

聚丙烯腈纳米纤维正渗透支撑层的表面改性研究

孙晚莹 伍海明 徐志伟

(天津工业大学纺织学院,天津 300387)

摘 要 采用静电纺丝法制备聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜,对其进行表面亲水改性,制备出内部疏水、表面亲水的正渗透膜,解决了亲水性纤维在水中高度膨胀导致正渗透膜机械性能大幅下降的问题,考察了水解时间对 PAN 纳米纤维膜亲水性以及机械性能的影响。研究表明,水解时间为 30min 时,纳米纤维膜表面基本完全水解,具有较好的表面亲水性能,且内部结构未被破坏,保留了原有的机械性能。用 PAN 纳米纤维膜作为支撑层制备的正渗透膜具有良好的通量和较低的结构系数,且在水中不易膨胀、机械性能良好。

关键词 正渗透,表面改性,纳米纤维,支撑层,浓差极化

Surface modification of polyamide nanofiber supported layer for forward osmosis

Sun Wanying Wu Haiming Xu Zhiwei

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Polyamide nanofiber mat was prepared by electrospinning and then conducted with the surface modification. Hydrophobic polyamide was selected due to high degree swelling of hydrophilic nanofibers in hydrographic environment damaged the strength and structural integrity of fiber. The technological parameter was adjusted to make the hydrophilic surface of nanofiber in order to enhance the water permeability and reduced the internal concentration polarization. The results showed that when the hydrolytic treatment conducted 30min, the surface of nanofiber presented hydrophilic and the internal structure as well as mechanical strength was intact. High water permeability and low structural coefficient was obtained in this way, meanwhile, the fiber swelling was avoid.

Key words forward osmosis, surface modification, nanofiber, supported layer, internal concentration polarization

正渗透技术是目前极有潜力的新型膜分离技术,其过滤原理与半透膜类似。将正渗透膜分隔在浓度不同的 2 种液体之间,其中一侧为需要过滤的低浓度液体,称为原料液;另一侧为人工配制的高浓度溶液,称为汲取液。正渗透技术的分离机理为:以汲取液和原料液之间的渗透压差为驱动力,驱使水从低渗透压的一侧流向高渗透压的另一侧^[1]。与反渗透膜、纳滤膜、超滤膜等压力驱动的分选过程不同,正渗透技术不依靠任何外加压力,具有能源消耗低、分离效率高且分离范围广、污染小以及产水率高等优越的性能,因而在海水淡化、食品浓缩、工业废水处理、发电、药物控制释放等工业应用领域有着广阔的发展前景^[2]。

虽然近年来正渗透技术在全球污水处理及海水淡化等方面显示出巨大的优势,但在实际应用中,正渗透技术的效果并不令人满意,许多现实因素制约

着其过滤效率,例如浓差极化问题^[3]、正渗透汲取液中溶质的反混现象^[4]、膜污染^[5]以及通量和截留间的 trade-off 效应^[6]等。其中内浓差极化现象的影响尤为严重。内浓差极化是由于正渗透膜的支撑层阻碍了溶质的流动和扩散,导致汲取液一侧的溶液被稀释,而原料液一侧的溶质发生积累导致浓度上升^[7],从而大幅度缩小膜两侧的有效渗透压差,使膜的过滤效率远低于理论值。由于内浓差极化现象发生在正渗透膜内部,无法像外浓差极化一样通过改变外部环境,例如过滤流速、外加横流等方法来缓解,因此需要通过改变支撑层结构来降低内浓差极化。

纳米纤维膜具有内部联通的孔结构、较低的弯曲度和较大的孔隙率^[8],这些结构特性极适合作为正渗透膜的支撑层,用纳米纤维膜作为支撑层制备的正渗透膜结构系数很低、水通量较高^[9-10]。但纳

基金项目:国家自然科学基金(11575126);天津市自然科学基金(16JCZDJC36400)

作者简介:孙晚莹(1994-),女,硕士研究生,研究方向为正渗透膜的结构设计。

米纤维的原料选择问题成为人们争论的焦点之一^[11],如果疏水性材料作为正渗透膜的支撑层则膜的浸润性较差,有可能会加重正渗透过程中的内浓差极化现象,而且可能会导致水通量下降。而亲水性纤维在水中会发生高度的膨胀,这会严重影响正渗透膜的机械性能和使用寿命^[12]。

