

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.01.001

## PEFT 聚酯的制备及 PEFT 纳滤膜的截留性能

苏坤梅<sup>1,2</sup>, 赵冬生<sup>3</sup>, 李振环<sup>2</sup>, 张马亮<sup>4</sup>

(1. 天津工业大学 药学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 天津市绿色化学技术与工艺工程重点实验室, 天津 300387;  
3. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387; 4. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 为了解决聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)材料制品使用后降解缓慢和聚2,5-呋喃二甲酸二甲酯(PEF)韧性差的问题, 开发一种新型嵌段共聚酯聚2,5-呋喃二甲酸-乙二醇-co-对苯二甲酸酯(PEFT), 可通过酯交换-熔融缩聚法合成, 且 PEFT 拥有与 PEF 相媲美的热力学性能。利用 FTIR 及 NMR 等对聚酯结构进行表征, 结果表明该方法成功制备了 PEFT 聚酯。通过 TG、DSC 和紫外光照表征, 结果表明 PEFT 聚酯热学性能优良, 且在紫外光照射下可快速降解。又将 PEFT 聚酯材料通过非溶剂致相分离法(NIPS)制备了不同铸膜液浓度的 PEFT 纳滤膜, 用于对染料离子及金属盐溶液的截留, 而后对其表面粗糙度、水接触角、荷电性、染料和金属盐离子的截留能力等方面进行了测试。结果表明: PEFT 纳滤膜对甲基蓝( $M_r = 799.8$ )染料、酸性品红( $M_r = 585.4$ )染料都具有良好的截留性能, 最高截留率可达 99% 和 87.7%, 并且纳滤膜经长期循环后仍具有较高的稳定性, 但对金属盐( $MgSO_4$ )溶液截留性能不佳, 截留率最高不超过 35%。综合研究发现 PEFT 纳滤膜在染料截留方面性能突出。

**关键词:** 呋喃基聚酯; 熔融缩聚; 纳滤膜; 染料截留; 降解

**中图分类号:** TS102.54; TQ028.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1671-024X(2024)01-0001-09

### Preparation of PEFT polyester and retention performance of PEFT nanofiltration membrane

SU Kunmei<sup>1,2</sup>, ZHAO Dongsheng<sup>3</sup>, LI Zhenhuan<sup>2</sup>, ZHANG Maliang<sup>4</sup>

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Green Chemical Technology and Process Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 4. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of slow degradation of polyethylene terephthalate (PET) material products after use and poor toughness of polyethylene 2,5-furandicarboxylate (PEF), a novel block copolyester poly-2,5-furandicarboxylic acid-ethylene glycol-co-terephthalate (PEFT) is developed, which can be synthesized by exchange-melt polycondensation, and PEFT possesses thermodynamic properties comparable to PEF. The structure of polyester is characterized by FTIR and NMR, and the results show that PEFT polyester is successfully prepared by this method. Thermal properties of PEFT polyester were characterized by TG, DSC, and UV irradiation, the results show that PEFT polyester has excellent thermal properties and can be rapidly degraded under UV light irradiation. In addition, PEFT polyester materials are prepared by non-solvent-induced phase separation (NIPS) to prepare PEFT nanofiltration membranes with different concentrations of casting liquids, which are used for the retention of dye ions and metal salt solutions, and then the surface roughness, water contact angle, chargeability, retention capacity of dye ions and metal salt ions are tested. The results show that PEFT nanofiltration membrane has good retention performance for methyl blue ( $M_r = 799.8$ ) dye and acid fuchsin ( $M_r = 585.4$ ) dye. the highest retention rate can reach 99% and 87.7%, and the nanofiltration membrane still has high stability after long-term circulation. The retention performance of metal salt ( $MgSO_4$ ) solution is not good, and the maximum retention

收稿日期: 2022-05-26

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(21878231); 天津市应用基础与前沿技术研究计划重点资助项目(22JCZDJC001100)

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: primer673@126.com

rate dese not exceed 35%. Overall, the PEFT nanofiltration membrane showed excellent performance in dye retention.

**Key words:** furan-based polyester; melt polycondensation; nanofiltration membrane; dye retention; degradation

近现代以来,石化资源一直被大量使用,但因为其属于不可再生资源,且面临即将枯竭的现状,因此,人们把目光转向可再生的生物质资源来代替石化资源<sup>[1-3]</sup>。2,5-呋喃二甲酸(FDCA)属于生物质资源的一种,拥有与对苯二甲酸(PTA)相似的结构与性能,可在工程塑料、包装材料及纤维等领域大量应用<sup>[4-6]</sup>。此外,其酯化产物 2,5 呋喃二甲酸二甲酯(DMFD)具有更优异的高温稳定性能,在高温下反应可以有效地避免脱羧等副反应<sup>[7-8]</sup>。

以 PTA 为原料合成的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)共聚酯,其机械性能好,热学性能稳定,因而被广泛应用<sup>[9-12]</sup>。然而,其原料来源于石化资源,且废弃品难以自然降解,这严重影响了自然环境的保护。PEF 共聚酯是由生物质基原料 FDCA 或 DMFD 与乙二醇反应合成的<sup>[13-15]</sup>,可在紫外光照射下降解。但 PEF 共聚酯韧性不足,适用范围受到了限制。值得注意的是,研究人员发现可以在 PEF 共聚酯中引入苯环结构增加材料韧性。

传统高分子膜主要由聚偏氟乙烯(PVDF)、聚砜类(PS)、聚酰胺(PA)等不可降解材料制得<sup>[16-17]</sup>。随着当今工艺的发展,聚酯类材料的机械性能与热学性能不断提升,逐渐成为高性价比的膜材料<sup>[18]</sup>。例如,Moriya 等<sup>[19]</sup>通过提高纺丝温度和添加制孔剂制备的可降解的聚乳酸(PLA)中空纤维膜,具有较高的透水性和截留性;Pornea 等<sup>[20]</sup>将经过硅烷化的碳纳米管层结合到聚乙烯醇(PVA)上,制作具有不对称结构的油水分离膜,可满足油包水与水包油 2 种乳液的过滤需求。但用这些材料制作膜通常制备工序复杂,且材料机械性能不佳,应用范围也受到了限制。因此,急需开发一种可降解、制作过程耗能少、制作方法简单、机械强度大及热学性能优良的膜材料。

