓度探究 UIO-66-NH₂ 添加量为 4%时复合膜对染料/盐混合体系的分选性能,结果如图 21 所示。

由图 21 可知,固定进料液中 NaCl 的质量浓度为 1.0 g/L,当 CB 的质量浓度从 0.1 g/L 增加到 0.5 g/L 时,改性复合膜对 CB 的截留率从 99.2%提高到 99.95%,同时对 NaCl 的截留率从 3.9%升高到 5.6%。这是因为进料液中浓度较高的 CB 染料容易在复合膜表面形成污染层,膜表面阻力加大,所以染料和无机盐的截留率都提高。此外,带负电的 CB 染料被附着在膜表面,增强了膜表面的电负性,由于静电作用的影响 CB 和

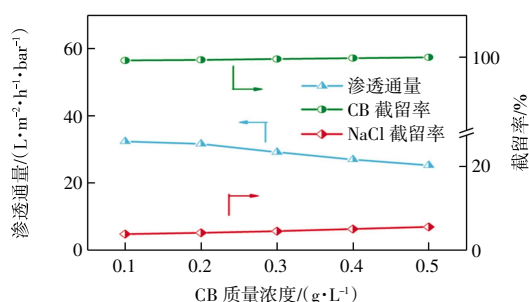


图 21 染料/盐混合溶液中不同 CB 浓度对 M₄'膜分离性能的影响

Fig.21 Effect of different CB concentrations in dye/salt mixture solution on separation performance of M₄' membranes

NaCl 的截留率都提高^[22]。复合膜的渗透通量从 32.43 下降到 25.32 L/(m²·h·bar),这是由于通过膜的染料浓度差和染料被吸附到膜孔道中产生反渗透压造成的。综上,本文所制备的改性复合膜具有非常好的染料/盐分离效果,在染料/盐分离领域有着广阔的应用前景。

2.6 改性复合膜的抗污染性能和长期稳定性

为了探究 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜的抗污染能力,以 M₄'为例,选用牛血清蛋白(BSA)和腐殖酸(HA)溶液(0.1 g/L)作为典型的污染物,在 0.2 MPa 下进行试验,结果如图 22 所示。

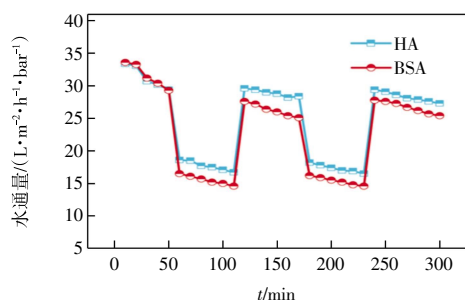


图 22 M₄'膜过滤 HA 和 BSA 溶液的膜污染通量

Fig.22 Membranes fouling during filtration of HA and BSA solution with M₄' membranes

由图22可知,在过滤初始阶段复合膜水通量基本保持不变,在过滤污染物期间,膜受到2种不同程度的污染,水通量迅速下降至稳定。之后,简单用纯水冲洗30 min,膜的水通量恢复到不同的程度,之后保持稳定。通量下降是因为污染过程中浓差极化以及污染物在膜表面吸附^[21]。膜表面是亲水的,与水分子有很高的亲和性,且膜表面粗糙度也较大,所以在膜表面的污染物容易被冲洗掉。HA的通量恢复率高于BSA,这可以用分子与复合膜之间的静电排斥力解释,HA的电负性(-41.6 mV)要远远高于BSA(-9.8 mV),而电负性相对较少的BSA溶液会导致更严重的污染形成。

此外,BSA的分子粒径(7.5 nm)小于HA的分子粒径(92 nm),因此BSA更容易形成致密的污染层,造成更严重的膜污染,通过简单的水洗难以去除。综上,改性复合膜具有较高的亲水性和表面粗糙度以及表面带有负电荷,这些特性有利于减少污染物的附着,使膜具有良好的抗污染性能。

为了验证 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜在染料/盐分离中的实际应用性,本实验采用 0.1 g/L CB 和 1.0 g/L NaCl 混合溶液验证 M₄'膜的长期运行稳定性,如图 23 所示。

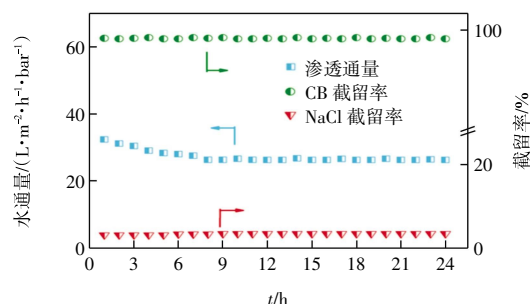


图 23 M₄'膜对 CB/NaCl 混合溶液的长期运行稳定性

Fig.23 Long-time operation stability of M₄' membranes for CB/NaCl mixture solution