为解决这一问题,本研究采用一种简单有效的表面改性方法对疏水性聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜进行表面亲水改性,在纤维表层的PAN分子上接枝含氧官能团^[13],使原本疏水的PAN纳米纤维膜表面呈亲水性,从而获得较高的水通量和较低的结构系数,并探究水解参数对膜水解程度的影响,达到使纤维表面完全水解且不损伤其内部完整性、维持原有机械性能的目的。随后在纳米纤维膜上组装一层壳聚糖过渡层,在此基础上进行界面聚合制备出正渗透膜,并对正渗透膜进行测试和表征。

1 实验部分

1.1 PAN 纳米纤维膜的制备及表面亲水改性

将PAN粉末与N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合,于60℃搅拌12h,配制成12%(wt,质量分数,下同)PAN纺丝液,通过静电纺丝技术制备PAN纳米纤维膜。静电纺丝所用电压为20kV,推进速度为1.5mL/h,接收距离15cm。纺丝过程均在25℃、相对湿度30%的密闭环境中进行。

配制1mol/L的NaOH水溶液,加热至55℃后放入3组PAN纳米纤维膜中,分别恒温处理10min、30min、60min,使膜在溶液中发生不同程度的水解反应,之后用去离子水反复清洗。

1.2 正渗透膜的制备

配制2%的醋酸水溶液,加入质量分数3.5%的壳聚糖粉末和质量分数0.15%的聚乙二醇常温搅拌5h,然后置于真空烘箱中脱泡24h。将PAN纳米纤维膜固定在洁净的玻璃板上,用自制刮刀将壳聚糖铸膜液在纳米纤维膜表面刮涂均匀并在50℃烘箱中干燥30min,待壳聚糖凝固成膜后,将得到的复合纳米纤维支撑层浸泡在2%的NaOH水溶液中对壳聚糖进行不溶性处理。

配制质量分数2%的间苯二胺水相溶液和质量分数0.1%的均苯三甲酰氯油相溶液,将复合纳米纤维支撑层分别在水相和油相中浸泡,之后在75℃烘箱中热处理10min,取出后用去离子水反复冲洗。

1.3 性能测试

用场发射扫描电子显微镜(SEM,S4800型,日

本Hitachi)表征PAN纳米纤维膜以及界面聚合后正渗透膜的表面形貌,使用Image J软件量取100处纤维直径并统计其直径分布以及平均直径。用接触角测试仪(JC2000D1型,上海中晨)表征不同水解时间下PAN纳米纤维膜的表面亲水性。用万能强力仪(3369型,美国Instron公司)表征不同水解时间PAN纳米纤维膜的机械性能,如干燥和润湿状态下的拉伸断裂强度、弹性模量以及断裂伸长率。为降低偶然性,每组样品取5个试样进行测试并计算平均值。

1.4 过滤性能测试

用错流正渗透装置(TQ100型,上海同沁环保科技有限公司)测试不同水解时间下正渗透膜的正渗透过滤性能。过滤系统中的汲取液为1.5mol/L的NaCl水溶液,原料液为去离子水,采用正渗透模式(选择层面向原料液)测试,膜两侧的压力恒定为68.95kPa,原料液与汲取液的横流流速均为1.5L/min,循环过程中通过2台热交换器使两侧溶液温度均保持在(23±1)℃。

过滤过程中用电子天平持续记录原料液的质量变化并连接计算机获取数据,正渗透膜的水通量计算方法见式(1):

$$J_v = \frac{\Delta m_{\text{feed}} / \rho_{\text{feed}}}{A_m \times \Delta t} \quad (1)$$

式中, J_v 为正渗透膜的水通量,L/(m²·h); ρ_{feed} 为原料密度,kg/m³; Δm_{feed} 为测试时间内原料液的质量变化,g; Δt 为测试时间,h; A_m 为正渗透过滤过程中膜的有效面积,m²。

正渗透膜的盐通量(J_s)由测试前后原料液质量以及电导率的变化共同作为评估标准^[14]。正渗透膜的结构系数也是表征内浓差极化的重要标准。结构系数在正渗透模式下的计算方法见式(2):

$$J_v = \frac{D}{S} \left[\ln \frac{A\pi_{\text{draw}} - J_v + B}{A\pi_{\text{feed}} + B} \right] \quad (2)$$

