

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.05.003

两性离子中间层调控的纳滤膜制备及其脱盐性能

王晓磊^{1,2,3}, 余姜涛², 王齐², 孔志云^{1,2,3}, 魏俊富^{1,3}

(1. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387; 3. 沧州市天津工业大学研究院, 河北 沧州 061000)

摘要: 为了打破纳滤膜的渗透性-选择性上限, 制备兼具高渗透通量和高截留性能的薄层复合纳滤膜, 首先在水解聚丙烯腈(HPAN)基膜表面沉积聚多巴胺/聚甲基丙烯酸乙基磺基甜菜碱(PDA/PSBMA)中间层, 然后利用哌嗪(PIP)和均苯三甲酰氯(TMC)进行界面聚合, 制备聚酰胺(PA)层; 对膜的化学结构、形貌和表面特性进行表征, 研究纳滤膜的性能。结果表明: 中间层亲水且带负电, 对膜孔未造成严重堵塞, 优化了界面聚合反应界面; 聚酰胺层的厚度仅为 65 nm 左右, 聚酰胺层内部及其与支撑层之间存在大量通道, 使纳滤膜纯水渗透性高达 21.82 L/(m²·h·bar) (1 bar = 100 kPa); 纳滤膜对盐的截留顺序为 Na₂SO₄(98.87%) > MgSO₄(96.92%) > MgCl₂(50.14%) > NaCl(30.60%), Na₂SO₄ 截留率基本不受操作压力和盐浓度的影响, NaCl 和 Na₂SO₄ 的分离因子为 61.42; 此外, 纳滤膜具有良好的抗污染性和长期稳定性, 在海水淡化、饮用水净化等领域具有应用潜力。

关键词: 聚多巴胺(PDA); 聚甲基丙烯酸乙基磺基甜菜碱(PSBMA); 两性离子中间层; 纳滤膜; 脱盐

中图分类号: TS102.54; X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)05-0016-08

Preparation and desalination of nanofiltration membrane regulated by zwitterionic interlayer

WANG Xiaolei^{1,2,3}, YU Jiangtao², WANG Qi², KONG Zhiyun^{1,2,3}, WEI Junfu^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. Cangzhou Institute of Tiangong University, Cangzhou 061000, Hebei Province, China)

Abstract: In order to overcome the upper bound of permeability-selectivity of nanofiltration (NF) membrane and prepare thin-film composite NF membranes with high permeability and high rejection, a polydopamine/poly(sulfobetaine methacrylate) (PDA/PSBMA) interlayer was deposited on the surface of hydrolyzed polyacrylonitrile (HPAN) substrate. Then polyamide (PA) layer was prepared by interfacial polymerization (IP) of piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC). The chemical structure, morphology and surface properties of membranes were characterized. The performance of NF membrane was discussed. The results indicated that the interlayer was hydrophilic and negatively charged, and did not cause serious blockage of the membrane pores, which led to the optimization of the reaction interface for IP process. The thickness of the PA layer was only about 65 nm, and a large number of channels were inside and underneath the PA layer, thus the pure water permeance of NF membrane was as high as 21.82 L/(m²·h·bar) (1 bar=100 kPa). The salt rejections of the resulted NF membrane followed an order of Na₂SO₄ (98.87%) > MgSO₄ (96.92%) > MgCl₂ (50.14%) > NaCl (30.60%), and the Na₂SO₄ rejection was basically not affected by the operating pressure and the salt concentration. Meanwhile, the separation factor of NaCl/Na₂SO₄ was 61.42. In addition, the NF membrane showed excellent antifouling property and long-term stability, which had potential for practical applications such as sea water desalination and drinking water treatment.

Key words: polydopamine(PDA); poly(sulfobetaine methacrylate)(PSBMA); zwitterionic interlayer; nanofiltration membrane; desalination

收稿日期: 2023-02-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070142); 天津工业大学市级大学生创新创业训练计划资助项目(202210058105)

通信作者: 王晓磊(1984-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为纳滤膜。E-mail: wangxiaolei0623@126.com

随着水资源需求量的不断增加,开发水资源刻不容缓。近年来,众多研究者将目光聚集在海水淡化方面。纳滤膜可利用孔径筛分和 Donnan 效应有效截留二价及以上的离子,允许一价离子透过,从而实现离子的选择性分离。此外,纳滤技术具有能耗低、效率高、无二次污染等优点,因此倍受关注。

纳滤膜的制备方法包括界面聚合法、涂覆法、层层自组装法、表面接枝法等。其中界面聚合法最为常用,但存在着通量较低的问题,原因在于聚酰胺层的厚度一般在 100 nm 左右^[1],水传输阻力大。众多的研究者对传统的纳滤膜进行改进处理,常见的方法主要包括将 ZIF-8、UiO-66-NH₂ 等纳米颗粒添加到铸膜液中对基膜进行改性^[2]、在水相或有机相中添加亲水性物质^[3]、选择新的水相或者有机相单体^[4]、在基膜表面通过表面涂覆或共沉积等方式构建中间层优化水分子传输通道^[5]等。