本文将 DMFD 与对苯二甲酸双羟基乙酯(BHET)通过酯交换-熔融缩聚法合成新型 PEFT 共聚酯,不仅解决了 PET 降解缓慢、PEF 韧性不足的问题,而且可以满足平板膜的领域对材料性能的需求。将共聚酯通过热致相分离(TIPS)法溶于三氟乙酸和二氯甲烷的混合溶剂中,在乙醇(凝固浴)中固化,就可得到 2,5-呋喃二甲酸-乙二醇-co-对苯二甲酸酯(PEFT)纳滤膜。此种成膜方法可在常温条件下进行,制作步骤简单且耗能较低。简而言之,这项工作对生物质呋喃基材料代替传统石油基材料意义非凡,同时又提供了一种新型可降解聚酯膜材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

试剂:DMFD,纯度大于 99%,四川海诺科技有限公司产品;钛酸四丁酯(纯度大于 99%)、BHET(纯度大于 93%)、氘代三氟乙酸(分析纯)、三氟乙酸(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司产品;二氯甲烷(分析纯)、甲基蓝(分析纯)、酸性品红(分析纯),天津市风船化学试剂有限公司产品;硫酸镁(分析纯),阿拉丁试剂有限公司产品。

### 1.2 PEFT 共聚酯及 PEFT 纳滤膜制备

#### 1.2.1 PEFT 共聚酯制备

调控 DMFD: BHET 摩尔比为 1:2.6。加入钛酸四丁酯做催化剂,用量为 DMFD 的 0.5%。反应在氮气氛围下进行,缓慢升温至 200 °C 后恒温 1 h,210 °C 下恒温 2 h,220 °C 下恒温 1 h,至不再有甲醇生成,酯交换反应结束。关闭氮气,接入循环水泵缓慢抽真空进行预缩聚反应,温度为 250 °C,时间为 1.5 h,换油泵抽真空,升温至 270 °C,缩聚反应 4~6 h。图 1 所示为 PEFT 共聚酯反应机理。

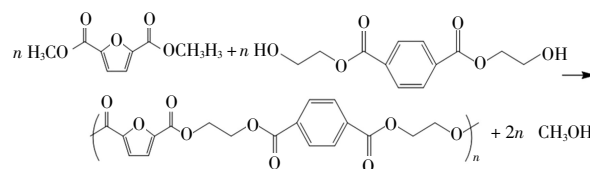


图 1 PEFT 共聚酯反应机理

Fig.1 Reaction mechanism of PEFT copolyester

#### 1.2.2 PEFT 纳滤膜的制备

将 PEFT 共聚酯放在高温烘箱中干燥,取出一定量溶于三氟乙酸和二氯乙烷的混合溶剂中,配制成质量分数分别为 18%、20%、22%、24%的铸膜液。室温下利用磁力搅拌器搅拌至完全溶解,将其倒在刮膜板上用 150  $\mu\text{m}$  刮膜棒一侧均匀涂敷,随后浸入凝固浴乙醇中,静置 20~30 min 固化。将固化后得到的 PEFT 纳滤膜命名为 M1、M2、M3、M4,并将其放入蒸馏水中备用。

### 1.3 PEFT 共聚酯材料表征

利用红外光谱仪(FT-IR, TI-NSOR37 型, Bruker 公司)表征 PEFT 共聚酯的官能团;通过核磁共振氢谱<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR(AVAANCE AV 300 MHz 型, Bruker 公司)及溶剂(氘代三氟乙酸)表征聚酯结构;使用 X-射线衍射光谱(XRD, D8 ADVANCE 型, Bruker

AXS 公司)分析聚酯的结晶行为;通过万能拉伸试验机测试聚酯力学性能;运用紫外线耐候试验机(UVB-313)测试聚酯抗紫外性能。采用差式扫描量热仪(DSC,DSC 200F3 型,Netzsch 公司)进行热分析,测试条件: $N_2$  氛围室温升温至  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,消除热历史,恒温  $5\text{ min}$ ,后以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率降温至  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温  $3\text{ min}$ ,再以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温至  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用热重分析仪(TG,STA409PC 型,Netzsch 公司)进行测试,测试条件: $N_2$  氛围,室温下以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温至  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,表征共聚酯的热力学性能。

通过乌式黏度计表征聚合物的特性黏度,将 PEFT 共聚酯溶于  $m_{1,1,2,2}$ -四氯乙烷: $m_{\text{苯酚}} = 1:1$  配成混合溶液,测试温度为  $(25 \pm 0.1)\text{ }^\circ\text{C}$ ,做  $\eta_{sp}/C$  的直线,直线外推相交至  $C = 0$  时,可求出特性黏度  $([\eta])$ 。

$$\eta_r = t_1/t_0 \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

式中: $t_0$  为纯溶剂的流出时间; $t_1$  为不同浓度聚合物溶液的流出时间; $\eta_r$  为相对黏度; $\eta_{sp}$  为增比黏度。

#### 1.4 PEFT 纳滤膜性能表征

利用扫描电子电镜(SEM,E1045 型,Hitachi 公司)观察 PEFT 纳滤膜的形貌;通过核磁共振使用真彩色共聚焦显微镜(CLSM,蔡司公司)表征膜表面粗糙程度;采用 DSA-100 动态接触角测量仪表征膜亲水性能;通过 Zeta 电位(SurPASS 型,安东帕公司)测定膜表面流动电势,测试条件为  $\text{pH} = 3 \sim 10$ 。

在实验室自制的膜评价装置中完成膜性能测试,膜有效直径为  $0.8\text{ cm}$ ,过滤压力为  $0.55\text{ MPa}$ ,水通量  $J$  ( $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )通过公式(3)计算。

$$J = V/(A \times t) \quad (3)$$

式中: $V$  为水体积(L); $A$  为膜面积( $\text{m}^2$ ); $t$  为测试间隔时间(h)。

染料截留率  $R(\%)$ 通过公式(4)计算。

$$R = (1 - C_1/C_2) \times 100\% \quad (4)$$

式中: $C_1$ 、 $C_2$  分别代表渗透测和进料测的质量浓度。

$\text{MgSO}_4$  浓度由电导率仪(DDS-307,上海雷磁公司)测定;甲基蓝和酸性品红染料的浓度用可见光光度计(UH4150,日本 Hitachi 公司)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PEFT 共聚酯特性黏度分析

