

静电纺-LbL 技术制备[CTS/SA]_{c/l}PVA 纳米复合膜及其性能研究

王娇娜 潘思博 王其智 漆 麟 李凤飞 方亦男 李秀艳*

(北京服装学院材料科学与工程学院,北京服装学院服装材料研究开发与评价
北京市重点实验室,北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心,北京 100029)

摘 要 结合层层组合法,以静电纺聚乙烯醇(PVA)为基底,壳聚糖(CTS)和海藻酸钠(SA)为聚电解质,制备复合纳米纤维膜用于吸附盐离子和重金属离子。研究表明,最佳的聚电解质溶液浓度均为 2.5g/L,最佳组装机层数分别为 2 和 6.5 层,其中对于盐离子,Al³⁺ 去除率最高;对于重金属离子,Ba²⁺ 去除率最高。一次使用时长 2~6h 为最佳,去除率波动在 10%左右,通量为 0.85L/(m²·h)。实验证明,该膜在重金属处理方面有良好的发展潜力。

关键词 静电纺丝,纳米纤维,层层组装,动态吸附,离子

Preparation, characterization and metal ion dynamic adsorption of [CTS/SA]_{c/l}PVA using layer-by-layer assembly coating

Wang Jiaona Pan Sibao Wang Qizhi Qi Lin Li Fengfei Fang Yinan Li Xiuyan

(College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing Engineering
Research Center of Textile Nanofiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract Electrospun PVA was used as support layer to prepare composite nanofibrous membranes with chitosan and sodium alginate of different concentrations and bilayers for dynamic adsorption of common metal ions and heavy metal ions via layer-by-layer assembly. The optimum concentration of polyelectrolyte solution was 2.5g/L, and the number of layers was 2 and 6.5, respectively. The removal rate of Al³⁺ in the removed common ions was the highest, and the removal rate of Ba²⁺ in heavy metal ions was the highest. The removal rate fluctuated around 10%, and the flux was 0.85L/(m²·h). Experimental results showed that the membrane had a good potential for development in the processing of heavy metals.

Key words electrospun, nanofibrous, layer-by-layer assembly, dynamic adsorption, metal ion

全球范围内日益严重的淡水短缺与污染,以及对化学精细化需求的不断增长,加速了对基于膜过滤与分离技术的追求。膜过滤与分离技术具有成本效益好、能量消耗低与易于操作的特点^[1-3]。重金属污染物一般来自于工业排放的废水、废气,属于难降解污染物,对环境的危害巨大。常见的重金属污染物包括 Ba(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)和 Cu(Ⅱ)等^[4]。治疗胃病所用食用的钡餐主要成分是 BaSO₄,在人体内可稳

定存在,不会对人造成重金属中毒,但离子形态下的 Ba(Ⅱ)可被人体吸收,造成呕吐、绞痛、腹泻、心跳变缓且不规律、短暂的血压升高、痉挛性的震颤和肌肉麻痹等症状^[5]。Cd 的污染物常见于电镀、化工等工业生产, Cd(Ⅱ)的化合物有较强的稳定性,在人体中不易排出,长期富集对呼吸道和生殖系统有极大损害^[6]。Cu 是植物生长所需的微量元素,且相对 Cd 和 Ba, Cu 在人们日常生活中属于常见金属,产生

基金项目:国家自然科学基金项目(51503005、2127400);北京市自然科学基金资助项目(2182014);北京服装学院实培计划项目;北京市科协“金桥工程种子资金”;北京市教育委员会科技计划一般项目(SQKM201710012004);北京服装学院高水平教师队伍建设专项资金(BIFTQG201801);北京市科技北京百名领军人才工程(Z161100004916168);北京市百万人才工程(110403000402);北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目-北京市长城学者培育计划(CIT&TCD20150306)

