

具有 PDA-UiO-66 中间层耐溶剂复合纳滤膜的制备及性能

李浪^{1,2}, 李新冬^{1,2*}, 李海柯^{1,2}, 李文豪^{1,2}, 黄万抚^{1,2}

(1. 江西理工大学 赣州市赣江流域水质安全保障技术创新中心, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学 赣州市流域污染模拟与控制重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 将多巴胺和 UiO-66 纳米颗粒共沉积在经 1,6-己二胺交联的聚醚酰亚胺 (PEI) 基膜上构建了纳米复合中间层 (PDA-UiO-66), 并在中间层上进行界面聚合反应制备了耐溶剂复合纳滤膜 (TFN-U)。通过 FTIR、XRD、SEM、AFM、水接触角测量仪对膜结构进行了表征和测试, 探究了 UiO-66 质量浓度对 TFN-U 膜耐溶剂性、耐污染性以及运行稳定性的影响。结果表明, PDA-UiO-66 纳米复合中间层的引入能提高 TFN-U 膜的渗透通量, 当 UiO-66 纳米颗粒质量浓度为 0.2 g/L 时, TFN-U₂ 膜水通量为 63.83 L/(m²·h), 甲醇通量为 28.50 L/(m²·h), 对刚果红水溶液和刚果红甲醇溶液的截留率为 98.2% 和 93.2%, 经无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯、正己烷及 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 浸泡 48 h 后, 其对刚果红的截留率均 >94%, 通量恢复率达到 78.1%, 在连续 24 h 过滤刚果红甲醇溶液后, 该膜的甲醇通量为 14.13 L/(m²·h), 截留率为 98.3%, 表明 TFN-U₂ 膜具有良好的耐溶剂性、耐污染性以及一定的运行稳定性。

关键词: 聚多巴胺; UiO-66; 中间层; 耐溶剂; 复合纳滤膜; 水处理技术

中图分类号: X703.1; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 02-0388-10

Preparation and properties of solvent-resistant composite nanofiltration membrane with PDA-UiO-66 interlayer

LI Lang^{1,2}, LI Xindong^{1,2*}, LI Haike^{1,2}, LI Wenhao^{1,2}, HUANG Wanfu^{1,2}

(1. Ganzhou Innovation Center for Water Quality Security Technology at Ganjiang River Basin, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Ganzhou Key Laboratory of Basin Pollution Simulation and Control, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Solvent-resistant composite nanofiltration membrane (TFN-U) was prepared via interfacial polymerization on the PDA-UiO-66 nanocomposite interlayer, which was constructed from dopamine and UiO-66 nanoparticles co-deposited on polyetherimide (PEI) base membrane crosslinked by 1,6-hexamethylenediamine. The TFN-U membrane obtained was then characterized and analyzed by FTIR, XRD, SEM, AFM and water contact angle measuring instrument, followed by exploration on the effects of UiO-66 mass concentration on its solvent resistance, pollution resistance and operation stability. The results showed that introduction of PDA-UiO-66 nanocomposite interlayer could improve the permeation flux of TFN-U membrane. When the mass concentration of UiO-66 nanoparticles was 0.2 g/L, the pure water flux and methanol flux of TFN-U₂ membrane were 63.83 and 28.50 L/(m²·h), and the rejection rates of congo red aqueous solution and congo red methanol solution could still maintain at 98.2% and 93.2%, respectively. After soaking in anhydrous ethanol, acetone, ethyl acetate, *n*-hexane and *N,N*-dimethylformamide (DMF) for 48 h, the rejection rate of congo red remained above 94%, and the flux recovery rate reached 78.1%. After continuously filtering congo red methanol solution for 24 h, the methanol flux of the membrane was 14.13 L/(m²·h) and the rejection rate was 98.3%, indicating that TFN-U membrane had good solvent resistance, pollution resistance

收稿日期: 2022-06-19; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220566

基金项目: 国家自然科学基金 (41662004); 江西省研究生创新专项基金 (YC2021-S557)

作者简介: 李浪 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 731791021@qq.com. 联系人: 李新冬 (1976—), 女, 副教授, E-mail: lixind@163.com.

and certain stability.

Key words: polydopamine; UiO-66; interlayer; solvent resistance; composite nanofiltration membrane; water treatment technology

耐溶剂纳滤 (SRNF) 是一种绿色、高效、节能的膜分离技术,可以在有机溶剂中选择性地过滤分子摩尔质量在 200~1000 g/mol 之间的溶质分子^[1],该技术在许多重要的工业应用中表现出巨大的潜力,例如:药物纯化^[2]、食用油纯化^[3]和催化剂回收^[4]。但大多数 SRNF 膜具有较高的溶质选择性,而溶剂渗透性相对较低,这是因为聚合物膜的分选性能总是受限于溶剂渗透性和溶质选择性之间的权衡效应^[5]。因此,为了扩大 SRNF 膜的应用、提高水处理效率、降低运行成本,亟需一种具有高溶剂渗透性和高溶质选择性的 SRNF 膜。

近年来,研究者通过添加水性添加剂^[6]、掺入纳米颗粒^[7]、活化溶剂^[8]等方式来提高复合膜的溶剂通量,同时保持高溶质截留率。金属有机框架 (MOFs) 是一类新型的多孔纳米颗粒,其结构由金属离子簇或金属离子节点和有机连接体通过配位键组装而成,具有许多独特的性质,如:高比表面积、丰富的活性位点以及各种孔结构^[9]。由于 MOFs 纳米颗粒中存在的有机连接体对有机聚合物具有更好的亲和力,因此,其可作为多孔材料用于 SRNF 膜的制备^[10-11]。GUO 等^[12]将 UiO-66-NH₂ 纳米粒子添加在均苯三甲酰氯 (TMC) / 正己烷中进行界面聚合制备聚酰胺 (PA) 层,发现纳米颗粒掺入后制备的薄膜纳米复合物 (TFN) 膜的甲醇通量显著提升,同时对四环素的截留率高达 99%。目前,将 MOFs 纳米颗粒掺入 TFN 膜的方式分为两种:一种是将 MOFs 纳米颗粒分散在聚合物基膜中;另一种是将 MOFs 纳米颗粒分散在有机相中,通过界面聚合反应将 MOFs 纳米颗粒附着在膜表面。然而,这两种掺入方式只有少量的 MOFs 纳米颗粒被有效地结合到 TFN 膜中^[9],因此,迫切需要一种新的方式能够高效地将 MOFs 纳米颗粒掺入 TFN 膜中。为此,WEN 等^[13]通过在聚醚砜基膜上过滤一定体积的 MOFs 悬浮液来构建 MOFs 中间层,再在中间层上通过界面聚合反应制备 PA 纳滤膜。然而,该法构建的纯 MOFs 中间层分散不均匀且需要相对较多的 MOFs 颗粒,同时纯 MOFs 中间层不能非常牢固地黏附在基膜上^[14]。

多巴胺是一种类丝蛋白物质,在弱碱性水溶液中易自聚合黏附在多孔基膜上形成连续且均匀的亲水性聚多巴胺 (PDA) 层,有利于提高复合纳滤膜的结构稳定性。将 MOFs 纳米颗粒与多巴胺溶液混合后倒在多孔基膜上,可将 MOFs 纳米颗粒附着

在基膜上从而提高纳米粒子的负载量、分散性和稳定性,同时由于 PDA 中含有丰富的氨基、酚羟基和邻苯二酚基团,使其易与 TMC 发生化学交联反应,因此,多巴胺常作为改性剂来调节复合纳滤膜的结构和性能^[14-16]。