PEFT 共聚酯的聚合度可用其特性黏度进行表征,图 2 所示为 PEFT 共聚酯特性黏度表征曲线。

由图 2 可知,当直线与  $y$  轴相交时,即为 PEFT 纳滤膜的材料的特性黏度,其值为  $0.618\ 33\text{ dL}/\text{g}$ ,用此种

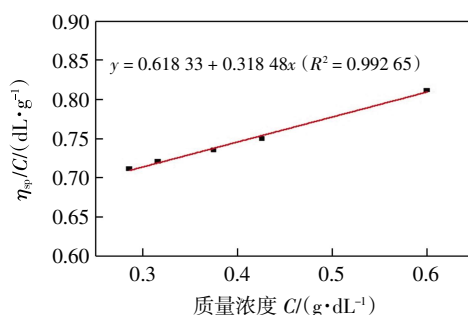


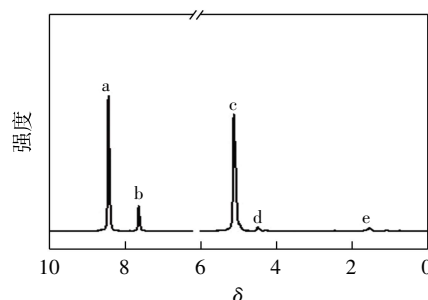
图 2 PEFT 共聚酯的特性黏度曲线

Fig.2 Intrinsic viscosity curve of PEFT copolyester

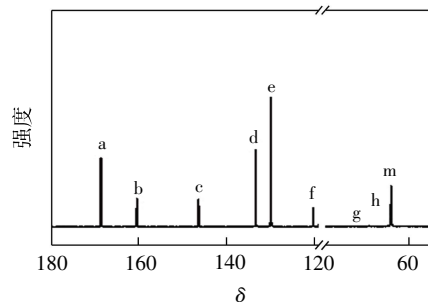
特性黏度下共聚酯材料制备的 PEFT 纳滤膜,不仅有着良好的力学性能而且拥有较为优良的热稳定性能。

### 2.2 PEFT 共聚酯 NMR 分析

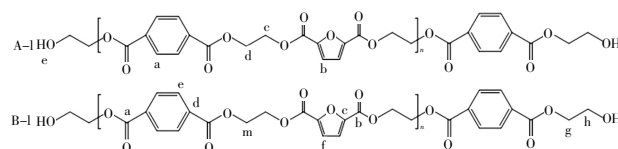
图 3 为 PEFT 共聚酯材料的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  及分子结构示意图。



(a) PEFT 共聚酯  $^1\text{H-NMR}$



(b) PEFT 共聚酯  $^{13}\text{C-NMR}$



(c) 分子结构示意图

图 3 PEFT 共聚酯 NMR 及其分子结构示意图

Fig.3 NMR and diagram of molecular structure of PEFT copolyester

由图 3(a)及图 3(c)中 A-1 可知:a 峰( $\delta = 8.44$ )为苯环上 H 的峰位移;b 峰( $\delta = 7.64$ )是呋喃环中 H 的峰位移;c 峰( $\delta = 5.12$ )是亚甲基中 H 的峰位移;d 峰( $\delta = 4.49$ )是与端羟基相连的亚甲基中 H 的峰位移;e 峰( $\delta = 1.54$ )源自端羟基中 H 的峰位移。结合图 3(b)及图 3

(c)中 B-1 可知, a峰( $\delta = 168.7$ )是与苯环相连羰基碳的峰位移; b峰( $\delta = 160.5$ )源于呋喃环相连羰基碳的峰位移; c峰( $\delta = 146.4$ )来自呋喃环中与氧原子相连碳的峰位移; d峰( $\delta = 133.4$ )是苯环中与酯键相连碳原子的峰位移; e峰( $\delta = 129.9$ )为苯环中远离酯键的碳原子的峰位移; f峰( $\delta = 120.2$ )对应呋喃环中远离氧原子碳原子的峰位移; g峰( $\delta = 69.1$ )是与端羟基相连亚甲基中距离氧原子较远的碳原子的峰位移; h峰( $\delta = 64.7$ )是与端羟基相连亚甲基中距离氧原子较近的碳原子的峰位移; m峰( $\delta = 64.2$ )为聚酯内部亚甲基中碳原子的峰位移。通过对  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  综合分析可知, PEFT 共聚酯被成功制备。

### 2.3 PEFT 共聚酯红外及结晶性分析

图 4 为 PEFT 共聚酯红外光谱和 XRD 光谱。

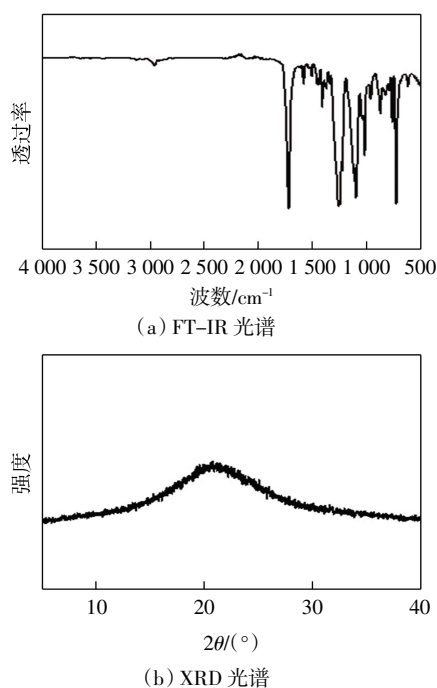


图 4 PEFT 共聚酯红外图谱及 XRD 分析

Fig. 4 Infrared spectrum and XRD analysis of PEFT copolyester

通过红外光谱分析 PEFT 共聚酯所含官能团, 由图 4(a)可知,  $2980\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰源自聚酯中亚甲基的伸缩振动,  $1720\text{ cm}^{-1}$  与  $1580\text{ cm}^{-1}$  处分别为  $-\text{C}=\text{O}$  与  $-\text{C}=\text{C}-$  的伸缩振动吸收峰,  $1260$ 、 $1100$ 、 $1020\text{ cm}^{-1}$  是酯基中  $-\text{C}-\text{O}-$  的伸缩振动峰,  $969$ 、 $1020$ 、 $877$  和  $767\text{ cm}^{-1}$  处是呋喃环的特征峰。结果表明 PEFT 共聚酯制备成功。图 4(b)是 PEFT 共聚酯的 XRD 谱图, 由图 4(b)观察到共聚酯仅在  $2\theta$  为  $10^\circ\sim 32.5^\circ$  范围内有 1 个较为宽泛的半结晶衍射峰, 这与文献[21]中的记载是一致的。XRD 结果表明, PEFT 共聚酯是一种典型的半结