作者简介:王娇娜(1985-),女,讲师,主要研究方向为可穿戴纺织材料与纳米技术。

联系人:李秀艳(1970-),女,教授,主要研究方向为纳米材料与应用。

的污染容易被人们忽视。矿业废水常伴有 Cu(II), 过量 Cu(II) 会影响农作物生长, 对食用了这种农作物的人来说, 也具有潜在危害。

本实验使用层层组装法(LbL)将阳离子型电解质壳聚糖(CTS)和聚阴离子型电解质海藻酸钠(SA)逐层交替沉积在静电纺纳米纤维基底上, 二者均为水溶性高聚物, 其结合包括静电吸附和形成凝胶两重机制^[7-9]。CTS是天然的螯合物介质, 而SA中所含的羧酸根则可对金属离子产生螯合作用, 两种物质协同作用可对重金属离子吸附起到良好效果。实验所用到的纳米纤维原料为聚乙烯醇(PVA), 是一种水溶性高聚物, 经抗水解处理后适宜用作动态吸附。本实验通过对组装层数和聚电解质浓度的改变, 研究了所制备的复合膜对重金属离子的吸附效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:PVA(聚合度 1750±50), 北京益利精细化学品有限公司; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS), 国药集团化学试剂有限公司; CTS、SA, 分析纯, 上海国药化学试剂有限公司; 戊二醛 50%(GA50%), AlCl₃, 天津市福晨化学试剂厂; 乙酸、丙酮、CaCl₂, 分析纯, 北京通广精细化工公司; 丙三醇、NaCl、KCl、MgSO₄·6H₂O、CuCl₂·2H₂O、BaCl₂·2H₂O, 分析纯, 北京化工厂; CdCl₂·2.5H₂O(分析纯), 天津市光复科技发展有限公司。

主要仪器: 静电纺丝机(自制); 电热鼓风干燥箱(DL102), 天津市实验仪器厂; 磁力搅拌器(HJ-1), 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; pH 酸度计(PB-10), 德国赛多利斯公司; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F), 日本电子株式会社; 傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Prestige-21), 日本岛津公司; 台式匀胶机(KW-4A), 中国科学院微电子研究所; 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, SPECTRO CIROS CCD), 德国派克分析仪器公司。

1.2 实验过程

1.2.1 静电纺丝-LbL 制备纳米复合膜

参考本实验室前期有关制备工艺, 配制 7%(wt, 质量分数, 下同)的 PVA 水溶液, 加入 0.1%的 SDBS, 在 90℃ 水浴中加热搅拌 3h 得到静电纺丝液; 然后在电压为 -20kV、接收距离为 15cm、推进速度为 0.5mL/h 的条件下, 纺丝 4h; 再将静电纺丝 PVA 纳米纤维膜进行交联, 最佳交联参数参考自刘

燕君等的研究^[10]; 然后使用 LbL 技术制备 [CTS/SA]_{c/l}PVA[其中, c 表示聚电解质(PEL)浓度, l 表示组装的层数]纳米复合膜。由于静电纺丝时使用的电压为负电, 纤维膜表面会带负电。因此, 将带有无纺布基底的纤维膜正面先浸泡在聚阳离子 CTS 溶液中 3min, 然后将纤维膜正面朝上置于匀胶机上进行匀胶; 同样的, 将膜再浸泡于 SA 溶液中 3min 后匀胶; CTS 和 SA 均匀胶完成记为组装了一层; 全部组装完后将纤维膜在自然状态下风干; 制备完成的复合膜以 [CTS/SA]_{c/l}PVA 表示, 例如 [CTS/SA]_{3/8}PVA 表示聚电解质浓度为 3g/L, 自组装层数为 8 层的复合膜。

1.2.2 动态吸附实验

分别用 KCl、NaCl、CaCl₂、MgSO₄·6H₂O、AlCl₃、BaCl₂·2H₂O、CdCl₂·2.5H₂O 和 CuCl₂·2H₂O 配制 100mg/L 混合溶液。动态吸附装置如图 1 所示。氮气气压控制在 0.05MPa, 保持搅拌状态, 通量计算式如公式(1)所示。