本实验选择具有优异的水稳定性、高热稳定性、在不同有机溶剂中有良好化学稳定性的 UiO-66 纳米颗粒^[17]与多巴胺共沉积在经 1,6-己二胺 (HDA) 交联的聚醚砜亚胺 (PEI) 基膜上构建连续均匀且稳定的 PDA-UiO-66 纳米复合中间层,以控制 SRNF 膜界面聚合反应过程中胺储存量和胺扩散速度进而提高膜通量,期望为制备高通量的 SRNF 膜提供一种新策略。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PEI (Sabic Ultem-1000), AR, 沙特基础工业公司; 聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP), AR, 国药集团化学试剂有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、TMC, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; HDA、盐酸多巴胺 (DA)、四氯化锆 (ZrCl₄)、对苯二甲酸 (H₂BDC)、间苯二胺 (MPD), AR, 上海麦克林生化科技有限公司; Tris-HCl 缓冲液 (pH=8.5), 厦门海标科技有限公司; 异丙醇 (IPA), AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 牛血清白蛋白 (BSA, *M_w*=68000 g/mol), 兰杰柯科技有限公司; 甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、正己烷、乙酸乙酯、无水乙醇、丙酮、乙酸, AR, 西陇科学股份有限公司; 刚果红, 上海易恩化学技术有限公司; 去离子水, 自制。

膜性能测试仪, 自制; UV-1600 型紫外-可见分光光度计, 上海光谱仪器有限公司; Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; SmartLab SE X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; MIRA LMS 扫描电子显微镜, 捷克 TESCAN 公司; MFP-3D Infinity 原子力显微镜, 美国 Asylum Research 公司; OCA20 接触角测量仪, 德国 Dataphysics 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 UiO-66 纳米颗粒的制备

采用溶剂热法^[18]制备 UiO-66 纳米颗粒。称取 0.2 g ZrCl₄ (0.86 mmol) 溶于 40 mL DMF, 搅拌 5 min, 再超声 10 min, 待完全溶解后加入 0.14 g

H₂BDC (0.84 mmol) 和 8 mL 乙酸, 再次超声 5 min 使溶液完全混合后, 倒入 100 mL 高压反应釜中, 加热至 120 °C 反应 24 h, 冷却至室温, 得到乳白色溶液, 表明 UiO-66 已形成。将溶液以 8000 r/min 进行离心, 将离心后的沉淀物用 DMF 和甲醇分别再次离心洗涤 3 次, 最后, 将洗涤后的沉淀物放置在真空干燥箱中 80 °C 干燥 12 h, 得到白色晶体, 研磨成粉末备用。

1.2.2 PEI 基膜的制备

根据课题组前期研究, 采用相转化法^[19]制备 PEI 基膜。将 10 g PEI、1 g PVP 和 39 g (4.48 mmol) DMAc 组成的混合物置于锥形瓶中, 在 60 °C 下搅拌 6 h, 然后在室温静置脱泡 6 h 形成均相铸膜液。用 120 μm 厚的刮膜棒均匀刮至无纺布上, 然后快速将其完全浸没在去离子水中完成相转化成膜并置于去离子水中 24 h 后取出基膜, 在 4 °C 保存备用。

为提高基膜的耐溶剂性能, 先将基膜完全浸没在 IPA 中 1 h 后, 取出基膜, 再在 60 °C 水浴条件下, 将基膜浸没在质量分数为 10% (以溶液的质量为基准, 下同) 的 HDA-IPA 溶液 (40 g HDA 与 360 g IPA) 中进行化学交联 30 min, 其反应机理示意图如图 1 所示。交联反应结束后, 在自然条件下晾干, 即得 PEI 基膜。

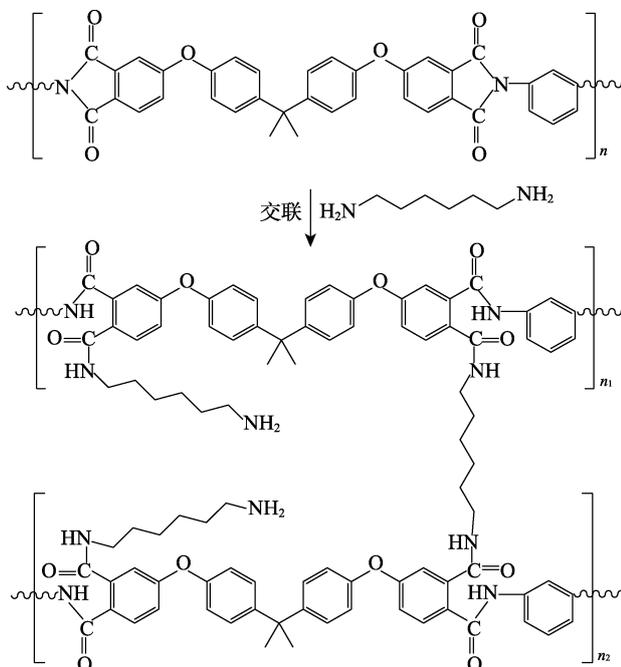


图 1 HDA 与 PEI 交联反应机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PEI and HDA crosslinking reaction mechanism

1.2.3 PA/PEI 和 TFN-U 复合纳滤膜的制备

PA/PEI 膜的制备: 将 PEI 基膜表面完全浸泡在质量分数为 2% 的 MPD 水溶液中 10 min, 随后倒去

MPD 溶液, 用滤纸轻轻擦去膜表面的残留液滴; 再将质量分数为 0.4% 的 TMC 正己烷溶液 (0.2 g TMC 与 49.8 g 正己烷) 倒在膜表面并浸泡 2 min 进行界面聚合制备 PA 层, 倒去膜表面多余的 TMC 正己烷溶液后放入 70 °C 恒温干燥箱烘干 10 min, 并将其置于去离子水中保存备用。

TFN-U 膜的制备: 先将 UiO-66 纳米颗粒分散在 100 mL Tris HCl 缓冲液中配成质量浓度为 0~0.4 g/L 的 UiO-66 分散液, 再将 0.2 g (1.05 mmol) DA 加入 UiO-66 分散液中并超声分散 10 min 得到 DA/UiO-66 混合溶液。将 DA/UiO-66 混合溶液倒入固定在环氧板上的 PEI 基膜表面, 室温下振荡 90 min, 振荡结束后, 在 60 °C 烘箱中烘干 10 min, 得到 PDA-UiO-66 中间层, 再在中间层上进行界面聚合反应, 方法与制备 PA/PEI 膜步骤一样, TFN-U 膜结构示意图如图 2 所示。将不同质量浓度 UiO-66 分散液制备的复合纳滤膜命名为 TFN-U_x, 其中 x 为 0、1、2、3、4, 分别对应 UiO-66 分散液的质量浓度为 0、0.1、0.2、0.3、0.4 g/L。

1.2.4 UiO-66 纳米颗粒和膜的结构表征

用 FTIR 分析 UiO-66 纳米颗粒和膜表面的官能团, UiO-66 纳米颗粒波数范围为 4000~500 cm⁻¹, 膜表面波数范围为 4000~600 cm⁻¹, 分辨率设置为 4 cm⁻¹。用 XRD 分析 UiO-66 纳米颗粒的晶体结构, 扫描速度为 2(°)/min。用 SEM 分析 UiO-66 纳米颗粒和膜的表面及断面形貌结构, 样品在测试前需进行喷金处理, 加速电压为 3 kV。用 AFM 对膜表面粗糙度进行测试, 膜面积为 10 μm×10 μm。采用接触角测量仪测试膜的水接触角, 评价膜表面亲水性, 在每张膜表面任意取 2 个位置进行测试, 所得数据取平均值。