多巴胺(DA)中含有酚羟基和氨基等官能团,可通过共价或者非共价作用黏附在各种材料表面。一般情况下,DA 首先被氧化成多巴胺醌,然后通过单电子交换过程形成半醌自由基,最后通过自由基偶联进一步聚合形成聚多巴胺(PDA)^[6]。甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱(SBMA)属于两性离子中的一种,同时具有阳离子季胺基(N⁺)和阴离子磺基(SO₃⁻),可与 8 个水分子紧密结合形成水化层。SBMA 不能自聚合,但可通过典型的自由基反应进行聚合,因此本文利用 DA 氧化产生的自由基实现 DA 和 SBMA 聚合,得到聚多巴胺/聚甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱(PDA/PSBMA)。PDA 可以增强分离层和基膜之间的粘合力,提高膜的稳定性;PSBMA 的强亲水性可优化界面聚合反应界面,增强对哌嗪的吸附。文中首先将聚丙烯腈(PAN)超滤膜进行水解,然后沉积 PDA/PSBMA 中间层,最后利用哌嗪(PIP)和均苯三甲酰氯(TMC)进行界面聚合,制备复合纳滤膜,并对其脱盐性能、抗污染性和长期稳定性进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:聚丙烯腈(PAN, $M_w=80$ ku),分析纯,杜邦有限公司;聚乙二醇 1000(PEG 1000),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸多巴胺、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)、过硫酸铵(APS)、哌嗪、均苯三甲酰氯、正己烷、硫酸钠(Na₂SO₄)、硫酸镁(MgSO₄)、氯化镁(MgCl₂)、牛

血清白蛋白(BSA),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;氯化钠(NaCl),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱(98%),上海源叶生化科技有限公司;盐酸(HCl),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

仪器:Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 有限公司;DSA25 型全自动接触角测量仪,德国 KRUSS 仪器公司;SurPass-3 型固体表面 Zeta 电位仪,奥地利 Anton Paar 公司;MIRA LMS 型场发射扫描电子显微镜,捷克 TESCAN 公司。

1.2 复合纳滤膜的制备

1.2.1 基膜的制备

通过相转化法制备 PAN 超滤膜,具体步骤如下:将 PAN 粉末于烘箱(60 °C, 12 h)中烘干;取 1.6 g PEG 1000 溶于 68.8 g DMF 中,待溶解完全再加入 9.6 g PAN 粉末溶解,60 °C 加热搅拌 4 h,静置脱泡 24 h 得到均匀的铸膜液;将铸膜液倾倒在干净的玻璃板上,利用 250 μm 的刮刀均匀地涂覆在玻璃板上,迅速放入去离子水中进行相转化;待膜与玻璃板分离,得到 PAN 超滤膜。PAN 膜储存在去离子水中,使用前多次更换去离子水使相转化完全。

将 PAN 膜在 55 °C 的 NaOH 溶液(1 mol/L)中水解 1.5 h,得到水解聚丙烯腈(HPAN)膜,将 HPAN 膜放入去离子水中浸泡,多次更换去离子水,直至去离子水约为中性。

1.2.2 中间层的制备

配制 Tris 溶液(50 mmol/L),利用 HCl 溶液(0.1 mol/L)调至 pH=8.5,得到 Tris 缓冲溶液。将 DA 溶于缓冲溶液(2 g/L,温度为 50 °C),然后加入 APS(1.5 g/L)和 SBMA(20 g/L)溶解,得到 PDA/PSBMA 沉积液。PDA/PSBMA 形成的反应机理如图 1 所示^[6]。

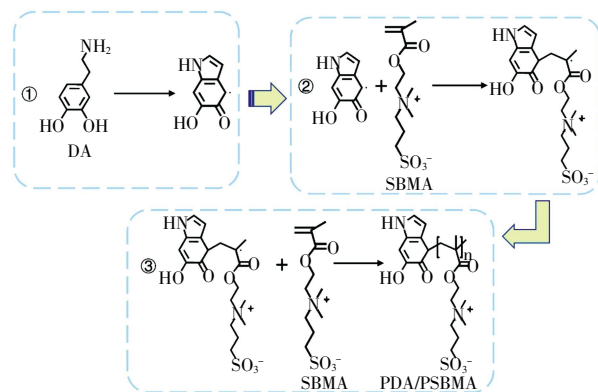


图1 PDA/PSBMA 形成的反应机理

Fig.1 Reaction mechanism of PDA/PSBMA formation

将 HPAN 膜浸泡在上述溶液中振荡沉积 1.5 h, 取出后使用去离子水浸泡和超声清洗, 以去除膜表面结合不牢固的聚合物。涂覆 PDA/PSBMA 中间层的 HPAN 膜命名为 HPAN-PDA/PSBMA 膜。