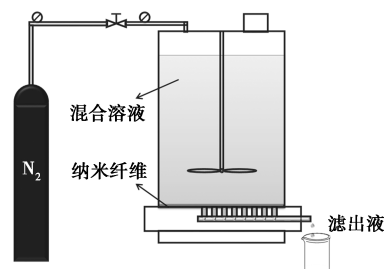


图1 动态吸附装置图

$$F = V / (A \cdot T) \quad (1)$$

式中, F 为膜的通量, $L / (m^2 \cdot h \cdot bar)$; ΔV 为单位过滤时间内量筒接收的滤出液体积, L ; t 为过滤时间, h ; A 为膜的有效过滤面积, m^2 ; P 为实验压力, bar 。

1.2.3 [CTS/SA]_{c/l}PVA 纳米复合膜表征与测试

利用扫描电镜观察纳米纤维和层层组装后的表面形貌, 利用傅里叶变换红外分光镜分析附着在膜表面的物质, 利用 ICP-OES 检测经过稀释后滤出液的离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

图 2 为样品的 SEM 图。由图可见, 交联前静电纺丝 PVA 纳米纤维[图 2(a)]粗细较均匀且较直, 表面未见串珠或溶剂蒸发不完全的部分, 表明制备出了良好的 PVA 纳米纤维膜。在图 2(b)中,

PVA 纳米纤维通过在 GA50% 和丙酮中浸泡吸水溶胀,纤维直径变粗,纤维间由于—OH 的存在形成了分子间氢键作用粘连。图 2(c)是交联 PVA 纤维膜组装后复合膜的 SEM 图。挑选效果最佳的聚电解质溶液浓度均为 2.5g/L,最佳层数分别为 2 层[图 2(c)]和 6.5 层[图 2(d)]的复合膜作为代表,由图可见,纤维结构可透过薄薄的 PEL 层看到,且随层数增加复合膜表面更加致密,纳米纤维被覆盖,[CTS/SA]_{c/l}PVA 复合膜制备成功。

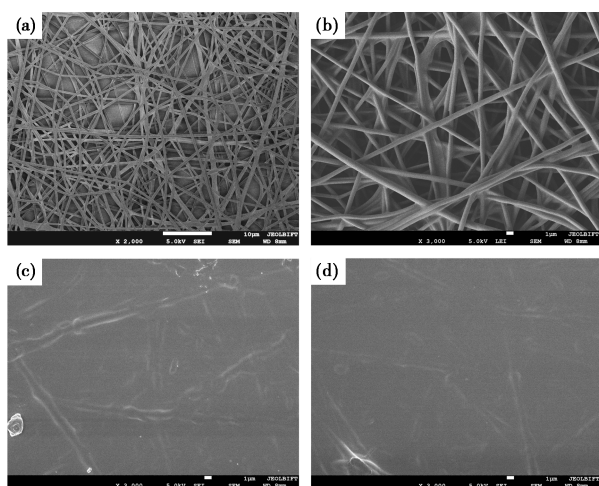


图 2 样品的 SEM 图

[(a)交联前 PVA;(b)交联后 PVA;(c)[CTS/SA]_{2.5/2}PVA;
(d)[CTS/SA]_{2.5/6.5}PVA]

2.2 FT-IR 分析

图 3 为 PVA 纳米纤维膜交联前后以及[CTS/SA]_{3/8}PVA 复合膜的 FT-IR 图,从中可以看出,静电纺丝 PVA 纳米纤维膜的 FT-IR 谱图(图 3a),在 3300.39cm⁻¹处为—OH 伸缩振动峰,由于含有大量的—OH,因而其亲水性优异。相比之下,交联后的 PVA 纤维膜的 FT-IR 谱图(图 3b)中,—OH 振动的吸收峰 3380.17cm⁻¹大大减弱,这是因为 PVA 与交联剂 GA50%发生缩醛化反应,使—OH 减少,但也因此使复合膜耐水性得到提高^[11],图 3(b)中 1007.52cm⁻¹处为醚键(—C—O—C—)特征峰,由交联反应生成,表明交联反应的成功。交联后的谱图上 1719.53cm⁻¹处很强的吸收峰是羰基(—C=O)的吸收峰,说明交联剂的存在。在图 3(c)中可以看到,在 1563.41cm⁻¹处是—NH₂ 的变形振动,是 CTS 特有基团;1403.65cm⁻¹处—COO—对称伸缩振动,为 SA 特有基团。说明交联后的 PVA 膜上都被成功组装上 CTS 和 SA,复合纳米纤维膜制备成功。