1.2.5 膜分离性能测试

采用实验室自制的膜性能测试仪对膜的溶剂通量和溶质截留率进行测试, 膜性能测试实验装置如图 3 所示。室温下, 将制备好的膜置于膜性能测试仪中, 将待测溶液在 0.70 MPa 下预压 20 min 后, 在 0.60 MPa 下测定获得一定体积溶液所需要的时间, 膜通量由式 (1) 计算:

$$J=V/(A \times t) \quad (1)$$

式中: J 为纳滤膜通量, L/(m²·h); V 为透过膜的溶液体积, L; A 为测试膜的有效面积 (有效膜面积为 30 cm²), m²; t 为测试时间, h。

采用相同的方法测定纳滤膜对质量浓度为 0.1 g/L 的刚果红水溶液和 0.1 g/L 的刚果红甲醇溶液的分选效果, 利用紫外-可见分光光度计在波长为 497 nm 处测定渗透液/进料液的吸光度, 根据标准曲线方程: $y=0.0105x+0.0605$ ($R^2=0.9988$) 计算溶液

中刚果红的质量浓度, 并由式(2)计算纳滤膜对刚果红的截留率:

$$R/\%=(1-\rho_1/\rho_0)\times 100 \quad (2)$$

式中: R 为刚果红的截留率, %; ρ_1 为渗透液中刚果红的质量浓度, g/L; ρ_0 为进料液中刚果红的质量浓度, g/L。

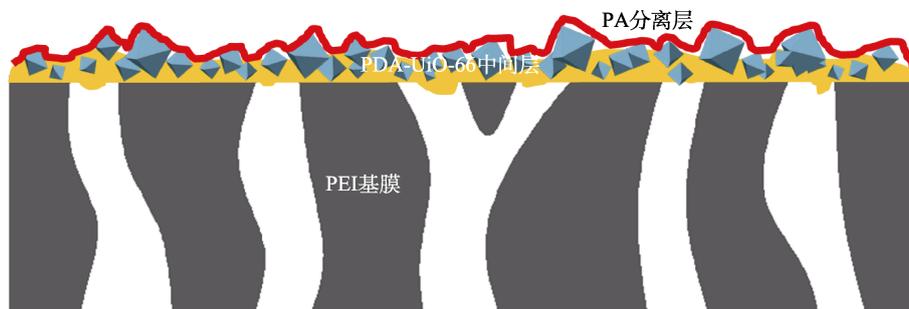


图2 TFN-U膜的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of TFN-U membrane structure

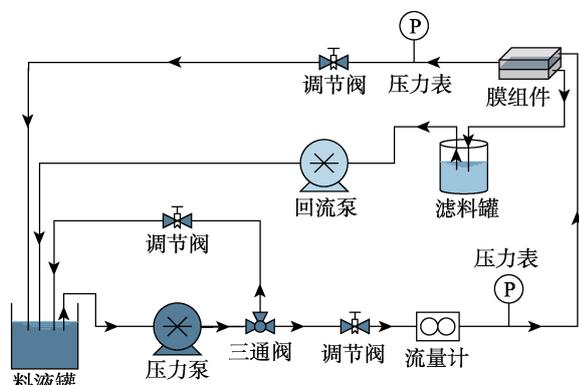


图3 膜性能测试实验装置示意图

Fig. 3 Experimental device diagram of membrane performance test

1.2.6 膜耐溶剂性测试

将膜剪成小长条放在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 h 后得干膜, 称重, 记为 m_0 (g), 将干膜浸泡在无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯、正己烷以及 DMF 溶剂 48 h 后取出, 用滤纸将膜表面吸干, 称量湿膜的质量, 记为 m_1 (g)。溶胀度 (S , g/g) 按式(3)计算:

$$S=(m_1-m_0)/m_0 \quad (3)$$

将膜浸泡在无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯、正己烷以及 DMF 溶剂 48 h 后取出, 对膜的溶剂通量和溶质截留率进行测试, 测试方法与分离性能测试相同。

1.2.7 膜耐污染性测试

为测试纳滤膜的耐污染性, 采用纯水和 BSA 溶液交替过滤的方式, 先通纯水测试 2 h, 记录纯水通量为 J_1 , 再将纯水换为质量浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液过滤 2 h, 记录 BSA 溶液通量, 再将 BSA 水溶液换成纯水测试 2 h, 记录纯水的通量 J_2 。用纯水通量恢复率 (FRR) 评估膜的耐污染性, 其计算式如下所示。

$$\text{FRR}/\% = J_2/J_1 \times 100 \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 UiO-66 纳米颗粒的结构表征

UiO-66 纳米颗粒的 FTIR 如图 4a 所示。

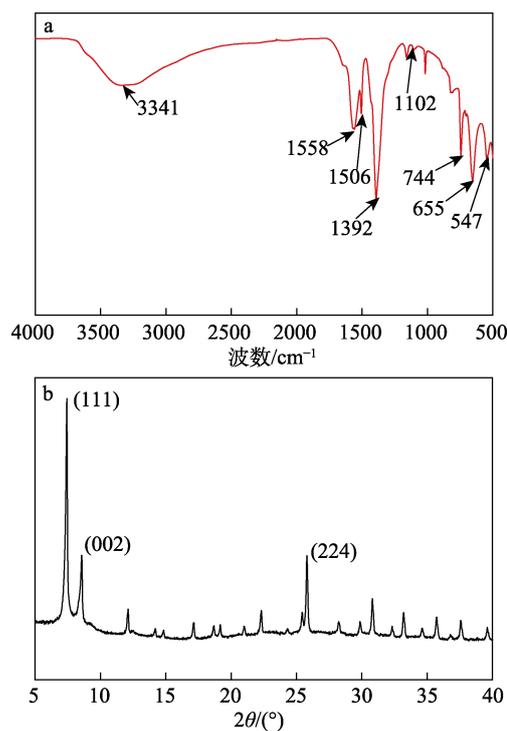


图4 UiO-66颗粒的 FTIR (a) 和 XRD (b) 谱图

Fig. 4 FTIR (a) and XRD (b) spectra of UiO-66

可以看出, 3341 cm^{-1} 处宽峰对应 UiO-66 中的 O—H 键伸缩振动吸收峰, 1558 cm^{-1} 处不对称 C—O 键伸缩振动吸收峰和 1392 cm^{-1} 处对称 C—O 键伸缩振动吸收峰是由对苯二甲酸中羧酸基团的两个强耦合的 C—O 键引起的, 1506 cm^{-1} 处是配位化合物对苯二甲酸苯环的 C=C 键的伸缩振动吸收峰, 1102 cm^{-1} 处是 Zr—O 键的伸缩振动吸收峰, 而 744 、 655 和 547 cm^{-1} 处分别为 O—H、C—H 和 Zr—O 键

的特征峰,这与文献报道基本一致^[9,20]。样品的 XRD 谱图如图 4b 所示,在 $2\theta=7.4^\circ$ 、 8.5° 和 25.9° 处有明显的 UiO-66 特征峰,分别对应 UiO-66 的 (111)、(002) 和 (224) 晶面,与文献中的标准模式一致^[21],这表明 UiO-66 纳米颗粒成功被合成,且具有良好的结晶度。