由图 23 可知,在最初 6 h 内,复合膜渗透通量从 32.43 下降至 28.10 L/(m²·h·bar),这可能是由于染料被吸附在膜表面形成致密层所导致的^[23]。然而,由于复合膜具有良好的抗污染性能,大约 8 h 后,膜表面的吸附现象建立了动态平衡,渗透通量稳定在 26.38 L/(m²·h·bar)左右。此外,在 24 h 的循环过滤过程中,CB 的截留率均保持在 98.5%以上,NaCl 的截留率保持在 3.5%以下,染料/盐的分离效率能长久保持。由此表明,优化后的 PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜具有良好的长期使用稳定性,促进了其在染料/盐分离领域的进一步应用。

3 结论

本文采用热致相成膜法在玻璃纤维基布表面均匀地涂覆了一层 PPS 膜中间层,成功制备了力学性能优越的基布支撑 PPS 复合膜,探究了不同稀释剂配比对复合膜形貌以及性能的变化,解决了 PPS 膜一直以来力学性能差的痛点。然后在 PPS 复合膜表面构筑了 PNDB@UIO-66-NH₂ 功能层,功能层与复合膜具有良好的结合性能,并且具有良好的染料/盐分离性能,探究了纳米粒子 UIO-66-NH₂ 不同负载量对膜结构以及性能的影响。具体结论如下:

(1) 当铸膜液中 DPK 质量分数为 10% 时, PPS@GFF 微滤膜的纯水通量为 $74.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, BSA 截留率为 84%。

(2) 在 UIO-66-NH₂ 纳米颗粒负载质量分数为 4% 时, 改性复合膜对 CB、RB 的截留率分别为 99.8%、99.99%, 对 Na₂SO₄、NaCl、MgCl₂、MgSO₄ 4 种无机盐的截留率为 9.1%、3.9%、2.4%、5.3%, 均小于 10%, 具有非常好的染料/盐分离性能。

(3) PPS@GFF/UIO-66-NH₂@PNDB 膜在 24 h 的长期运行过程中, 分离性能稳定, 同时, 该改性膜对 BSA 和 HA 具有良好的抗污染性能, 在纺织印染废水中处理染料/盐分离具有非常大的潜力。

参考文献:

- [1] 刘帅. 基于多酚桥接自组装疏松纳滤膜的可控制备及其染料脱盐性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
LIU S. Controllable preparation of loose nanofiltration membranes based on polyphenol bridging self-assembly and their dye desalination performance[D]. Shanghai: Donghua University, 2022(in Chinese).
- [2] 王玉宾, 孙伟, 黄伟. 膜技术应用进展[J]. 矿产与地质, 2003(1):98-101.
WANG Y B, SUN W, HUANG W. Advances in membrane technology applications[J]. Mineral Resources and Geology, 2003(1):98-101(in Chinese).
- [3] CARNEIRO P A, NOGUEIRA R F P, ZANONI M V B. Homogeneous photodegradation of C.I.Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation[J]. Dyes and Pigments, 2007, 74(1):127-132.
- [4] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 209: 172-184.
- [5] DOS SANTOS A B, CERVANTES F J, VAN LIER J B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology[J]. Biore-source Technology, 2007, 98(12): 2369-2385.
- [6] 谭策. 聚苯硫醚复合纤维膜的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
TAN C. Preparation and property study of polyphenylene sulfide composite fiber membrane[D]. Tianjin: Tiangong University, 2021(in Chinese).
- [7] 戴猷元. 膜萃取过程及其进展[J]. 膜科学与技术, 1992, 12(1): 1-7.
DAI Y Y. Membrane extraction process and its progress[J]. Membrane Science and Technology, 1992, 12(1): 1-7(in Chinese).
- [8] PUNZI M, ANBALAGAN A, ARAGÃO BÖRNER R, et al. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 290-299.
- [9] HEBBAR R S, ISLOOR A M, ZULHAIRUN A K, et al. Efficient treatment of hazardous reactive dye effluents through antifouling polyetherimide hollow fiber membrane embedded with functionalized halloysite nanotubes[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 72: 244-252.
- [10] SAAD N A, HAMZAH M S, HAMZAH A F. Study of fatigue behavior of composite materials with the basis of polyphenylene sulfide (PPS) reinforced with glass fiber and carbon[J]. International Journal of Engineering and Technology, 2013, 3(4): 467-475.
- [11] JIA M M, FENG Y, LIU S C, et al. Graphene oxide gas separation membranes intercalated by UiO-66-NH₂ with enhanced hydrogen separation performance[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 539: 172-177.
- [12] WANG R, ZHU Z L, QIU X D, et al. Determination of epoxide impurity in sargogrelate hydrochloride intermediate by UHPLC and column-switching liquid chromatography[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2019, 174: 57-62.
- [13] 范婷婷. 聚苯硫醚多孔膜的制备及其应用研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
FAN T T. Preparation and application study of polybenzothioether porous membranes[D]. Tianjin: Tiangong University, 2018(in Chinese).
- [14] JIA M M, FENG Y, LIU S C, et al. Graphene oxide gas separation membranes intercalated by UiO-66-NH₂ with enhanced hydrogen separation performance[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 539: 172-177.
- [15] WEI X Z, WANG S X, SHI Y Y, et al. Application of positively charged composite hollow-fiber nanofiltration membranes for dye purification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(36): 14036-14045.
- [16] EMADZADEH D, LAU W J, RAHBARI-SISAKHT M, et al. A novel thin film nanocomposite reverse osmosis membrane with superior anti-organic fouling affinity for water desalination[J]. Desalination, 2015, 368: 106-113.
- [17] ZHANG J L, QIN Z P, YANG L B, et al. Activation promoted ionic liquid modification of reverse osmosis membrane towards enhanced permeability for desalination[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 80: 25-33.
- [18] ALVENTOSA-DELARA E, BARREDO-DAMAS S, ZURIGA-AGUSTÍ E, et al. Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 129: 96-105.
- [19] FAN T T, SU Y, FAN Q, et al. Robust graphene@ PPS fi-