1.2.3 聚酰胺层的制备

将 HPAN-PDA/PSBMA 膜固定于实验室自制的聚四氟乙烯框架中晾干, 将 0.15% 的 PIP 倾倒在膜表面单侧, 浸泡 3 min 后倒出。将膜在空气中晾晒 20 min 左右, 以去除膜表面流动的水相。取 0.2% 的 TMC/正己烷溶液浸泡膜表面, 与 PIP 反应 1 min 后倒出, 生成聚酰胺层。最后将膜放入 60 °C 烘箱中热处理 20 min 以促进交联, 得到复合纳滤膜, 命名为 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜, 具体制备过程及反应机理如图 2 所示。

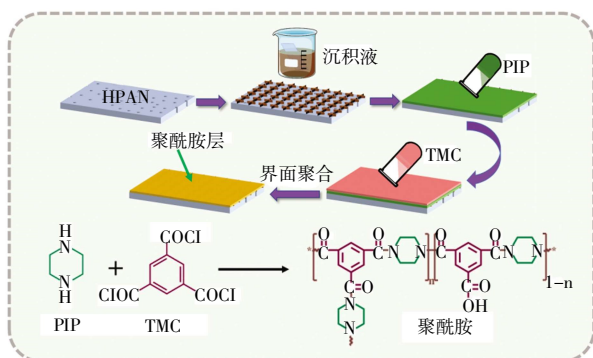


图 2 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的制备过程和反应机理
Fig.2 Preparation process and reaction mechanism of HPAN-PDA/PSBMA-PA membrane

1.3 复合纳滤膜的表征

膜表面的官能团通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 进行分析; 膜表面的亲水性通过全自动接触角测量仪测量水接触角进行表征。膜表面的电荷性质通过固体表面 Zeta 电位仪测量 pH=7 时的 Zeta 电位进行表征; 采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察膜表面和断面的形貌。

1.4 膜的过滤性能测试

使用微型膜分离装置进行错流过滤来评估膜的过滤性能, 膜池的有效面积为 7.065 cm²。所有膜在测试前均使用纯水在测试压力下预压 30 min, 使膜的性能达到稳定。在无特殊说明的情况下测试压力为 5 bar (1 bar=100 kPa)。

根据式(1)、式(2)分别计算膜的通量和渗透性:

$$J = \frac{V}{V \times T} \quad (1)$$

$$P = \frac{J}{\Delta P} \quad (2)$$

式中: J 为通量 (L/(m²·h)); V 为过滤液体积 (L); A 为

膜的有效过滤面积 (m²); T 为过滤时间 (h); P 为渗透性 (L/(m²·h·bar)); ΔP 为操作压力 (bar)。

根据式(3)计算膜的截留率:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R 为截留率 (%); C_f 和 C_p 分别为进料液和渗透液的电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$), 通过电导率仪测量。

根据式(4)计算膜的分离因子:

$$\alpha = \frac{1 - R_A}{1 - R_B} \quad (4)$$

式中: α 为分离因子; R_A 为 A 截留率; R_B 为 B 截留率。

1.5 膜的抗污染性测试

将牛血清白蛋白作为典型污染物, 用来测试纳滤膜的抗污染性。首先, 纳滤膜过滤去离子水 2 h 获得初始通量 J_{w0} , 然后过滤 0.1 g/L BSA 溶液 2.5 h, 接下来再过滤去离子水过滤 2 h。过滤 2 h 去离子水和 2.5 h BSA 溶液为 1 个循环, 总共进行 2.5 个循环, 测试压力为 5 bar。根据式(5)计算纳滤膜的通量恢复率:

$$\text{FRR}_i = \frac{J_{wi}}{J_{w0}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: FRR_i 为通量恢复率; J_{wi} 为第 i 次去离子水清洗后的最终通量; J_{w0} 为膜的初始水通量。

1.6 膜的长期稳定性测试

纳滤膜在 5 bar 的压力下连续过滤 1 g/L Na₂SO₄ 溶液 72 h, 测试其长期稳定性。膜的渗透性和截留率分别根据式(2)和式(3)进行计算。

2 结果与讨论

2.1 膜的表征

2.1.1 红外光谱图分析

PAN、HPAN、HPAN-PDA/PSBMA 和 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 可见, PAN 膜在 2 245 cm⁻¹ 处出现 C≡N 的伸缩振动峰。相比之下, HPAN 膜在 3 343、1 665、1 565 和 1 410 cm⁻¹ 处出现新峰, 分别为 O—H、C=O、N—H 和 C—O 的伸缩振动峰^[7]。在 HPAN 膜表面沉积 PDA/PSBMA 中间层后, 3 352 cm⁻¹ 处的峰为 PDA/PSBMA 中 N—H 和 O—H 的伸缩振动峰^[8], 1 620 cm⁻¹ 处出现的新峰属于 DA 苯环中的 C=C 伸缩振动峰^[9]。除此之外, 1 729 cm⁻¹ 和 1 042 cm⁻¹ 处分别出现 SBMA 的 O—C=O 和 S=O 伸缩振动峰^[10]。以上峰的变化证明了 PDA/PSBMA 中间层在基膜表面成功构建。HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜在 3 400 cm⁻¹ 处的峰来自于酰胺中的 N—H 伸缩振动^[11];