通过 SEM 观察 UiO-66 纳米颗粒的表面形态、晶体尺寸以及晶体结构,结果如图 5 所示。可以看出,所制备样品具有 UiO-66 典型的正八面体结构,且晶体直径为 100~300 nm,表明 UiO-66 纳米颗粒具有良好的形貌结构。



图 5 UiO-66 的 SEM 图
Fig. 5 SEM image of UiO-66

2.2 膜的结构表征

2.2.1 FTIR 分析

不同的官能团、化学键振动或旋转吸收不同波数的红外光,据此可以判断样品的化学成分以及是否发生了新的反应。通过 FTIR 研究了 PEI 基膜、PA/PEI 膜、TFN-U₀ 膜和 TFN-U₂ 膜的化学结构,结果如图 6 所示。由 PEI 基膜的谱图可见,1775、1719 cm^{-1} 分别为 C=O 的反对称和对称特征峰,1232 cm^{-1} 处

为与苯环相连的 C—O—C 的特征峰^[22]。由于 PEI 基膜的存在,所有的膜均在 1775、1719 和 1232 cm^{-1} 处出现吸收峰。与 PEI 基膜相比,PA/PEI 膜、TFN-U₀ 膜和 TFN-U₂ 膜在 1650 cm^{-1} 处对应于酰胺键中 C=O 键(酰胺 I)的伸缩振动吸收峰强度得到明显加强,表明 MPD 和 TMC 界面反应在膜表面形成了 PA 分离层^[23]。TFN-U₀ 膜和 TFN-U₂ 膜在 1420 cm^{-1} 处对应于 C—N 键的伸缩振动吸收峰强度明显强于 PA/PEI 膜,其原因为 PDA 自身含有 C—N 键,并且 PDA 与 TMC 发生反应生成了 PA 结构。与 TFN-U₀ 膜相比,TFN-U₂ 膜在 3080 cm^{-1} 处对应于苯环中 C—H 键的伸缩振动吸收峰明显加强,这是因为 UiO-66 纳米颗粒中含有大量的苯环结构。综上所述,FTIR 分析证明,成功制备了含有 PDA-UiO-66 中间层的复合纳滤膜。

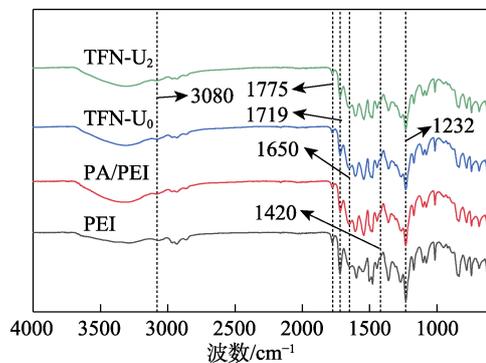
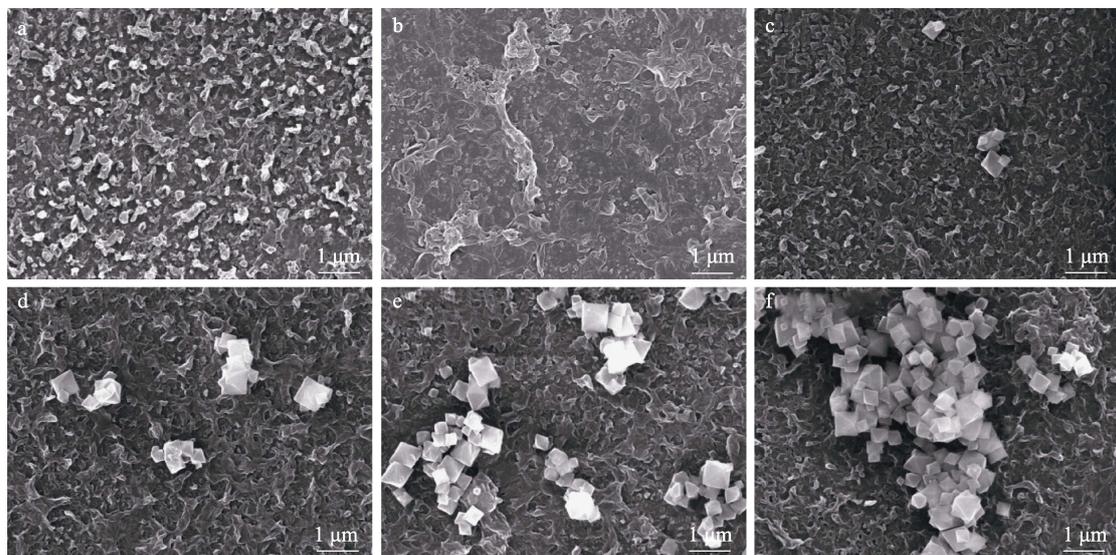


图 6 PEI、PA/PEI、TFN-U₀ 和 TFN-U₂ 膜的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR spectra of PEI, PA/PEI, TFN-U₀ and TFN-U₂

2.2.2 SEM 分析

通过 SEM 对 PA/PEI 和 TFN-U 膜的表面和截面形貌进行分析,结果如图 7 和图 8 所示。



a—PA/PEI; b—TFN-U₀; c—TFN-U₁; d—TFN-U₂; e—TFN-U₃; f—TFN-U₄

图 7 PA/PEI 和 TFN-U 膜的表面 SEM 图

Fig. 7 Surface SEM images of PA/PEI and TFN-U membranes

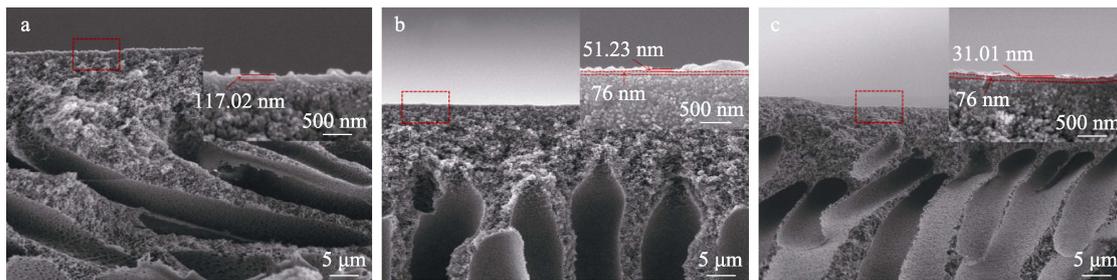
a—PA/PEI; b—TFN-U₀; c—TFN-U₂

图 8 PA/PEI 和 TFN-U 膜的断面 SEM 图

Fig. 8 Cross section SEM images of PA/PEI and TFN-U membranes

由图 7 可见, 由于 MPD 和 TMC 快速反应, PA/PEI 和 TFN-U 膜的表面都是粗糙的, 并显示出典型的“脊和谷”形态结构, 与其他文献报道一样^[9,11]。与 PA/PEI 膜相比, 添加 PDA 中间层后的 TFN-U₀ 膜表面更光滑。与 TFN-U₀ 相比, 在 TFN-U₁~TFN-U₄ 膜表面可以明显看到正八面体结构的 UiO-66 纳米颗粒, 且随着 UiO-66 分散液质量浓度的增加, TFN-U₁~TFN-U₄ 膜表面的粗糙程度逐渐增加, 当 UiO-66 分散液质量浓度为 0.3 g/L 时, TFN-U₃ 膜表面的 UiO-66 纳米颗粒开始团聚, 当 UiO-66 分散液质量浓度为 0.4 g/L 时, UiO-66 纳米颗粒在 TFN-U₄ 膜表面聚集在一起形成较大的团聚物。由图 8 可清晰看到, 在 PA/PEI 和 TFN-U 膜表面有一层呈透明状且超薄的 PA 层, 且在添加 PDA-UiO-66 中间层后, 测得 TFN-U 膜的中间层的厚度约为 76 nm, 同时 PA 分离层厚度从 117.02 nm 减少到 51.23 nm (TFN-U₀), 进一步下降到 31.01 nm (TFN-U₂), 同时发现 PA 层和中间层没有明显的界限, 表明 PDA-UiO-66 纳米