晶材料。

### 2.4 PEFT 共聚酯的热性能分析

图 5 为 PEFT 共聚酯的 DSC、TG、DTG 曲线。

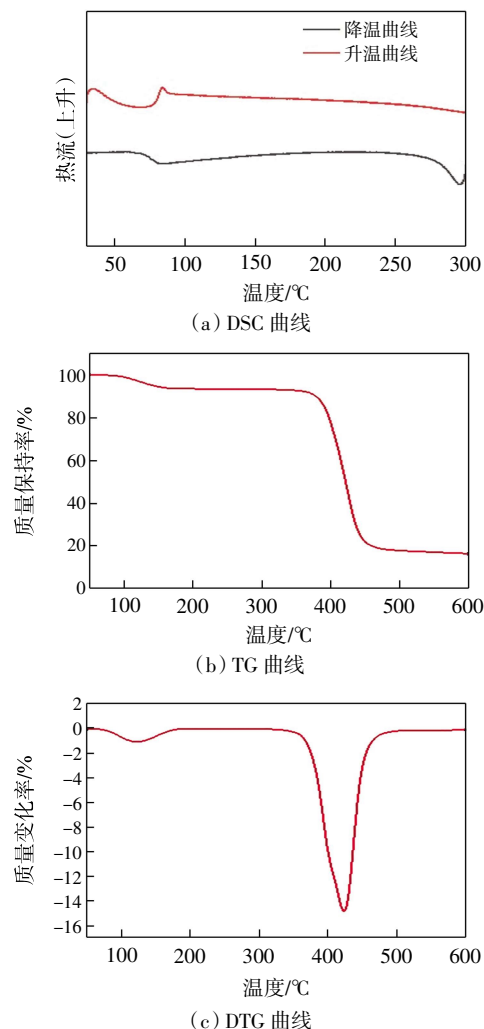


图 5 PEFT 共聚酯热性能曲线

Fig.5 Thermal performance of PEFT copolyester

在图 5(a)中观察到 PEFT 共聚酯在升温阶段与降温阶段均未出现熔融峰。这是因为共聚酯中呋喃环为非对称结构, 且聚酯分子链排列不规整, 致使材料结晶能力下降所造成的<sup>[22-24]</sup>。结合图 5(b)和图 5(c)中 TG 与 DTG 曲线, 共聚酯的失重主要集中于 2 个温度区间。先开始的第 1 个阶段热失重起始分解温度  $94.6^\circ\text{C}$ , 最大失重速率温度为  $122.6^\circ\text{C}$ , 这主要因为样品在进行测试之前未充分干燥, 测试时样品受热, 水分蒸发所导致的。第 2 阶段热失重起始分解温度  $392.0^\circ\text{C}$ , 最大失重速率温度为  $423.8^\circ\text{C}$ 。这主要因为 PEFT 共聚酯受热后, 自身分解所导致的。可见 PEFT 共聚酯具有良好热稳定性, 在高温条件下可加工性能优良。

### 2.5 PEFT 共聚酯紫外光照分析

PEFT 共聚酯经紫外光照射前后力学性能对比曲

线及红外光谱对比曲线如图 6 所示。

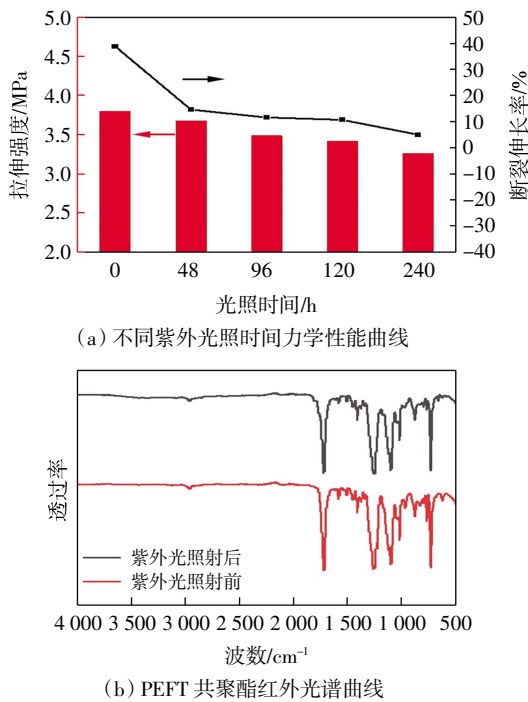


图 6 紫外光照前后 PEFT 共聚酯力学性能及红外光谱

Fig.6 Mechanical properties and infrared spectra of PEFT copolyester before and after UV irradiation

图 6(a)为紫外光照后 PEFT 聚酯力学性能变化图。由图 6(a)可见,通过控制紫外光照射 0、48、96、120、240 h,聚酯的拉伸强度和断裂伸长率依次下降,拉伸强度分别为 3.800、3.677、3.487、3.418、3.260 MPa,断裂伸长率分别 38.80%、14.58%、11.59%、10.67%、4.99%。这是因为经紫外光照射后聚酯内部分子主链断裂造成的。

随后对聚酯进行红外光谱表征,进一步探究紫外光照后材料内部结构的变化。由图 6(b)红外光谱对比可知,一些基团的吸收峰强度降低,且出现了一些不规则的杂峰。如:在 3 700~3 050  $\text{cm}^{-1}$  的波长范围内出现了 1 个较宽的吸收峰,这是酯基水解为—OH 产生伸缩振动造成的。在 969 和 1 021  $\text{cm}^{-1}$  处呋喃环特征峰强度减弱,在 1 260、1 100、1 020  $\text{cm}^{-1}$  处酯中—C—O—基团吸收强度减弱,可能是紫外光破坏了呋喃环结构<sup>[29]</sup>造成的。综合分析表明,经紫外光照射后聚酯内部化学键受到了一定的破坏,发生了降解,有利于聚酯材料被利用过后在自然中降解,有利于环境的保护。