1 620 cm^{-1} 处的峰显著增强是由于酰胺中 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 和苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动^[11-12], 两者位置相近, 发生了重合; 在 1 420 cm^{-1} 处增强的峰则来自于酰胺中 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动^[12]。这些峰的变化说明聚酰胺层被成功制备。

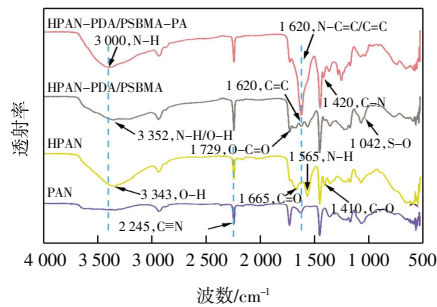


图 3 膜的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of membranes

2.1.2 FE-SEM 分析

为了研究中间层的作用, 观察了 HPAN、HPAN-PDA/PSBMA 和 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的表面和断面形貌, 如图 4 所示。

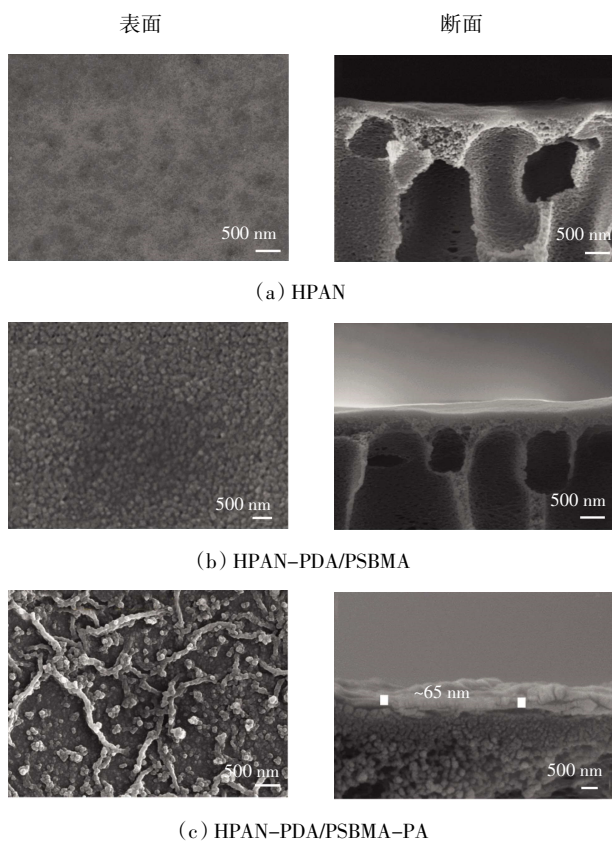


图 4 HPAN、HPAN-PDA/PSBMA 和 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的表面和断面形貌

Fig.4 Surface and cross-sectional morphologies of HPAN, HPAN-PDA/PSBMA and HPAN-PDA/PSBMA-PA membranes

由图 4(a)可见, HPAN 膜表面平整光滑, 孔隙分布均匀, 且存在大量指状孔。由图 4(b)可见, 沉积中间层后, 膜表面的孔隙变小, 出现了分布均匀的小颗粒, 这直接证明了 PDA/PSBMA 的成功沉积。比较 HPAN 膜和 HPAN-PDA/PSBMA 的断面形貌, 发现 PDA/PSBMA 中间层较薄, 与基膜之间结合紧密, 无明显界限, 这有助于提高复合膜的稳定性。进一步界面聚合后, HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜表面的聚酰胺层呈现“脊-谷”结构和“结节”结构相结合的形貌(图 4(c)), 厚度约为 65 nm, 且在聚酰胺层内部以及聚酰胺层与支撑层之间存在许多缝隙, 较薄的聚酰胺层减小了水分子的传输阻力, 缝隙的存在增加了水分子的传输通道, 这都有利于纳滤膜的渗透性提高。

2.1.3 水接触角分析

PAN、HPAN、HPAN-PDA/PSBMA 和 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜表面的水接触角如图 5 所示。由图 5 可知, PAN 和 HPAN 膜的水接触角分别为 56.5° 和 48.7°, HPAN 膜的亲水性有所提高, 主要原因是脲基水解产生大量亲水性的羧基^[7]。在沉积中间层后, HPAN-PDA/PSBMA 膜表面的水接触角大幅度降低, 稳定在 26.6°, 这是由于 DA 中有亲水的羟基和氨基官能团, SBMA 的阴阳离子基团则可以与水分子高度结合形成水化层^[13]。HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的水接触角为 32.1°, 亲水性的表面有利于提高纳滤膜的渗透性和抗污染性。