复合中间层不仅与 PA 层有良好的相容性, 而且可以控制 MPD 扩散速度有效降低 PA 层的厚度, 从而提高 TFN-U₂ 膜通量。

2.2.3 AFM 分析

在 10 μm×10 μm 的扫描区域内, 通过 AFM 表征 PA/PEI 和 TFN-U 膜的表面粗糙度, 结果如图 9 所示。与 PA/PEI 膜相比, 添加 PDA 中间层后的 TFN-U₀ 膜平均粗糙度 (R_a) 为 37.4 nm, 明显低于 PA/PEI 膜的 68.9 nm, 这是因为 TFN-U₀ 膜中的 PDA 中间层能够有效减缓 MPD 分子向 PEI 基膜的扩散速度, 同时 PDA 能够在界面聚合过程中与 TMC 交联反应, 使生成的 PA 层变得更光滑^[16,24]。随着 UiO-66 分散液质量浓度的增加, TFN-U 膜平均粗糙度从 TFN-U₀ 的 37.4 nm 增加到 TFN-U₄ 的 55.1 nm, 这可能是由于在 PDA 自聚过程中, UiO-66 纳米颗粒被锚定在 PEI 基膜表面, 造成界面聚合生成的 PA 层结构变得不均匀, 膜表面负载的 UiO-66 纳米颗粒越多, TFN-U 膜的平均粗糙度越高。

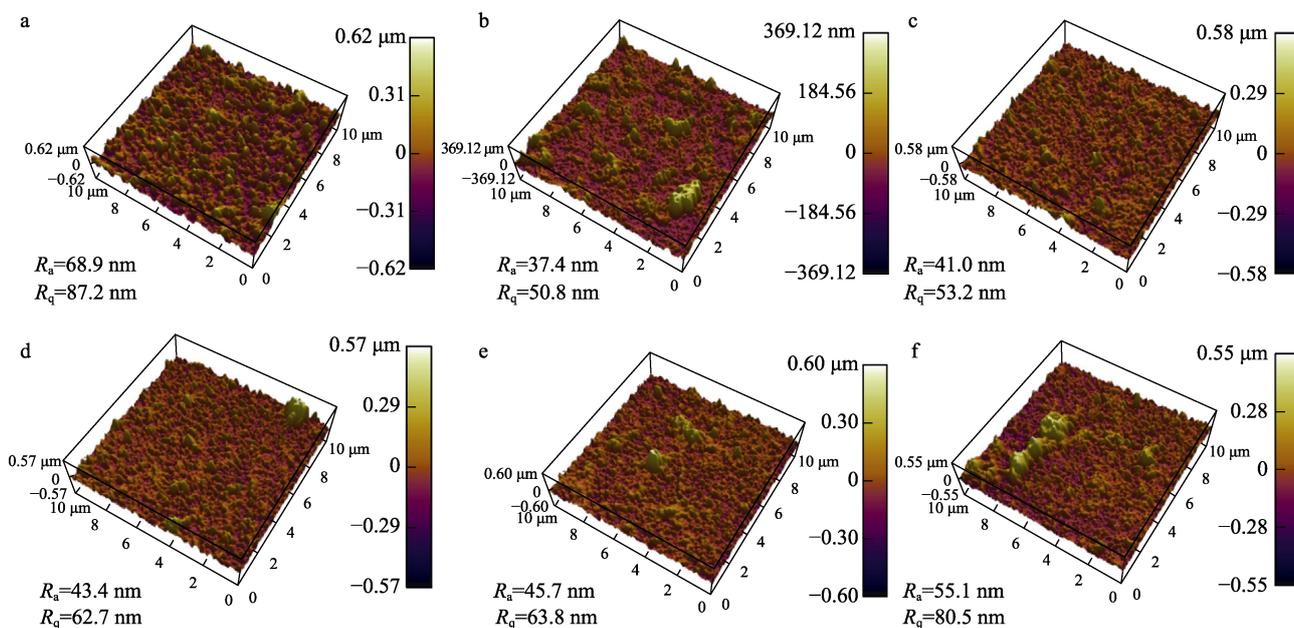
a—PA/PEI; b—TFN-U₀; c—TFN-U₁; d—TFN-U₂; e—TFN-U₃; f—TFN-U₄; R_q 为均方根粗糙度

图 9 PA/PEI 和 TFN-U 膜的 AFM 图

Fig. 9 AFM images of PA/PEI and TFN-U membranes

2.2.4 接触角分析

通过接触角测量仪测定 PA/PEI 和 TFN-U 膜的水的接触角,结果如图 10 所示。通常,膜的水接触角越小,说明膜的亲水性越好。由图 10 可以看出,在添加 PDA 中间层后,TFN-U₀膜的水接触角为 55.5°,与 PA/PEI 膜的水接触角(68.8°)相比,TFN-U₀膜的亲水性增强,这是因为 PDA 中的氨基可与 TMC 的酰氯发生反应从而提高膜的亲水性。在负载 UiO-66 纳米颗粒后,TFN-U 膜的亲水性先增大后减小,这是因为添加亲水性 UiO-66 纳米颗粒使膜的亲水性增强,但 UiO-66 纳米颗粒负载量过大会发生团聚导致膜亲水性减小。

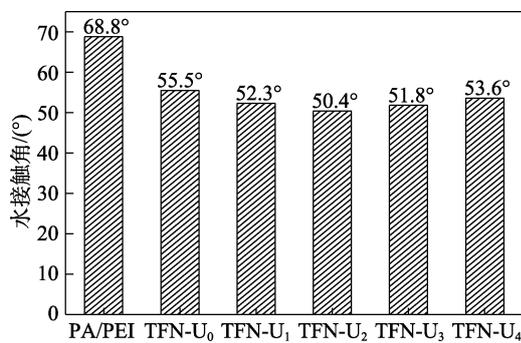


图 10 PA/PEI 和 TFN-U 膜的水接触角

Fig. 10 Water contact angle of PA/PEI and TFN-U membranes

2.3 膜性能分析

2.3.1 UiO-66 质量浓度对膜分离性能的影响

为探究 UiO-66 分散液质量浓度对膜性能的影响,以质量浓度为 0.1 g/L 的刚果红水溶液进行分离实验,结果如图 11 所示。可以看出,随着 UiO-66 分散液质量浓度的增加,复合膜的水通量呈现先增加后减小的趋势,截留率却变化不大。当 UiO-66 分散液质量浓度从 0 g/L 增加到 0.2 g/L 时,膜水通量由 33.71 L/(m²·h)显著增大到 63.83 L/(m²·h),这是因为 UiO-66 纳米颗粒含有大量的亲水羧基基团,通过 PDA 与 UiO-66 共沉积在膜中可以提高膜的亲水性,同时由于 UiO-66 纳米颗粒的多孔结构,能够为复合膜透过水分子提供独特的通道^[25]。但是当 UiO-66 分散液质量浓度继续增大时,膜通量开始下降,当 UiO-66 分散液质量浓度为 0.4 g/L 时,TFN-U₄膜水通量降至 35.50 L/(m²·h)。这是因为在多巴胺自聚过程中,过量的 UiO-66 纳米颗粒容易自身团聚,影响界面聚合反应,使膜的 PA 层变厚,导致膜的水通量降低。与 PA/PEI 膜的水通量 [27.91 L/(m²·h)] 相比,TFN-U₀ 的水通量增大了约 20.8%,这归因于 PDA 含有丰富的羟基、仲胺和羰基,可与间苯二胺形成氢键,从而减慢 MPD 在有机相中的扩散速度,降低 PA 层的厚度,增大膜的通量。综上所述,PDA