式中, D 为溶质的扩散系数; S 为正渗透膜的结构系数; π_{draw} 和 π_{feed} 分别为驱动液和原料液的渗透压,Pa; A 和 B 分别为反渗透模式下的盐渗透性和纯水渗透性,L/(m²·h·MPa)。

2 结果与讨论

2.1 PAN 纳米纤维膜的形貌表征

图1为PAN纳米纤维膜的SEM图及其纤维直径分布图。从图1(a)可以看出,采用静电纺丝法成功制备出连续、均匀且无序排列的PAN纳米纤

维膜。从图 1(b)可以看出,PAN 纳米纤维膜的纤维直径接近一半都分布在 180~210nm 之间,通过计算得出纤维平均直径为 230nm。

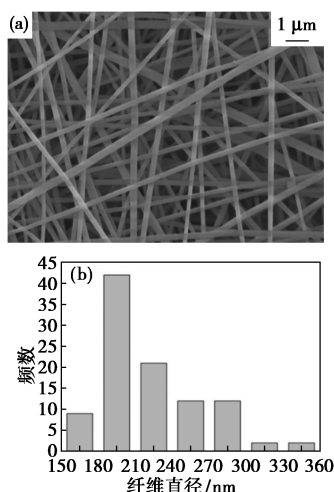


图 1 PAN 纳米纤维膜的 SEM 图(a)及其纤维直径分布图(b)

2.2 水解时间对 PAN 纳米纤维膜表面形貌的影响

水解时间对 PAN 纳米纤维膜表面形貌的影响通过直观的观察表现为水解时间延长时,会加深纳米纤维膜表面的颜色。图 2 为不同水解时间条件下 PAN 纳米纤维膜的 SEM 图。由图可以看出:水解时间为 10min 时,PAN 纳米纤维膜无明显变化,与 PAN 原膜相同,表面平整且颜色为白色;当水解时间延长到 30min 时,纳米纤维膜呈浅黄色,外形依然平整;而水解时间达到 60min 时,纳米纤维膜变为深黄色,膜结构已经出现变形以及分层现象,完整性遭到破坏。总体来看,不同水解时间条件下 PAN 纳米纤维的微观形貌无明显改变,这可能是由于对

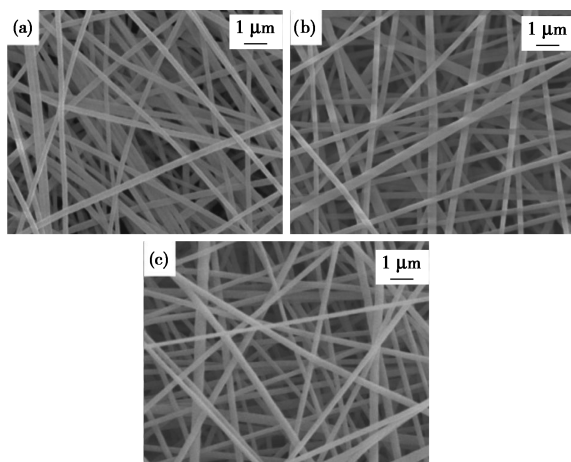


图 2 不同水解时间条件下 PAN 纳米纤维膜的 SEM 图
[(a)10min;(b)30min;(c)60min]

试样做了烘干处理,干燥后的纤维失水不再膨胀,恢复了正常的形貌。

2.3 水解时间对 PAN 纳米纤维膜机械性能的影响

表 1 为水解时间不同时 PAN 纳米纤维膜的机械性能(包括拉伸断裂强度、杨氏模量以及断裂伸长率)。从表可以看出,延长水解时间会导致 PAN 纳米纤维膜机械性能下降。主要原因是水解反应在 PAN 分子链上接枝含氧官能团的同时会使分子链发生断裂,分子结构遭到破坏而造成纳米纤维膜机械性能下降^[15]。从表 1 还可以看出:水解时间为 10min 时,PAN 纳米纤维膜的拉伸断裂强度比 PAN 原膜略微下降;水解时间为 30min 时,PAN 纳米纤维膜的机械性能均出现小幅下降,说明 30min 以内的水解反应主要发生在纤维表面,对纳米纤维膜内部结构及其总体机械性能影响不大。而当水解时间延长到 60min 时,反应已深入到纤维内部,此时 PAN 纳米纤维膜的拉伸断裂强度以及断裂伸长率均出现大幅度下降,说明纳米纤维的内部结构已遭到破坏。