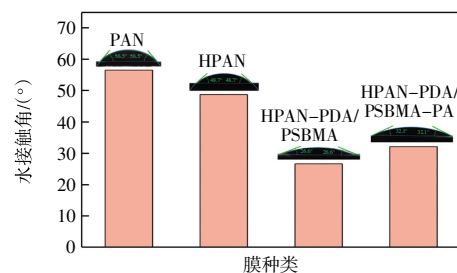


图 5 膜的表面水接触角

Fig.5 Water contact angles of membranes

2.1.4 Zeta 电位分析

PAN、HPAN、HPAN-PDA/PSBMA 和 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜表面的 Zeta 电位如图 6 所示。由图 6 可见: PAN 膜的 Zeta 电位为 -15.24 mV; HPAN 膜的 Zeta 电位为 -21.83 mV, 电负性增强, 这是由于水解产生的羧基带负电^[14]; HPAN-PDA/PSBMA 膜的 Zeta 电位降低至 -25.64 mV, 原因在于 PDA/PSBMA 带负电^[8,15]; HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜表面 Zeta 电位为 -9.65 mV, 负电性的膜表面有利于纳滤膜利用静电排斥作用截

留阴离子。

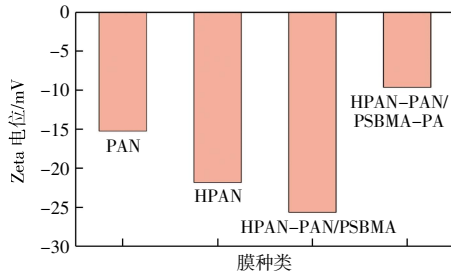


图 6 膜的表面 Zeta 电位

Fig.6 Zeta potentials of membranes

2.2 膜的过滤性能

2.2.1 基膜的过滤性能

膜的纯水渗透性如图 7 所示。由图 7 可知,在 1 bar 压力下过滤纯水 5 h 后,PAN、HPAN 和 HPAN-PDA/PSBMA 膜的渗透性分别稳定在 452.94、552.02、537.86 L/(m²·h·bar)。HPAN 膜的渗透性相对于 PAN 膜有所提高,原因在于 PAN 膜水解后,C—N 键断裂导致基膜的结构变化,膜的孔径增加,同时亲水性提高^[7,14]。沉积 PDA/PSBMA 中间层后,HPAN-PDA/PSBMA 膜的渗透性相对于 HPAN 膜仅有小幅度降低,这是因为 PDA/PSBMA 亲水性较强且未对膜孔造成严重堵塞。

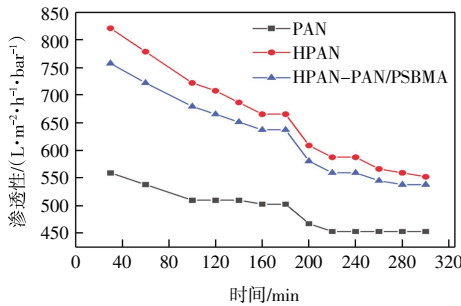


图 7 膜的纯水渗透性

Fig.7 Pure water permeability of membranes

2.2.2 纳滤膜的过滤性能

分别以 1 g/L 的 Na₂SO₄、MgSO₄、MgCl₂ 和 NaCl 作为进料液,评估 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的过滤性能,如图 8 所示。由图 8 可见,纳滤膜对无机盐的截留率依次为:Na₂SO₄ (98.87%)>MgSO₄ (96.92%)>MgCl₂ (50.14%)>NaCl (30.60%)。纳滤膜对 Na₂SO₄ 和 MgSO₄ 的截留率远大于 MgCl₂ 和 NaCl,原因在于其表面带负电,对 SO₄²⁻ 的静电排斥大于 Cl⁻。由于纳滤膜对 Mg²⁺ 的静电吸引强于 Na⁺,膜表面负电荷会产生静电屏蔽,所以纳滤膜的 Na₂SO₄ 截留率大于 MgSO₄。除此之外,无机盐的截留率还受空间位阻效应的影响,由于

Mg²⁺ 的斯托克斯半径(0.347 nm)大于 Na⁺(0.184 nm),纳滤膜对 MgCl₂ 的截留率大于 NaCl。HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜对 Na₂SO₄、MgSO₄、MgCl₂ 和 NaCl 的渗透性分别为 15.63、16.99、17.66 和 19.02 L/(m²·h·bar),与截留率排序相反,这是由于无机盐的渗透压不同。

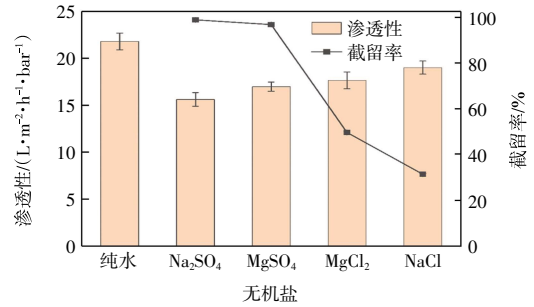


图 8 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的渗透性和过滤性能

Fig.8 Permeability and filtration performance of HPAN-PDA/PSBMA-PA membrane

HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的纯水渗透性高达 21.82 L/(m²·h·bar),Na₂SO₄ 截留率为 98.87%,α(NaCl/Na₂SO₄)为 61.42,与其他研究中的纳滤膜相比^[16-29],具有较强的竞争力,如图 9 所示。