和 UiO-66 共沉积作纳滤膜的中间层能够有效增大膜通量同时保持截留率不降低,本实验中制备复合纳滤膜的 UiO-66 分散液最佳质量浓度为 0.2 g/L,此时膜的水通量为 63.83 L/(m²·h),对刚果红的截留率为 98.2%。

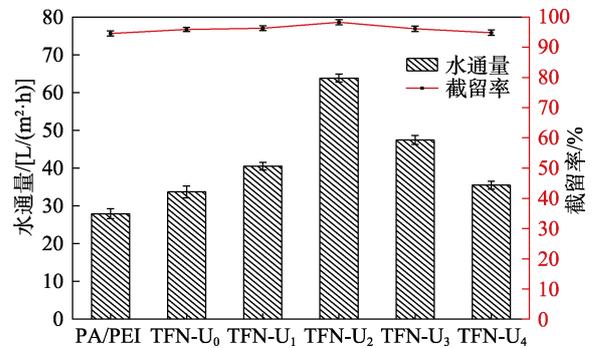


图 11 TFN-U 膜的水通量和截留率

Fig. 11 Flux and rejection of TFN-U membranes

2.3.2 膜耐溶剂性分析

溶胀度是评估纳滤膜耐溶剂性能的直观参数,本实验将未经过 HDA 交联的 PEI 纳滤膜和已交联的 UiO-66 复合膜即 TFN-U₂ 膜浸泡在 5 种常用有机溶剂 (DMF、无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯、正己烷) 中 48 h,测试交联前后膜对 5 种有机溶剂的溶胀度,结果见图 12。由图 12 可以看到,未交联膜在 DMF 中已完全溶解而已交联膜在 DMF 中仍然具有完整的膜结构,这证明交联膜具有较强的耐溶剂性能。而在其他 4 种有机溶剂中,与未交联膜相比,已交联膜的溶胀度明显下降。这是因为在交联过程中,HDA 上的两个氨基分别与两条 PEI 分子链上的酰亚胺键发生亲核反应生成酰胺键,使两条高分子链连接起来,从而使分子链的柔性降低,导致溶剂在膜的自由运动空间受到限制^[22]。从图中还可以观察到,交联膜和未交联膜浸泡在不同溶剂中的溶胀度从大到小排序为:DMF>无水乙醇>丙酮>乙酸乙酯>正己烷,这可能与溶剂的极性有关,溶剂极性越小,溶胀度越小。

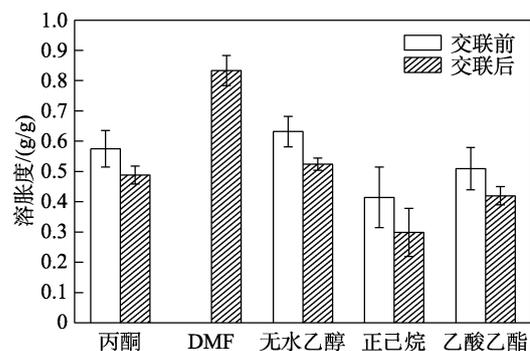


图 12 交联前后膜的溶胀度

Fig. 12 Swelling degree of membranes before and after crosslinking

图 13 为 TFN-U₂ 膜在不同溶剂浸泡 48 h 后对刚果红水溶液的分选效果。可以看出, TFN-U₂ 膜在不同溶剂浸泡后膜通量有不同程度增大, 对于非强极性溶剂丙酮、无水乙醇、乙酸乙酯、正己烷, 膜通量增加较小, 对刚果红的截留率有轻微的下降, 但均 > 94%。然而, 在强极性溶剂 DMF 浸泡后, 膜通量增加到 190.47 L/(m²·h), 与浸泡前 [63.83 L/(m²·h)] 相比, 膜通量提高了近两倍, 这是因为 DMF 能够溶解 PA 层内在界面聚合反应过程中形成的一些小聚合物, 使水透过复合膜的流体阻力降低, 渗透通量增加^[26]。该结果与图 12 的结果一致, 这表明本实验制备的 TFN-U₂ 膜具有良好的耐溶剂性能。

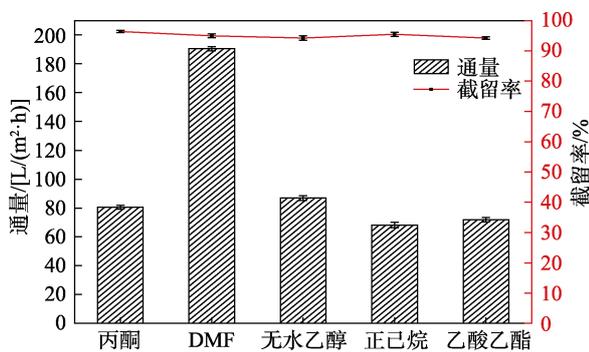


图 13 不同溶剂浸泡后 TFN-U₂ 膜对刚果红水溶液的分选效果

Fig. 13 Separation effect of TFN-U₂ membrane on congo red aqueous solution after soaking in different solvents

2.3.3 膜耐污染性分析

良好的耐污染性能可以增加膜的使用寿命。选择质量浓度为 1.0 g/L BSA 溶液和纯水交替过滤测试膜的防污能力, 结果如图 14 所示。可以看出, 在前 60 min 膜通量下降较为明显, 这是膜在压力下被压实, 导致通量下降, 在 120 min 时纯水换成 BSA 溶液, TFN-U₂ 和 PA/PEI 膜通量都出现了骤然下降, 同时随过滤时间的增加膜通量逐渐减小, 这归因于 BSA 相对分子质量较大, 在过滤过程中会附着在膜表面堵塞膜孔, 同时随过滤时间增加, 膜表面污垢层厚度不断增加, 然而在 240 min 换成纯水过滤时, 膜的纯水通量迅速增加, 但不能完全恢复, 这可能是由于污染物堵塞了膜孔。与 PA/PEI 膜相比, TFN-U₂ 膜的通量恢复率为 78.1%, 高于膜 PA/PEI 膜的 70.5%, 耐污染性能得到有效提高。这是因为添加 PDA-UiO-66 中间层不仅能够提高膜的亲水性, 同时有效控制 MPD 分子向 PEI 基膜的扩散速度, 从而使生成的 PA 层更薄、更光滑。根据文献^[27]可知, 光滑的膜表面能够减小污垢与膜之间的接触面积和受力, 从而抑制膜表面污垢的积累, 使污垢滤饼层在膜表面难以形成, 同时导致污垢在膜表面更易进行水力清洗。