表 1 水解时间不同时 PAN 纳米纤维膜的机械性能

水解 时间/ min	拉伸断裂强度/MPa		杨氏模量/MPa		断裂伸长率/%	
	干燥 状态	润湿 状态	干燥 状态	润湿 状态	干燥 状态	润湿 状态
0	8.5	7.4	39.8	31.8	10.6	35.8
10	8.2	6.7	36.6	25.6	9.7	27.3
30	7.1	4.6	28.3	18.9	8.2	20.0
60	3.8	1.7	18.6	7.2	5.0	11.5

2.4 水解时间对 PAN 纳米纤维膜表面亲水性的影响

图 3 为水解时间不同时 PAN 纳米纤维膜的表面接触角。由图可知,水解时间对 PAN 纳米纤维膜表面亲水性有着决定性的影响。图 3(a)为未水解的 PAN 原膜的接触角,PAN 原膜的接触角高达 95°,呈疏水性。而水解仅 10min 之后,PAN 纳米纤维膜的接触角就比原膜降低了 40%,达到了 55.5°[见图 3(b)],说明此时纤维表面已经部分水解。当水解时间延长到 30min 时,PAN 纳米纤维膜的接触角已经下降到了 11°[见图 3(c)],呈现出良好的亲水性,说明此时纳米纤维表面水解较为充分。水解时间延长到 60min 时,纳米纤维膜的接触角达到了 9°[见图 3(d)],比水解 30min 时仅降低了 2°,说明水解时间达到 30min 后再继续延长水解时间对 PAN 纳米纤维膜表面亲水性影响不大。

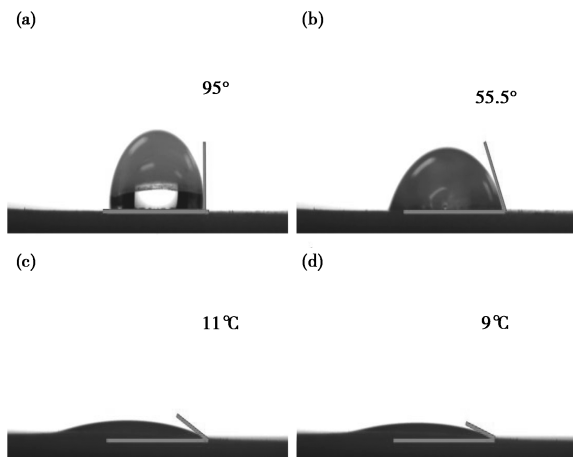


图 3 水解时间不同时 PAN 纳米纤维膜的表面接触角
[(a)未水解;(b)10min;(c)30min;(d)60min]

2.5 正渗透膜的表面形貌分析

图 4 为不同水解时间条件下用 PAN 纳米纤维膜作支撑层制备的正渗透膜的 SEM 图。从图可看出典型的聚酰胺界面聚合层的褶皱结构连续、均匀地分布在纳米纤维膜表面,说明界面聚合反应成功地在支撑层表面形成了一层聚酰胺选择层,且透过表面还能隐约观察到内部纳米纤维的痕迹。

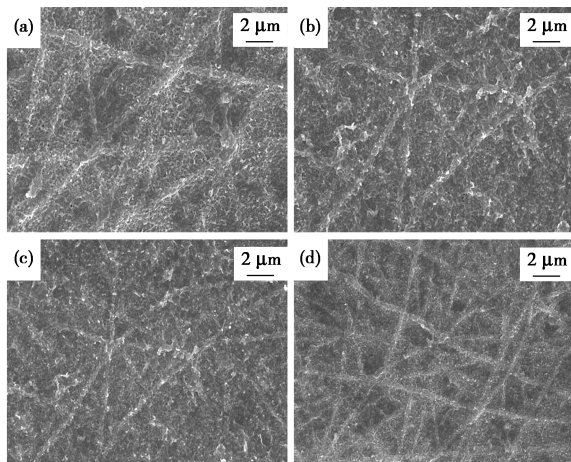


图 4 不同水解时间条件下用 PAN 纳米纤维膜作支撑层制备的正渗透膜的 SEM 图
[(a)未水解;(b)10min;(c)30min;(d)60min]