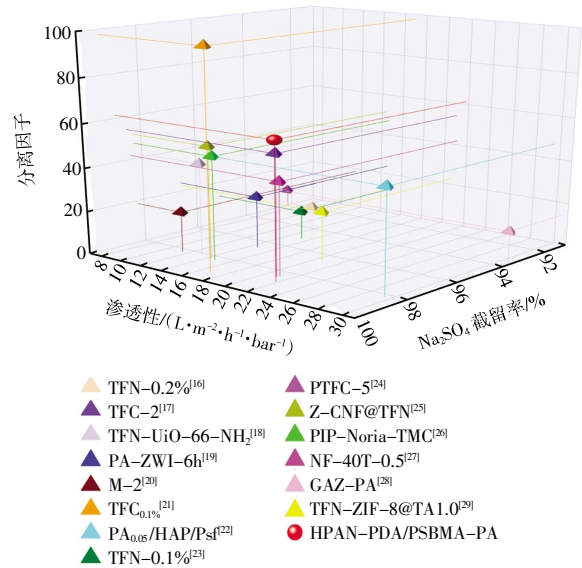


图 9 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜与其他纳滤膜关于渗透性、Na₂SO₄ 截留率和 NaCl/Na₂SO₄ 分离因子的比较

Fig.9 Comparison of HPAN-PDA/PSBMA-PA membrane with other nanofiltration membranes for permeability, Na₂SO₄ rejection and NaCl/Na₂SO₄ separation factor

2.2.3 操作条件对纳滤膜过滤性能的影响

以 1 g/L 的 Na₂SO₄ 溶液为进料液,探究操作压力对 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜过滤性能的影响,如图 10 所示。由图 10 可见,在 1~6 bar 的压力范围内,HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的通量随操作压力的增加几乎呈线

性增加,当压力为 6 bar 时,通量达到 $93.42 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。 Na_2SO_4 截留率随压力增加稍有增加,这是因为水通量增加的同时盐通量保持不变。这种现象说明 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜对高压具有较强的耐受性。

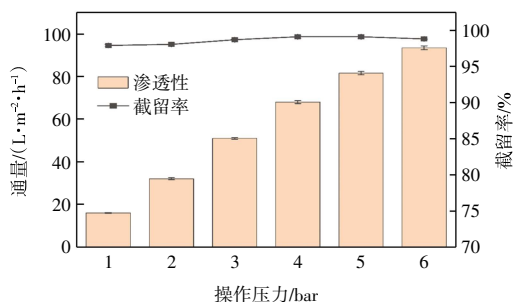


图 10 操作压力对膜过滤性能的影响

Fig.10 Effect of operating pressure on filtration performance of membrane

Na_2SO_4 浓度对 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜过滤性能的影响如图 11 所示。由图 11 可见,随着 Na_2SO_4 浓度增加,膜的渗透性从 $17.15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 下降至 $12.23 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,主要是因为 Na_2SO_4 浓度增加会导致渗透压增加,有效驱动力降低。但是膜对 Na_2SO_4 的截留率几乎不变。

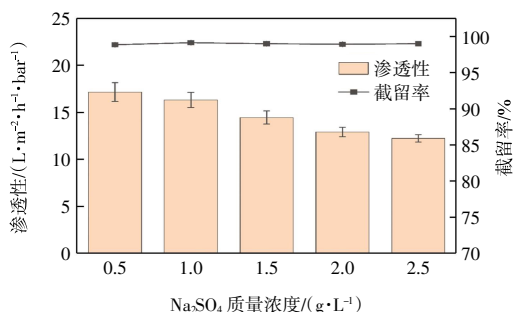


图 11 Na_2SO_4 浓度对膜过滤性能的影响

Fig.11 Effect of Na_2SO_4 concentration on filtration performance of membrane

2.3 膜的抗污染性

HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的抗污染性如图 12 所示。

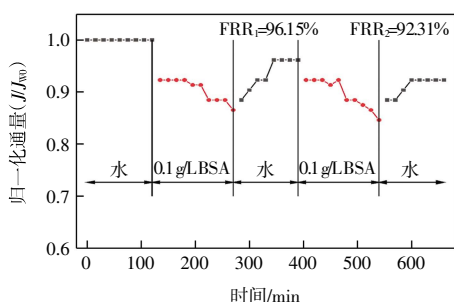


图 12 膜的抗污染性

Fig.12 Antifouling property of membrane

由图 12 可见,经过 2 次污染后,纳滤膜具有高的通量恢复率, FRR_1 和 FRR_2 分别为 96.15% 和 92.31%, 这说明 HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜具有良好的抗污染性, 主要原因为纳滤膜具有亲水且荷负电性的表面, 污染物不易在膜表面沉积。

2.4 膜的长期稳定性

HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的长期稳定性测试结果如图 13 所示。由图 13 可见,随着过滤时间的延长,纳滤膜的渗透性略微下降,当过滤时间为 72 h 时,渗透性为 $14.68 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, 而 Na_2SO_4 截留率基本保持在 97.80%~99.00% 的范围内,表现出优良的长期稳定性。