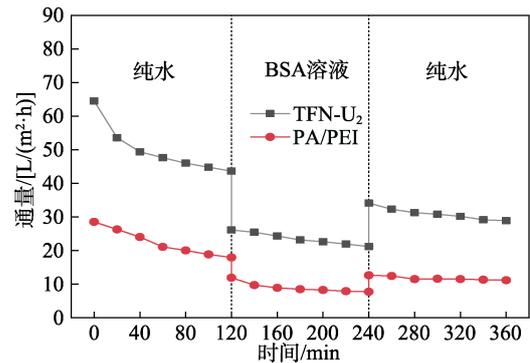


图 14 TFN-U₂ 和 PA/PEI 膜的耐污染性能

Fig. 14 Contamination resistance of TFN-U₂ and PA/PEI membranes

2.3.4 膜运行稳定性分析

为测试复合膜的运行稳定性, 将 TFN-U₂ 膜在 0.6 MPa 下对 0.1 g/L 的刚果红甲醇溶液连续过滤 24 h, 其结果如图 15 所示, 发现前 2 h 的持续测试后, TFN-U₂ 膜的甲醇通量从 28.50 L/(m²·h) 下降到 14.13 L/(m²·h), 下降了约 50.4%, 对刚果红的截留率从 93.2% 增加到 98.3%, 在过滤 2 h 后, 膜的通量和截留率保持基本不变, 这可能归因于膜在前 2 h 过滤过程中, 在压力的作用下被压实, 以及溶质分子造成膜孔堵塞增加了膜的传输阻力, 使膜的通量下降和截留率上升, 在其他文献中也报道了类似的结果^[28]。结果证明, 即使 TFN-U₂ 膜的甲醇通量降低, 但仍显示出一定的稳定性。

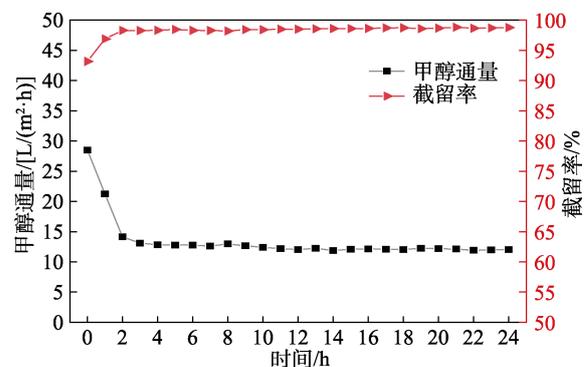


图 15 TFN-U₂ 膜对刚果红甲醇溶液的运行稳定性

Fig. 15 Operation stability of TFN-U₂ membrane for congo red methanol solution

2.4 膜性能对比

表 1 为本研究与其他文献报道的含 MOFs 纳米颗粒的 SRNF 膜的性能对比。可以看出, 与文献^[29]相比, TFN-U₂ 膜具有较高的甲醇通量但溶质截留率相对较低; 而与文献^[31-32]相比, TFN-U₂ 膜甲醇通量较低但溶质截留率较高。总体而言, TFN-U₂ 膜在保持较高甲醇通量的同时具有一定的溶质截留率, 表明本研究制备的 TFN-U₂ 膜在处理有机溶剂废水中具有一定的应用前景。

表 1 含 MOFs 纳米颗粒的 SRNF 膜性能对比
Table 1 Properties comparison of SRNF membranes containing MOFs nanoparticles

纳米颗粒	基膜	溶剂类型	甲醇通量/[L/(m ² ·h·MPa)]	溶质 (相对分子质量)	截留率/%	参考文献
UiO-66	PEI	甲醇	48	CR (696.7)	93.2	本文
ZIF-8	PI	甲醇	21	PS (236)	99.5	[29]
MIL-53(Al)	PI	甲醇	19	PS (236)	99.9	[29]
NH ₂ -MIL-53(Al)	PI	甲醇	18	PS (236)	99.8	[29]
MIL-101(Cr)	PI	甲醇	39	PS (236)	98.5	[29]
MIL-68	PI	甲醇	44	SY (452.4)	93.8	[30]
ZIF-11	PI	甲醇	62	SY (452.4)	91.5	[31]
ZIF-8	PPSU	甲醇	33	MR (269.3)	86.2	[31]
ZIF-8	PI	甲醇	87	SY (452.4)	90.0	[32]
ZIF-67	PI	甲醇	48	SY (452.4)	79.3	[32]

注: PI 为聚酰亚胺; PPSU 为聚苯砜; PS 为聚苯乙烯; CR 为刚果红; SY 为日落黄; MR 为甲基红。

3 结论

通过在 PEI 基膜上引入 PDA-UiO-66 纳米复合中间层, 再在中间层上界面聚合制备了具有增强的纳滤性能和结构稳定性的 SRNF 膜。当 UiO-66 分散液质量浓度为 0.2 g/L 时, TFN-U₂ 膜水通量为 63.83 L/(m²·h), 甲醇通量为 28.50 L/(m²·h), 且对刚果红水溶液和刚果红甲醇溶液的截留率为 98.2% 和 93.2%, 纯水通量较 PA/PEI 膜相比提高了 1 倍多, 同时该膜在耐污染测试中具有良好的性能, 通量恢复率达 78.1%, 且制备的 TFN-U₂ SRNF 膜经过无水乙醇、丙酮、乙酸乙酯、正己烷以及 DMF 等有机溶剂浸泡 48 h 后, 仍表现出很稳定的分离性能。

参考文献:

- [1] DAI J, LI S, LIU J, *et al.* Fabrication and characterization of a defect-free mixed matrix membrane by facile mixing PPSU with ZIF-8 core-shell microspheres for solvent-resistant nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 589: 117261.
- [2] DARVISHMANESH S, FIROOZPOUR L, VANNESTE J, *et al.* Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: Experiments and simulation[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(12): 3476-3483.
- [3] HENDRIX K, VANDOORNE S, KOECKELBERGHS G, *et al.* SRNF membranes for edible oil purification: Introducing free amines in crosslinked PEEK to increase membrane hydrophilicity[J]. *Polymer*, 2014, 55(6): 1307-1316.
- [4] CANO-ODENA A, VANDEZANDE P, FOURNIER D, *et al.* Solvent-resistant nanofiltration for product purification and catalyst recovery in click chemistry reactions[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(3): 1061-1067.
- [5] MARCHETTI P, PEEVA L, LIVINGSTON A. The selectivity challenge in organic solvent nanofiltration: Membrane and process solutions[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2017, 8: 473-497.
- [6] SUN S, CHUNG T, LU K, *et al.* Enhancement of flux and solvent stability of matrimidvr thin-film composite membranes for organic solvent nanofiltration[J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 2014, 60(10): 3623-3633.
- [7] LI Y, MAO H, ZHANG H, *et al.* Tuning the microstructure and