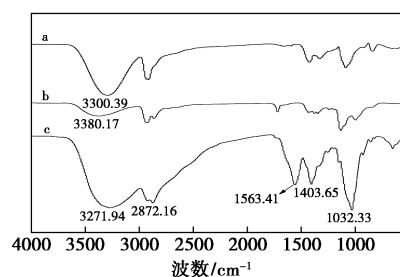
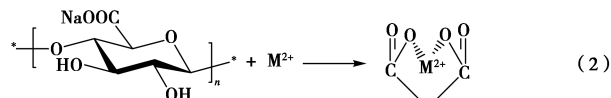
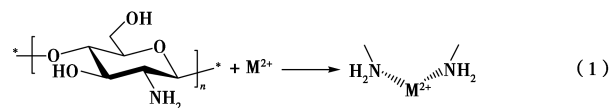


图 3 样品的 FT-IR 谱图

(a:交联前 PVA;b:交联后 PVA;
c:交联后[CTS/SA]_{3/8}PVA 复合膜)

2.3 ICP-OES 测试分析

反应式(1)为 CTS 吸附重金属离子时发生的化学反应,其原理类似聚乙烯亚胺(PEI)与 Cu²⁺ 的反应,胺基 N 原子赋予 CTS 很强的受电子性,这表现在它对金属离子能产生很强的螯合作用^[12];反应式(2)为 SA 与重金属离子发生的化学反应,其原理主要为静电吸附作用^[13],类似聚丙烯酸(PAA)螯合重金属的反应^[14],Na⁺ 在溶液中呈现离子状态,—COO—所带的负电荷可与 M²⁺ 相互吸引,从而达到去除重金属离子的目的。CTS 和 SA 两种物质对 M²⁺ 均有去除作用,但对同一种重金属离子的去除效果有优劣之别,对不同重金属离子也有一定的选择性。



2.3.1 动态吸附盐离子分析

图 4(a)—图 4(e)为组装了不同浓度和层数的 PEL 的 PVA 复合膜,其“M”形状的趋势说明当最外层物质为 CTS 时,吸附效果下降明显。图中可明显看出,对于盐离子的去除效率,呈现的趋势为 Al³⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > Na⁺ > K⁺,大体按照 M³⁺ > M²⁺ > M⁺ 的情况进行吸附,说明本实验中,静电吸附作用占据主导地位。PEL 层数的增加虽然使静电吸附的吸附位点得到纵向的增加,但吸附效果却并未有明显提升,可能是因为静电吸附作用多作用于复合膜表面^[15],增加层数并没有明显作用。反观图 4(f),同为组装了 2 层 PEL 层的复合膜,随着 PEL 浓度的增加,复合膜的静电吸附能力得到提升,吸附效果得到增强,但在 2.5g/L 之后,浓度下降不再明显。因此,这里挑选[CTS/SA]_{2.5/2} PVA 复合膜,作为后续实验的样品。