## 2.6 PEFT 纳滤膜 SEM 分析

图 7 为 PEFT 纳滤膜的表面形貌图的上、下表面和断面的 SEM 图。

由图 7 的 SEM 结果可知,PEFT 纳滤膜是一种非对称膜,膜的上表面相对膜的下表面更为致密,中部为指状孔结构。这可能是因为铸膜液在进入凝固浴后

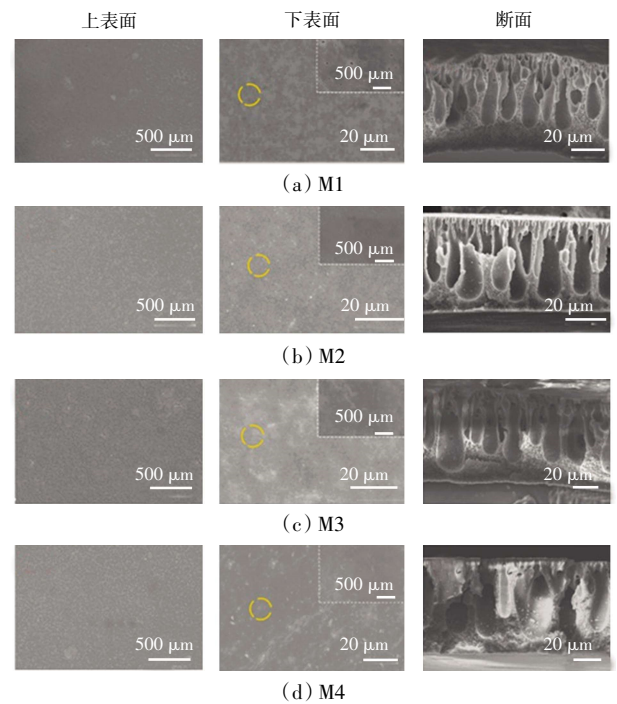


图 7 PEFT 纳滤膜的 SEM 图

Fig.7 SEM images of PEFT nanofiltration membranes

瞬间产生液-液分相,溶剂分子流出速率大于凝固浴中分子进入铸膜液的速率,致使贴近膜表面处溶质浓度增加,形成致密的上表面<sup>[27]</sup>,同时膜致密的上表面阻碍了溶剂流出,使得溶剂与非溶剂介质相互扩散速率减缓,溶剂脱除缓慢,所以下层膜表面是较为均匀的海绵状多孔层。由于铸膜液溶质浓度由上到下逐渐减小,因此,形成了指状孔结构的支撑层。

由图 7 中膜的上表面形貌观察到,膜的上表面随着铸膜液浓度的增加而逐渐光滑,当铸膜液质量分数达到 24%时,上表面已经很难发现膜孔。这种现象是由 2 方面因素共同造成的:一方面由于铸膜液浓度增加,稀释剂体积分数相应降低造成的;另一方面由于铸膜液浓度增加,物质交换速率降低造成的。由图 7 中纳滤膜的下表面形貌观察到,随铸膜液浓度的增加下表面也变得逐渐光滑,下表面膜孔数量与尺寸逐渐减少,缺陷位点也逐渐减少。由图 7 中膜断面处形貌可见,随铸膜液浓度的增加断面位置膜孔数量减少,膜孔尺寸变大,膜厚度增加。出现上述情况主要因为铸膜液浓度增加使得稀释剂体积分数减少,抑制膜孔的形成,且溶剂与凝固浴的相互扩散速度大于 PEFT 的扩散速率所造成的。

## 2.7 PEFT 纳滤膜的力学性能分析

材料的拉伸强度及断裂伸长率是评价材料机械性能好坏的重要参数<sup>[25]</sup>。制备分离膜的材料应具较高拉伸强度和断裂伸长率。PEFT 纳滤膜材料的拉伸强

度与断裂伸长率如图8所示。

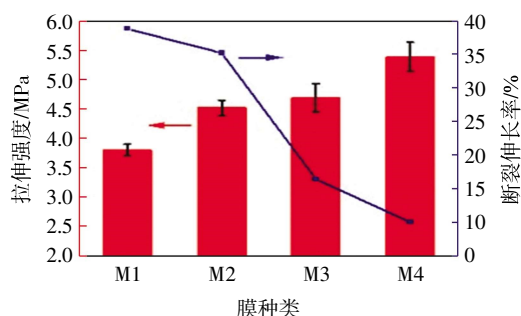


图8 PEFT纳滤膜力学性能曲线

Fig.8 Mechanical property curves of PEFT nanofiltration membranes

由图8可见,膜的拉伸强度随着铸膜液浓度的增加而增加,断裂伸长率则呈现相反趋势。这主要与分离膜内部的指状孔数量有关,当铸膜液浓度增加时,分离膜中指状孔数量减少,分离膜空隙率下降,膜材料在受到外部拉力时更难发生变形,因此,膜材料的断裂伸长率由M1的38.8%降至M4的10.0%,拉伸强度由M1的3.80 MPa升至M4的5.35 MPa。因此,PEFT共聚酯拥有优良的力学性能,能满足膜材料的要求。

## 2.8 PEFT纳滤膜表面粗糙度及湿润性分析

采用真彩色共聚焦显微镜对PEFT纳滤膜粗糙程度进行表征,用 $R_a$ 来表示平均粗糙程度。结果显示,M1膜的平均 $R_a$ 值为 $2.347 \mu\text{m}$ ,M2膜的 $R_a$ 值为 $2.032 \mu\text{m}$ ,M3膜的 $R_a$ 值为 $1.027 \mu\text{m}$ ,M4膜的 $R_a$ 值为 $1.629 \mu\text{m}$ 。可见纳滤膜的 $R_a$ 值随铸膜液浓度的增加而减小。这可能是随着铸膜液浓度的增加,铸膜液中分子浓度增加,分散也更为均匀,膜表面越来越致密导致的。膜表面粗糙度越大,亲水性能越好<sup>[28]</sup>。图9为PEFT纳滤膜表面粗糙度及水接触角图片。