- permeation property of thin film nanocomposite membrane by functionalized inorganic nanospheres for solvent resistant nanofiltration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 165: 60-70.
- [8] SOLOMON M F J, BHOLE Y, LIVINGSTON A G. High flux hydrophobic membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)-Interfacial polymerization, surface modification and solvent activation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 434: 193-203.
 - [9] WANG Y, LI X, ZHAO S, *et al.* Thin-film composite membrane with interlayer decorated metal-organic framework UiO-66 toward enhanced forward osmosis performance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(1): 195-206.
 - [10] LI C, LI S, TIAN L, *et al.* Covalent organic frameworks (COFs)-incorporated thin film nanocomposite (TFN) membranes for high-flux organic solvent nanofiltration (OSN)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 520-531.
 - [11] WANG F, ZHENG T, XIONG R, *et al.* Strong improvement of reverse osmosis polyamide membrane performance by addition of ZIF-8 nanoparticles: Effect of particle size and dispersion in selective layer[J]. *Chemosphere*, 2019, 233: 524-531.
 - [12] GUO X, LIU D, HAN T, *et al.* Preparation of thin film nanocomposite membranes with surface modified MOF for high flux organic solvent nanofiltration[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(4): 1303-1312.
 - [13] WEN Y, ZHANG X, LI X, *et al.* Metal-organic framework nanosheets for thin-film composite membranes with enhanced permeability and selectivity[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(9): 9238-9248.
 - [14] DAI R, LI J, WANG Z. Constructing interlayer to tailor structure and performance of thin-film composite polyamide membranes: A review [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 282: 102204.
 - [15] CHEN L, REN X, LI Y, *et al.* Enhancing interface compatibility of UiO-66-NH₂ and polyamide by incorporating dopamine into thin film nanocomposite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 654: 120565.
 - [16] BAO Y Q (包亚晴), HUANG L J H (黄李金鸿), LI X D (李新冬), *et al.* Preparation of positively charged nanofiltration membrane regulated by PDA interlayer and its application in water treatment [J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2023, (6): 1-12.
 - [17] AHMADIPOUYA S, MOUSAVI S A, SHOKRGOZAR A, *et al.* Improving dye removal and antifouling performance of polysulfone nanofiltration membranes by incorporation of UiO-66 metal-organic framework[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107535.
 - [18] YANG F (杨帆). Functional modification of PVDF membrane by g-C₃N₄ and UiO-66 and performance of this composite membrane [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University (北京交通大学), 2020.
 - [19] OUYANG G Z (欧阳果仔), LI X D (李新冬), ZHANG X (张鑫), *et*

- al.* Preparation and properties of polyether imide solvent-resistant ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2022, 50(8): 160-168.
- [20] XIAO F, HU X, CHEN Y, *et al.* Porous Zr-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs)-incorporated thin-film nanocomposite membrane toward enhanced desalination performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 47390-47403.
- [21] TAN L, LI Y, LV Q, *et al.* Development of soluble UiO-66 to improve photocatalytic CO₂ reduction[J/OL]. *Catalysis Today*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.05.001>.
- [22] FU C X (付长欣), BIAN C Y (边承英), JIANG Q (江乾), *et al.* Preparation of solvent-resistant polyetherimide composite nanofiltration membranes[J]. *Chemical Engineering (化学工程)*, 2015, 43(9): 63-67.
- [23] MINHAS F T, MEMON S, BHANGER M I, *et al.* Solvent resistant thin film composite nanofiltration membrane: Characterization and permeation study[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 282: 887-897.
- [24] CHEN L, REN X, LI Y, *et al.* Enhancing interface compatibility of UiO-66-NH₂ and polyamide by incorporating dopamine into thin film nanocomposite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 654: 120565.
- [25] ZHANG Z (张哲), WANG L (王磊), HE M L (贺苗露), *et al.* Preparation and performance of UiO-66 modified thin-film nanocomposite membrane for forward osmosis[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2020, 40(6): 2418-2425.
- [26] YANG S, LI H, ZHANG X, *et al.* Amine-functionalized ZIF-8 nanoparticles as interlayer for the improvement of the separation performance of organic solvent nanofiltration (OSN) membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 614: 118433.
- [27] LI H K (李海柯), LI X D (李新冬), OUYANG G Z (欧阳果子), *et al.* Preparation and properties of HKUST-1 doped polyetherimide mixed matrix membrane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(5): 1012-1019.
- [28] AHMADIANNAMINI P, LI X, GOYENS W, *et al.* Multilayered polyelectrolyte complex based solvent resistant nanofiltration membranes prepared from weak polyacids[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 394/395: 98-106.
- [29] SORRIBAS S, GORGOJO P, TELLEZ C, *et al.* High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(40): 15201-15208.
- [30] ECHAIDE-GÓRRIZ C, SORRIBAS S, TELLEZ C, *et al.* MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(93): 90417-90426.
- [31] DAI J, LI S, LIU J, *et al.* Fabrication and characterization of a defect-free mixed matrix membrane by facile mixing PPSU with ZIF-8 core-shell microspheres for solvent-resistant nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 589: 117261.
- [32] SARANGO L, PASETA L, NAVARRO M, *et al.* Controlled deposition of MOFs by dip-coating in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 59: 8-16.

(上接第 315 页)

- [49] WU Y, WANG H, SUN Y M, *et al.* Photogenerated charge transfer *via* interfacial internal electric field for significantly improved photocatalysis in direct Z-scheme oxygen-doped carbon nitrogen/CoAl-layered double hydroxide heterojunction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 530-540.
- [50] YU Y G, LU Z H, WEI H, *et al.* Electrostatic self-assembly aided synthesis of CdS/Cs₃PW₁₂O₄₀ hybrids for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231: 345.
- [51] ISLAM J B, FURUKAWA M, TATEISHI I, *et al.* Formic acid motivated photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) with ZnFe₂O₄ nanoparticles under UV irradiation[J]. *Environmental Technology*, 2020, 42(17): 2740-2748.
- [52] YI X H (衣晓虹). Photocatalytic reduction of Cr(VI) and degradation of organic pollutants by MOFs and its compounds[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture (北京建筑大学), 2019.
- [53] LIU B, FAN Z L, ZHAI W J, *et al.* Photoreduction properties of novel Z-scheme structured Sr_{0.8}La_{0.2}(Ti_{1-x}Ti₃³⁺)O₃/Bi₂MoO₆ composites for the removal of Cr(VI)[J]. *RSC Advances*, 2021, 11: 14007-14016.
- [54] WEN X J, NIU C G, ZHANG L, *et al.* Fabrication of SnO₂ nanoparticles/BiOI *n-p* heterostructure for wider spectrum visible-light photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline hydrochloride[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5134-5147.
- [55] HOU W D, DENG C M, XU H M, *et al.* *n-p* BiOCl@g-C₃N₄ heterostructure with rich-oxygen vacancies for photodegradation of carbamazepine[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(9): 2767-2777.
- [56] WU S M, LIU X L, LIAN X L, *et al.* Homojunction of oxygen and titanium vacancies and its interfacial *n-p* effect[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1802173.

(上接第 387 页)

- [50] JIANG X, GUO Y, ZHANG L, *et al.* Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate activated with nano Fe⁰ immobilized mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 392-401.
- [51] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the Interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705.
- [52] WANG Y, AO Z, SUN H, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by carbonaceous oxygen groups: Experimental and density functional theory calculations[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 198: 295-302.
- [53] FURMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [54] PAPTAEODOROU G, NTZOUFRA P, HAPESHI E, *et al.* Hybrid biochar/ceria nanomaterials: Synthesis, characterization and activity assessment for the persulfate-induced degradation of antibiotic sulfamethoxazole[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(2): 1941-1958.
- [55] TALA W, CHANTARA S. Use of spent coffee ground biochar as ambient PAHs sorbent and novel extraction method for GC-MS analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 13025-13040.