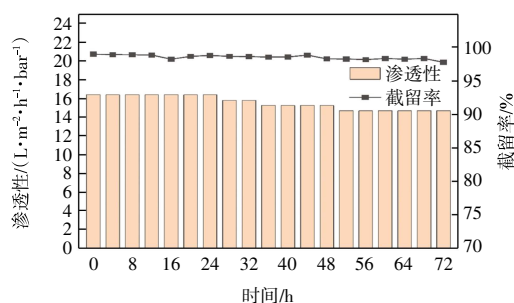


图 13 膜的长期稳定性

Fig.13 Long-term stability of membrane

3 结论

本文在 HPAN 基膜表面沉积 PDA/PSBMA 中间层, 然后利用 PIP 和 TMC 进行界面聚合制备聚酰胺层, 得到了兼具高渗透通量和高截留率的复合纳滤膜。

(1) 亲水且带负电荷的 PDA/PSBMA 中间层优化了界面聚合反应界面, 最终形成了厚度约 65 nm 的聚酰胺层, 聚酰胺层内部及其与支撑层之间存在大量水通道。

(2) HPAN-PDA/PSBMA-PA 膜的纯水渗透性为 $21.82 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, 对 4 种盐的截留排序依次为: Na_2SO_4 (98.87%) > MgSO_4 (96.92%) > MgCl_2 (50.14%) > NaCl (30.60%), $\alpha(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 61.42, 有望用于海水淡化。

(3) 纳滤膜的通量随着压力的增加呈线性增加, 对 Na_2SO_4 的截留率稍有增加, 具有较强的耐压性; 随着 Na_2SO_4 浓度的增加, 膜渗透性逐渐下降, 截留率基本不变, 说明纳滤膜具有处理较高浓度盐溶液的能力。

(4) 纳滤膜第 1 次和第 2 次 BSA 污染后的通量恢复率分别为 96.15% 和 92.31%, 具有良好的抗污染性。此外, 在 72 h 的连续过滤中, 渗透性略微下降, 对 Na_2SO_4 的截留率基本不变, 具有长期稳定性。

参考文献:

- [1] HU R R, ZHANG R J, HE Y J, et al. Graphene oxide-in-polymer nanofiltration membranes with enhanced permeability by interfacial polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 813-819.
- [2] YUAN B B, WANG N, ZHAO S H, et al. Polyamide nanofiltration membrane fine-tuned via mixed matrix ultrafiltration support to maximize the sieving selectivity of $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ and $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ [J]. *Desalination*, 2022, 538: 115929.
- [3] WU X N, YANG L, MENG F B, et al. ZIF-8-incorporated thin-film nanocomposite (TFN) nanofiltration membranes: Importance of particle deposition methods on structure and performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 632: 119356.
- [4] ZHANG S Y, ZHANG R N, LI R L, et al. Guanidyl-incorporated nanofiltration membranes toward superior $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ selectivity under weakly alkaline environment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 663: 121063.
- [5] YANG Z, WANG F, GUO H, et al. Mechanistic insights into the role of polydopamine interlayer toward improved separation performance of polyamide nanofiltration membranes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54 (18): 11611-11621.
- [6] ZHANG C, MA M Q, CHEN T T, et al. Dopamine-triggered one-step polymerization and codeposition of acrylate monomers for functional coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 34356-34366.
- [7] AUSTRIA H F M, LECAROS R L G, HUNG W S, et al. Investigation of salt penetration mechanism in hydrolyzed polyacrylonitrile asymmetric membranes for pervaporation desalination[J]. *Desalination*, 2019, 463: 32-39.
- [8] DE GUZMAN M R, ANDRA C K A, ANG M B M Y, et al. Increased performance and antifouling of mixed-matrix membranes of cellulose acetate with hydrophilic nanoparticles of polydopamine-sulfobetaine methacrylate for oil-water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118881.
- [9] ZHANG C, LI H N, DU Y, et al. $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -triggered polydopamine/poly(sulfobetaine methacrylate) coatings for antifouling membrane surfaces[J]. *Langmuir*, 2017, 33(5): 1210-1216.
- [10] ZHANG C, MA M Q, CHEN T T, et al. Dopamine-triggered one-step polymerization and codeposition of acrylate monomers for functional coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 34356-34366.
- [11] ZHANG T H, ZHANG H, LI P Y, et al. Highly permeable composite nanofiltration membrane via Γ -cyclodextrin modulation for multiple applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121541.
- [12] WU M Y, YUAN J Q, WU H, et al. Ultrathin nanofiltration membrane with polydopamine-covalent organic framework interlayer for enhanced permeability and structural stability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 576: 131-141.
- [13] DUONG P H H, DAUMANN K, HONG P Y, et al. Interfacial polymerization of zwitterionic building blocks for high-flux nanofiltration membranes[J]. *Langmuir*, 2019, 35(5): 1284-1293.
- [14] WANG X L, DONG S Q, QIN W, et al. Fabrication of highly permeable CS/NaAlg loose nanofiltration membrane by ionic crosslinking assisted layer-by-layer self-assembly for dye desalination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 284: 120202.
- [15] HARESCO C K S, ANG M B M Y, DOMA B T, et al. Performance enhancement of thin-film nanocomposite nanofiltration membranes via embedment of novel polydopamine-sulfobetaine methacrylate nanoparticles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119022.
- [16] WANG Z H, XIA D W, WANG B T, et al. Highly permeable polyamide nanofiltration membrane incorporated with phosphorylated nanocellulose for enhanced desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 647: 120339.
- [17] GONG G H, WANG P, ZHOU Z Y, et al. New insights into the role of an interlayer for the fabrication of highly selective and permeable thin-film composite nanofiltration membrane[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (7): 7349-7356.
- [18] ZHANG X, ZHANG Y F, WANG T C, et al. A thin film nanocomposite membrane with pre-immobilized $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ toward enhanced nanofiltration performance[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(43): 24802-24810.
- [19] GUO Y S, JI Y L, WU B, et al. High-flux zwitterionic nanofiltration membrane constructed by in-situ introduction method for monovalent salt/antibiotics separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 593: 117411.
- [20] WANG T, WANG J, ZHAO Z Z, et al. Bio-inspired fabrication of anti-fouling and stability of nanofiltration membranes with a poly(dopamine)/graphene oxide interlayer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60 (41): 14868-14883.
- [21] LAN H L, LI P F, WANG H, et al. Construction of a gelatin scaffold with water channels for preparing a high performance nanofiltration membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 264: 118391.
- [22] CHEN L L, ZHANG C X, GAO A L, et al. Nanofiltration membrane embedded with hydroxyapatite nanowires as interlayer towards enhanced separation performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 626: 127001.
- [23] WANG Z H, GUO S, ZHANG B, et al. Hydrophilic polymers