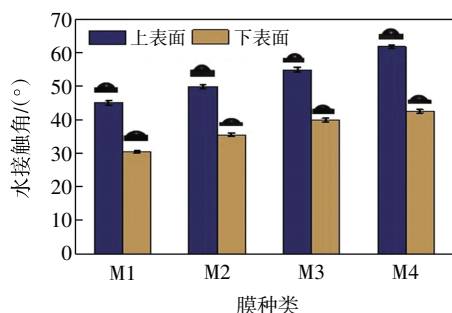


图9 PEFT纳滤膜水接触角

Fig.9 Water contact angle of PEFT nanofiltration membranes

由图9可见,随铸膜液浓度增加,膜的接触角增大。铸膜液质量分数为18%时制得M1纳滤膜的上表面的接触角最大( $45^\circ$ );铸膜液质量分数为24%时所制得的M4膜上表面的接触角最小( $61.8^\circ$ )。这是因为铸

膜液浓度增加膜的粗糙度减小造成的。下表面也遵循这一规律,且下表面比较粗糙,因此上表面相较于下表面接触角更小。

## 2.9 PEFT纳滤膜表面荷电性分析

PEFT膜Zeta电位曲线如图10所示。

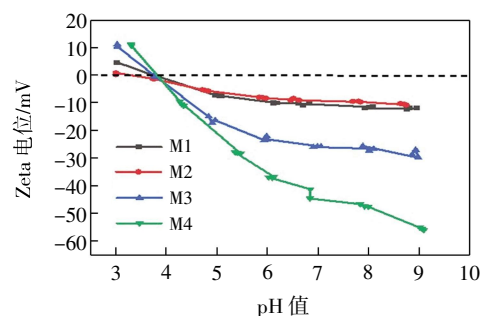


图10 PEFT纳滤膜表面Zeta电位

Fig.10 Zeta potential of PEFT nanofiltration membrane surface

由图10可知,PEFT纳滤膜是一种荷电膜,M1、M2、M3和M4分别在pH值大于3.74、3.31、3.74、3.82时膜呈现出负电性,这是因为酯键中甲氧羰基水解成为羧基,羧基电离造成的。M1、M2、M3和M4分别在pH值小于3.74、3.31、3.74、3.82时膜呈现出正电性,这是因为呋喃环中氧原子有孤对电子,孤对电子质子化造成的。M1、M2、M3和M4分别在pH值等于3.74、3.31、3.74、3.82时是膜的等电点,此时膜分离机制中不存在道南效应,物料中阴阳离子均可快速通过膜分子间的空隙,膜的通量最大,筛分效率最低<sup>[29-30]</sup>。

## 2.10 PEFT纳滤膜纯水通量

PEFT纳滤膜纯水通量性能如图11所示。

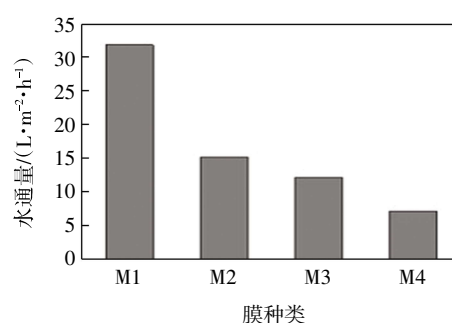


图11 PEFT纳滤膜的水通量

Fig.11 Water flux of PEFT nanofiltration membranes

分离膜的水通量影响其在物料分离过程中的工作效率,由图11膜纯水通量可知,膜的水通量随铸膜液浓度提升由M1的 $31.85 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降至M4的 $7.06 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,可见铸膜液浓度提升,膜的纯水通量减小。这是因为铸膜液浓度提升,溶质浓度提升,铸膜液流动性变小,分离膜的表层厚度及总厚度增加,且支撑

层中指状孔数量也减少,连通性下降,膜的传质阻力增加,水分子通过膜的阻力增大造成的。

### 2.11 PEFT 纳滤膜的不同染料截留性能分析

用甲基蓝和酸性品红染料表征分离膜对染料粒子的截留性能,图 12 所示为 PEFT 纳滤膜对甲基蓝(MB)和酸性品红(AF)的截留效率。

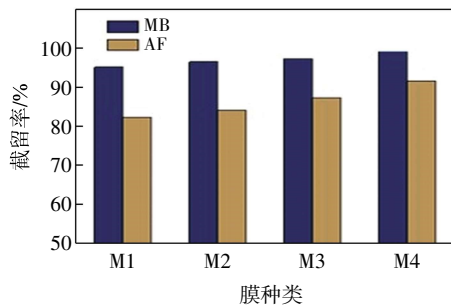


图 12 PEFT 纳滤膜对酸性品红及甲基蓝的截留率

Fig.12 Retention rates of PEFT nanofiltration membranes for acid red and methyl blue

由图 12 可知,PEFT 膜对甲基蓝染料的截留效率均可达到 92%以上,且 M4 膜对甲基蓝的截留效率高达 99%以上。但膜对酸性品红染料截留效果较好的 M4 膜,截留效率最多为 87.7%。这是因为,虽然膜对染料的截留由道南效应和尺寸筛分效应共同决定,但此时尺寸筛分作用占主导,因此直径更大的甲基蓝染料,更容易被截留下来。所以 PEFT 纳滤膜对染料分离效率较高,适用纺织行业中染料废水的处理。

### 2.12 PEFT 纳滤膜的金属离子截留性能分析

图 13 展示了 PEFT 纳滤膜对硫酸镁溶液的截留性能。

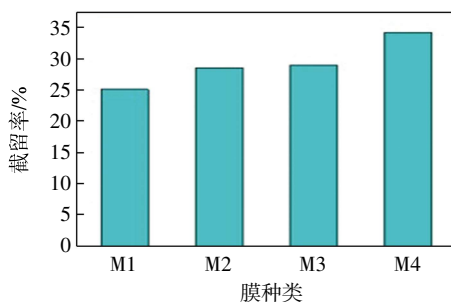


图 13 PEFT 纳滤膜对  $MgSO_4$  溶液的截留率

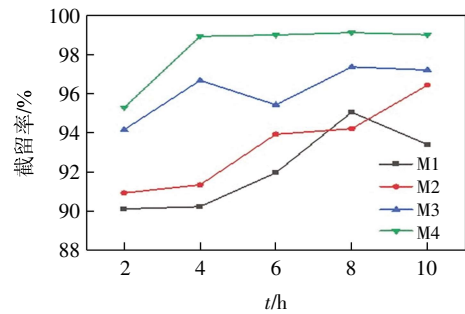
Fig.13 Retention rates of PEFT nanofiltration membranes for  $MgSO_4$  solution