2.6 水解时间对正渗透膜渗透性能的影响

图 5 为水解时间对正渗透膜水通量及盐通量的影响。由图可知,用水解后的 PAN 纳米纤维膜作支撑层制备的正渗透膜的渗透性能均优于用未水解 PAN 纳米纤维膜作支撑层制备的正渗透膜。这体现了亲水性支撑层在过滤过程中的优势,亲水性的支撑层可以使正渗透膜在水中得到充分的浸润,有利于溶液在正渗透膜中的流动和扩散,不仅有利于

通量的提升,还有利于正渗透膜内部溶液的循环流动,避免溶质的积累或者汲取液的稀释,从而使内浓差极化问题得到缓解,这一点在表 2 中得到了印证。不同水解时间条件下制备的正渗透膜的过滤性能见表 2。由表可以看出,正渗透膜的结构系数随水解时间的延长不断缩小,尤其是水解时间从 0 延长到 30min 时,结构系数的下降尤为明显,说明支撑层的亲水性与正渗透膜的结构系数有直接关系,亲水性越强结构系数越低,这与 2.4 节中 PAN 纳米纤维膜接触角的变化趋势相符。

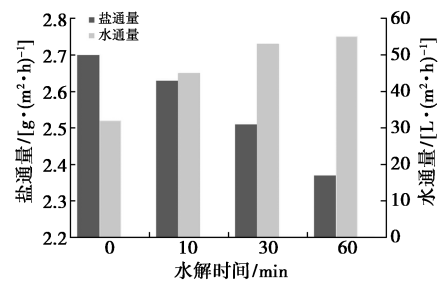


图 5 水解时间对正渗透膜盐通量及水通量的影响

表 2 正渗透膜的过滤性能

水解时间/min	截留率/%	结构系数/nm	纯水渗透性/[L·(m²·h·MPa)⁻¹]	盐渗透性/[L·(m²·h·MPa)⁻¹]
0	95	368	34.3	12.4
10	95	285	36.8	13.9
30	93	179	48.2	13.5
60	92	164	50.3	14.7

3 结论

(1)采用静电纺丝技术制备 PAN 纳米纤维膜,通过表面亲水改性制备出 PAN 纳米纤维膜作支撑层的正渗透膜,解决了亲水性纤维在水中高度膨胀、具备膜机械性能下降的问题。

(2)当水解时间为 30min 时,PAN 纳米纤维膜极好的亲水性,接触角从 95°降至 11°,且基本保留了 PAN 原膜的机械性能。说明水解 30min 时,纳米纤维表面已充分水解而内部结构尚未遭到破坏。

(3)通过正渗透性能测试可看出,对 PAN 纳米纤维膜的表面亲水改性有效地提高了正渗透膜的通量,大幅度降低了正渗透膜的结构系数。结合机械性能与正渗透过滤测试可以看出,水解时间为 30min 时,用 PAN 纳米纤维膜作支撑层制备的正渗