- brous membrane for harsh environmental oil/water separation and all-weather cleanup of crude oil spill by joule heat and photothermal effect[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(16): 19377-19386.
- [20] LUO R, ZENG Y Q, JU S G, et al. Flowerlike FeO X - MnO X amorphous oxides anchored on PTFE/PPS membrane for efficient dust filtration and low-temperature no reduction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(17): 5816-5824.
- [21] ZHANG Y X, SU K M, ZHANG M L, et al. Polydopamine-modified HKUST-1 as nanofiller of PPS@ PA membrane with well improved desalination performance[J]. Polymer, 2022, 253: 124988.
- [22] ZHOU S F, ZHANG Q X, WU C Q, et al. Effect of carbon fiber reinforcement on the mechanical and tribological properties of polyamide6/polyphenylene sulfide composites[J]. Materials & Design, 2013, 44: 493-499.
- [23] DENG J G, SONG Y, XU Z L, et al. Thermal aging effects on the mechanical behavior of glass-fiber-reinforced polyphenylene sulfide composites[J]. Polymers, 2022, 14(7): 1275.

本文引文格式:

苏坤梅,边齐齐,李振环. UIO-66-NH₂ 掺杂改性 PPS@GFF/PNDB 复合膜的制备及其性能循环性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2025, 44(1): 14-25.

SU K M, BIAN Q Q, LI Z H. Preparation and properties of UIO-66-NH₂ doped PPS@GFF/PNDB composite membranes[J]. Journal of Tiangong University, 2025, 44(1): 14-25(in Chinese).

(上接第 13 页)

- [17] LIN J X, CHENG Y, LI Z, et al. Synthesis of modified lignin as an antiplasticizer for strengthening poly(vinyl alcohol)-lignin interactions toward quality gel-spun fibers[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(3): 1595-1607.
- [18] WANG C, KELLEY S S, VENDITTIR A. Lignin-based thermoplastic materials[J]. Chem Sus Chem, 2016, 9(8): 770-783.
- [19] JIA Z, LU C X, LIU Y D, et al. Lignin/polyacrylonitrile composite hollow fibers prepared by wet-spinning method[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(5): 2838-2842.
- [20] 马昆杰, 顾红星, 钱鸿川, 等. 木质素/聚丙烯腈共混溶液的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(2): 125-129.
- MA K J, GU H X, QIAN H C, et al. Preparation and properties of lignin/polyacrylonitrile blended solutions[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(2): 125-129(in Chinese).
- [21] FÖLLMER M, JESTIN S, NERI W, et al. Wet-spinning and carbonization of lignin-polyvinyl alcohol precursor fibers[J]. Advanced Sustainable Systems, 2019, 3(11): 1900082.

本文引文格式:

宋俊,王梦蝶,王林锋,等. 烷基化木质素/PVA 基碳纤维前驱体的制备及其性能[J]. 天津工业大学学报, 2025, 44(1): 8-13, 25.

SONG J, WANG M D, WANG L F, et al. Preparation and performance of alkylated lignin/PVA-based carbon fiber precursors[J]. Journal of Tiangong University, 2025, 44(1): 8-13, 25(in Chinese).