由图 13 可知,PEFT 纳滤膜对与金属盐的脱除能力随着铸膜液浓度的增高而增加。但截留率仍不超过 35%。虽然膜对金属盐的脱除由道南效应及尺寸筛分作用共同决定,但金属离子水合物半径较小,尺寸筛分作用截留效果较差。在 pH 值大于 3.82 时,虽然膜

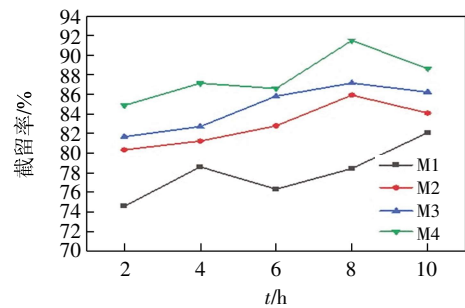
表面带负电,对金属阳离子有一定的静电吸引,可通过道南效应进行截留,但此时膜负电性较弱,对金属阳离子作用不强,无法有效的脱除金属阳离子。因此,PEFT 纳滤膜对于金属盐溶液的脱除效果不是很好。

### 2.13 PEFT 纳滤膜的长期稳定性测试分析

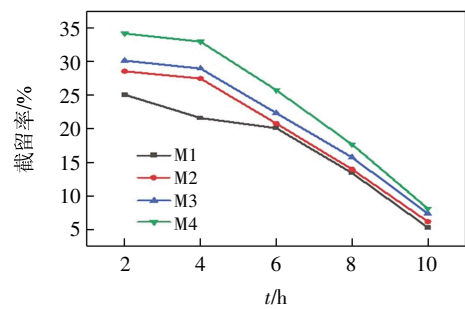
图 14 展示了 PEFT 纳滤膜对甲基蓝、酸性品红、 $MgSO_4$  溶液的长期稳定性截留性能。



(a) 甲基蓝染料



(b) 酸性品红染料



(c)  $MgSO_4$  溶液

图 14 PEFT 纳滤膜对染料及金属盐溶液截留稳定性分析

Fig.14 Analysis of retention stability of PEFT nanofiltration membranes for dye and metal salt solution

膜稳定性测试影响着分离膜的使用寿命。由图 14 (a)可见,M3 和 M4 膜的截留效果稳定,截留率可以达到 94.16%~99.12%。M1 和 M2 膜随着使用时间的增长截留率呈现出增加后减小的趋势,是由于在刚开始时染料分子进行水合作用,染料粒子水合半径较大,并且水合后的染料粒子堆积在膜孔通道处,造成了搭桥效应<sup>[31]</sup>,致使通道尺寸减小,膜截留率增大。而后随着时间的增加,表面膜受到的压力增加,膜中通道结构发

生变形,膜截留率开始下降。由图 14(b)可见,由于酸性品红染料分子量相较于甲基蓝染料分子质量更小,分子尺寸也更小,所以截留难度相较于甲基蓝染料更为困难,相对于甲基蓝染料的截留率有所下降。即使如此,M3 和 M4 膜的截留率依然可以达到 81.68%~91.5%。由图 14(c)可见,随着使用时间的增长,PEFT 膜对金属离子的脱除性能相应减小。这是由于金属盐溶液中的金属离子较小,且所制备的 PEFT 纳滤膜存在缺陷,当长时间在高压环境下截留金属盐离子,使得膜结构遭到破坏,缺陷位点增多,截留能力下降。因此,对  $MgSO_4$  的截留率最大仍然不会超过 35%。

综合以上分析结果可知,PEFT 纳滤膜对于染料离子的分离性能突出,且具有良好的稳定性。

### 3 结 论

本文通过熔融缩聚法成功制备出具有可降解性能的新型 PEFT 聚酯,将得到的聚酯通过 NIPS 法进一步制备了不同铸膜液浓度下的 PEFT 纳滤膜。研究结果证明:

(1) PEFT 共聚酯材料被成功合成,且是一种半结晶性聚合物,无明显熔点。

(2) 随着铸膜液浓度的增加,制得的纳滤膜的拉伸强度增大,断裂伸长率减小,且 PEFT 纳滤膜表面带有电负性是一种荷电膜。

(3) PEFT 纳滤膜上下表面都随着铸膜液浓度的增加而越发致密,断面指状孔结构也相应减少。

(4) PEFT 纳滤膜对染料及金属盐可以进行选择性分离,且对染料离子的分离性能较佳,最高截留率可达 99%,亦可长期使用。

(5) PEFT 纳滤膜紫外光照射后分子内部结构被破坏发生降解,有利于聚酯材料在自然界的降解,有利于环境的保护。

#### 参考文献:

- [1] SINGH R, KRISHNA B B, KUMAR J, et al. Opportunities for utilization of non-conventional energy sources for biomass pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 199: 398-407.
- [2] KOBAYASHI H, FUKUOKA A. Development of solid catalyst-solid substrate reactions for efficient utilization of biomass[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2018, 91(1): 29-43.
- [3] VÁVROVÁ K, KNÁPEK J, WEGER J. Short-term boosting of biomass energy sources: Determination of biomass potential for prevention of regional crisis situations[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67: 426-436.
- [4] SAJID M, ZHAO X B, LIU D H. Production of 2,5-furan-dicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): Recent progress focusing on the chemical-catalytic routes[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(24): 5427-5453.
- [5] 苏坤梅,王青花,李振环. 纳米金属氧化物催化氧化 5-羟甲基糠醛[J]. *天津工业大学学报*, 2017, 36(5): 58-63.  
SU K M, WANG Q H, LI Z H. Oxidation of 5-hydroxy-methylfurfural catalyzed by nano metal oxide[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2017, 36(5): 58-63 (in Chinese).
- [6] 卢虹竹,白继峰,闫飞,等. 磁性  $MnO_2-Fe_3O_4$  复合氧化物催化 5-羟甲基糠醛氧化合成 2,5-呋喃二甲酸研究[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(3): 311-320.  
LU H Z, BAI J F, YAN F, et al. Oxidation of 5-hydroxyl-methylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid catalyzed by magnetic  $MnO_2-Fe_3O_4$  composite oxides[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(3): 311-320 (in Chinese).
- [7] MATOS M, F SOUSA A, H C S SILVA N, et al. Furanoate-based nanocomposites: A case study using poly(butylene 2,5-furanoate) and poly(butylene 2,5-furanoate)-co-(butylene diglycolate) and bacterial cellulose[J]. *Polymers*, 2018, 10(8): 810.
- [8] JIANG Y, WOORTMAN A J J, VAN EKENSTEIN G O R A, et al. A biocatalytic approach towards sustainable furanic-aliphatic polyesters[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(29): 5198-5211.
- [9] LEVCHIK S V, WEIL E D. Flame retardancy of thermoplastic polyesters: A review of the recent literature[J]. *Polymer International*, 2005, 54(1): 11-35.
- [10] MUÑOZ-GUERRA S, LAVILLA C, JAPU C, et al. Renewable terephthalate polyesters from carbohydrate-based bicyclic monomers[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(4): 1716-1739.
- [11] SOUSA A F, PATRĂ-CIO R, TERZOPOULOU Z, et al. Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(22): 8795-8820.
- [12] KINT D, MUÑOZ-GUERRA S. A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate)[J]. *Polymer International*, 1999, 48(5): 346-352.
- [13] FEI X, WANG J G, ZHU J, et al. Biobased poly(ethylene 2,5-furanoate): No longer an alternative, but an irreplaceable polyester in the polymer industry[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(23): 8471-8485.
- [14] JOSHI A S, ALIPOURASIABI N, KIM Y W, et al. Role of enhanced solubility in esterification of 2,5-furandicarboxylic acid with ethylene glycol at reduced temperatures: Energy efficient synthesis of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2018, 3(4): 447-453.
- [15] PAPAGEORGIOU G Z, TSANAKTSIS V, BIKIARIS D N. Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using mo-

- nomers derived from renewable resources: Thermal behavior comparison with PET and PEN[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(17): 7946–7958.
- [16] DAI J, SUN X, GAO C, et al. Advances on effects of blending modification on organic separation membranes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(SI): 159–165.
- [17] 孟广耀, 陈初升, 刘卫, 等. 陶瓷膜分离技术发展 30 年回顾与展望[J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(3): 86–95.  
MENG G Y, CHEN C S, LIU W, et al. Ceramic membrane technology: 30 years retrospect and prospect[J]. *Membrane Science and Technology*, 2011, 31(3): 86–95(in Chinese).
- [18] 焦阳, 李之行, 张瑛洁, 等. 可生物降解分离膜材料及其应用研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(2): 949–958.  
JIAO Y, LI Z X, ZHANG Y J, et al. Research progress on biodegradable membrane materials and their applications[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(2): 949–958 (in Chinese).
- [19] MORIYA A, MARUYAMA T, OHMUKAI Y, et al. Preparation of poly(lactic acid) hollow fiber membranes via phase separation methods[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 342(1/2): 307–312.
- [20] PORNEA A M, PUGUAN J M C, DEONIKAR V G, et al. Robust Janus nanocomposite membrane with opposing surface wettability for selective oil–water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116297.
- [21] 张婉迎. 生物基聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯及其共聚酯的合成及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2019.  
ZHANG W Y. Bio-based poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) and its copolyester synthesis and performance studies[D]. Shanghai: Donghua University, 2019 (in Chinese).
- [22] COCCA M, ANDROSCH R, RIGHETTI M C, et al. Conformationally disordered crystals and their influence on material properties: The cases of isotactic polypropylene, isotactic poly(1-butene), and poly(1-lactic acid)[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1078: 114–132.
- [23] QI L Y, ZHU Q J, CAO D, et al. Preparation and properties of stereo complex of poly(lactic acid) and its amphiphilic copolymers containing glucose groups[J]. *Polymers*, 2020, 12(4): 760–777.
- [24] 刁乐晨. 2,5-呋喃二甲酸基生物聚酯的合成及其性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.  
DIAO L C. Synthesis and properties of 2,5-Furan dicarboxylic acid-based bio-polyester[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2016 (in Chinese).
- [25] GUO X F, REN C, ZHANG Y Y, et al. Stability of zein-based films and their mechanism of change during storage at different temperatures and relative humidity[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2020, 44(9): 21–31.
- [26] 李立博. 生物基呋喃聚酯纳米纤维的制备及其应用[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.  
LI L B. Preparation and application of bio-based furan polyester nanofibers[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2018(in Chinese).
- [27] 杨雪晴. 呋喃二甲酸基生物物质聚酰胺的合成及应用研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.  
YANG X Q. Study on synthesis and application of furan dicarboxylate-based biomass polyamide[D]. Tianjin: Tiangong University, 2021 (in Chinese).
- [28] KANAGARAJ P, NAGENDRAN A, RANA D, et al. Performances of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) ultrafiltration membranes modified with poly(vinyl pyrrolidone)[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(11): 2482–2492.
- [29] CHANG F F, LIU W J. Arsenate removal using a combination treatment of precipitation and nanofiltration[J]. *Water Science & Technology*, 2012, 65(2): 296–302.
- [30] NAVARRO-LISBOA R, HERRERA C, ZÚÑIGA R N, et al. Quinoa proteins (*Chenopodium quinoa* Willd.) fractionated by ultrafiltration using ceramic membranes: The role of pH on physicochemical and conformational properties[J]. *Food and Bioprocesses Processing*, 2017, 102: 20–30.
- [31] KARMAKAR S, ROY D, JANIAC C, et al. Insights into multi-component adsorption of reactive dyes on MIL-101-Cr metal organic framework: Experimental and modeling approach[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 259–275.

#### 本文引文格式:

苏坤梅,赵冬生,李振环,等. PEFT 聚酯的制备及 PEFT 纳滤膜的截留性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(1): 1–9.

SU K M, ZHAO D S, LI Z H, et al. Preparation of PEFT polyester and retention performance of PEFT nanofiltration membrane[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(2): 1–9(in Chinese).