透膜性能最佳,既具有良好的机械性能又具有较好的过滤效果。

参考文献

- [1] Abu-Zeid E R, Zhang Y, Dong H, et al. A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique[J]. Desalination, 2015, 356: 1-14.
- [2] Cath T Y, Childress A E, Elimelech M. Forward osmosis: principles, applications, and recent developments[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1): 70-87.
- [3] Ma N, Wei J, Qi S, et al. Nanocomposite substrates for controlling internal concentration polarization in forward osmosis membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 441(15): 54-62.
- [4] Yong J S, Phillip W A, Elimelech M. Coupled reverse draw solute permeation and water flux in forward osmosis with neutral draw solutes[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 392(2): 9-17.
- [5] Breinig M, Mayer P, Harjung A, et al. Determination of a constant membrane structure parameter in forward osmosis processes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1): 241-248.
- [6] Lay W C L, Liu Y, Fane A G. Impacts of salinity on the performance of high retention membrane bioreactors for water reclamation: a review[J]. Water Research, 2010, 44(1): 21-40.
- [7] Liu Q, Li J, Zhou Z, et al. Hydrophilic mineral coating of membrane substrate for reducing internal concentration polarization (ICP) in forward osmosis[J]. Scientific Reports, 2016, 6(10): 19593.
- [8] 曹鼎,付志峰,李从举.静电纺丝技术在过滤中的应用进展[J].化工新材料, 2011, 39(8): 15-18.
- [9] Song X, Liu Z, Sun D D. Nano gives the answer: breaking the bottleneck of internal concentration polarization with a nanofiber composite forward osmosis membrane for a high water production rate[J]. Advanced Materials, 2011, 23(29): 3256-3260.
- [10] Bui N N, Mccutcheon J R. Nanoparticle-embedded nanofibers in highly permselective thin-film nanocomposite membranes for forward osmosis[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 518: 338-346.
- [11] 姚春梅,黄锋林,魏取福,等.静电纺聚乳酸纳米纤维复合滤料的过滤性能研究[J].化工新型材料, 2012, 40(4): 122-124.
- [12] Huang L, Arena J T, Mccutcheon J R. Surface modified PVDF nanofiber supported thin film composite membranes for forward osmosis[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 499: 352-360.
- [13] 陈兆文,范海明,管迎梅,等.部分水解 PAN 纤维的性能研究[J].舰船防化, 2007(6): 1-6.
- [14] Wei J, Qiu C, Tang C Y, et al. Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 372(1): 292-302.
- [15] 徐强.水解条件对聚丙烯腈水解产物结构和性能的影响[D].济南:山东轻工业学院, 2010.
- 收稿日期: 2017-12-19
修稿日期: 2019-01-18
- =====
- (上接第 103 页)
- [2] Kim J S, Dudina D V, Kim J C, et al. Properties of Cu-based nanocomposites produced by mechanically-activated self-propagating high-temperature synthesis and spark-plasma sintering[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2010, 10(1): 252-257.
- [3] Chen T Y, Lu W, Liu W, et al. Preparation of purity Al_2O_3 for LED sapphire materials by ammonium aluminum sulfate and its performance [J]. Advanced Materials Research, 2014, 1053: 50-55.
- [4] Fathy A, Shehata F, Abdelhameed M, et al. Compressive and wear resistance of nanometric alumina reinforced copper matrix composites[J]. Materials & Design, 2012, 36: 100-107.
- [5] Nachum S, Fleck N A, Ashby M F, et al. The microstructural basis for the mechanical properties and electrical resistivity of nanocrystalline Cu- Al_2O_3 [J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 527(20): 5065-5071.
- [6] 申坤,汪明朴,郭明星,等. Cu-0.23% Al_2O_3 弥散强化铜合金的高温变形特性研究[J].金属学报, 2009, 45(5): 597-604.
- [7] 张孟杰,范润华.新型氧化铝陶瓷基复合材料的制备和应用[J].化工新材料, 2002, 30(8): 27-28; 36.
- [8] Zu G Q, Shen J, Wang W Q, et al. Synthesis and thermal behavior of high-surface-area monolithic alumina aerogels[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(S1): 522-529.
- [9] Rajkovic V, Bozic D, Jovanovic M T. Effects of copper and Al_2O_3 particles on characteristics of Cu- Al_2O_3 composites[J]. Materials & Design, 2010, 31(4): 1962-1970.
- [10] Zhang X H, Lin C G, Cui S, et al. Microstructure and properties of Al_2O_3 dispersion-strengthened copper fabricated by reactive synthesis process[J]. Rare Metals, 2014, 33(2): 191-195.
- [11] Amirthan G, Udayakumar A, Prasad V V B, et al. Synthesis and characterization of Si/ SiC ceramics prepared using cotton fabric[J]. Ceramics International, 2009, 35(3): 967-973.
- [12] 李达,陈沙鸥,朱海玲,等. 遗传材料的研究理念和研究进展[J].材料导报, 2006, 20(10): 5-7.
- [13] 杨尔慧,王俊勃,王蒙,等.不同诱导剂对氧化铝陶瓷性能的影响与分析[J].应用化工, 2015, 44(9): 1609-1612.
- [14] Loes J, B C L, Zhurinsk A, et al. Optimized vacuum/pressure sol impregnation processing of wood for the synthesis of porous, biomorphic SiC ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(8): 1513-1519.
- [15] 刘奋军,姬妍,孟庆森,等.镁合金表面激光熔敷+搅拌摩擦加工 Al-Cu 涂层的显微组织与性能[J].中国有色金属学报, 2017, 27(10): 1981-1987.
- 收稿日期: 2018-04-10
修稿日期: 2019-01-06