- of intrinsic microporosity as water transport nanochannels of highly permeable thin-film nanocomposite membranes used for antibiotic desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 592: 117375.
- [24] YANG S M, WANG J Q, WANG Y, et al. Interfacial polymerized polyamide nanofiltration membrane by demulsification of hexane-in-water droplets through hydrophobic PTFE membrane: Membrane performance and formation mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119227.
- [25] XIA D W, ZHANG M X, TONG C C, et al. In-situ incorporating zwitterionic nanocellulose into polyamide nanofiltration membrane towards excellent perm-selectivity and antifouling performances[J]. *Desalination*, 2022, 521: 115397.
- [26] YANG Z, LI L T, JIANG C, et al. Tailored thin film nanocomposite membrane incorporated with Noria for simultaneously overcoming the permeability-selectivity trade-off and the membrane fouling in nanofiltration process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119863.
- [27] CHEN Y H, SUN H X, ZHANG H B, et al. Fabrication of high performance nanofiltration membranes based on the interfacial polymerization regulated by the incorporation of dextran nanoparticles[J]. *Desalination*, 2021, 519: 115308.
- [28] LIU C C, ZUO X T, WU Q Y, et al. Novel highly stable guanazole-incorporated ultrathin loose nanofiltration membrane with superior permeability for water desalination and purification[J]. *Desalination*, 2021, 520: 115335.
- [29] XIA M J, ZHANG W T, XU Y C, et al. Polyamide membranes with a ZIF-8@Tannic acid core-shell nanoparticles interlayer to enhance nanofiltration performance[J]. *Desalination*, 2022, 541: 116042.

本文引文格式:

王晓磊,余姜涛,王齐,等. 两性离子中间层调控的纳滤膜制备及其脱盐性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(5): 16-23.

WANG X L, YU J T, WANG Q, et al. Preparation and desalination of nanofiltration membrane regulated by zwitterionic interlayer[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(5): 16-23 (in Chinese).

(上接第 15 页)

- [27] XIA L J, ZHANG C H, WANG A M, et al. Morphologies and properties of *Juncus effusus* fiber after alkali treatment[J]. *Cellulose*, 2020, 27(4): 1909-1920.
- [28] 刘芹,程建雯,王亚琴,等. 改性小麦秸秆粉/聚丙烯复合材料的性能研究[J]. *高分子通报*, 2021(7): 58-64.
LIU Q, CHENG J W, WANG Y Q, et al. Properties of modified wheat straw powder/polypropylene composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2021(7): 58-64 (in Chinese).
- [29] 杨君乾,张克平,陈东胜,等. 碱处理核桃壳粉/PVC 复合材料制备与性能[J]. *塑料*, 2023, 52(1): 38-43, 82.
YANG J Q, ZHANG K P, CHEN D S, et al. Preparation and properties of alkali treated walnut shell/PVC composite [J]. *Plastics*, 2023, 52(1): 38-43, 82 (in Chinese).

本文引文格式:

韩娜,陈永昌,沙乾坤,等. PET 复合纤维的制备及其隔热性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(5): 8-15, 23.

HAN N, CHEN Y C, SHA Q K, et al. Preparation and thermal insulation performance of PET composite fibers[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(5): 8-15, 23 (in Chinese).