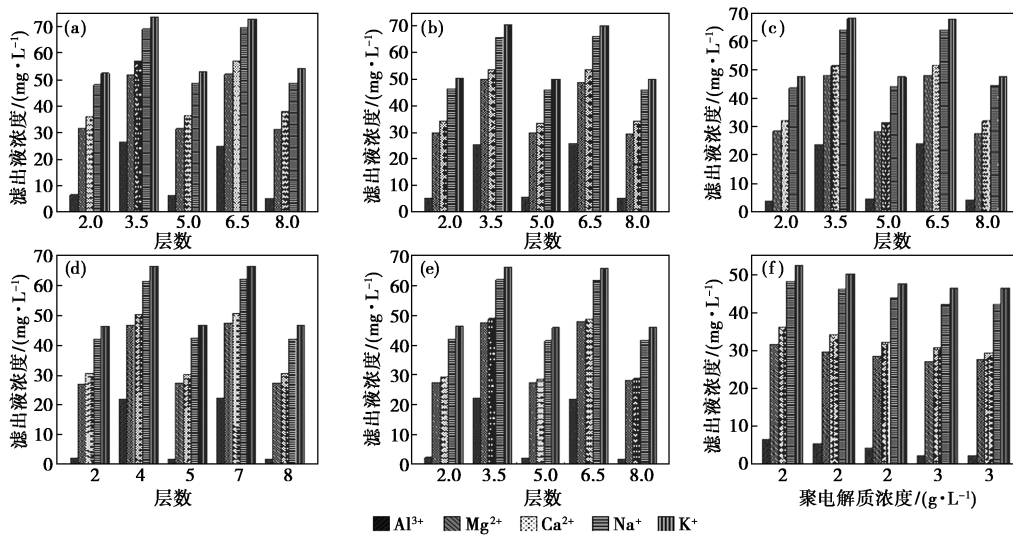
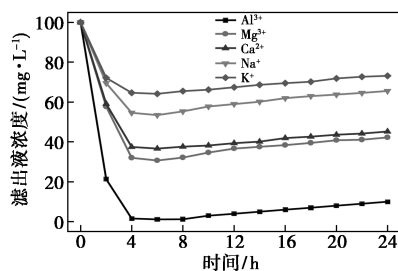


图4 不同 PEL 浓度和层数的复合膜对普通金属离子滤出液浓度

[(a) 1.0 g/L; (b) 1.5 g/L; (c) 2.0 g/L; (d) 2.5 g/L; (e) 3.0 g/L;

(f) 不同浓度 PEL 沉积 2 层时的普通金属滤出液浓度和通量]

图 5 为 [CTS/SA]_{2.5/2} PVA 复合膜去除盐离子时长的研究,此时复合膜表面的 PEL 层已经过交联。研究过程需要向封闭端过滤装置中及时补充新的混合液,每 2h 取样一次,持续 24h。由图可见,滤出液离子浓度遵循 $\text{Al}^{3+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^{+} < \text{K}^{+}$ 的规律, Al^{3+} 依旧是去除效率最高的离子。在 0~4h 时间内,复合膜对 5 种离子均有较好的吸附效果;4~8h 时,滤出液离子浓度呈现平稳,说明此时吸附达到平衡;8h 之后,5 种金属离子的滤出液浓度开始上升,说明复合膜吸附效率开始下降;一直到 24h 时,滤出液离子浓度下降程度在 10% 以内。5 种滤出液离子浓度均在 4~6h 之间达到最低,结果发现, [CTS/SA]_{2.5/2} PVA 复合膜对 Al^{3+} 最大去除率为 98.9%,对 Mg^{2+} 最大去除率为 69.4%,对 Ca^{2+} 最大去除率为 63.3%,对 Na^{+} 最大去除率为 46.7%,对 K^{+} 最大去除率为 35.9%。

图5 [CTS/SA]_{2.5/2} PVA 复合膜的使用时长与效率关系曲线

2.3.2 动态吸附重金属离子分析

图 6(a)~(e) 为组装了 1.0、1.5、2.0、2.5 和

3.0 g/L 的 5 种不同 PEL 层数 PVA 复合膜。因为 CTS 上的 $-\text{NH}_2$ 和 SA 中 $-\text{COO}-$ 均可与重金属离子发生反应,但对同一种重金属离子的去除效果有优劣之别,对不同重金属离子也有一定的选择性,因此出现了图 7 所呈现出的“W”状吸附曲线。由图 7 可知,去除效果最好的是 Ba^{2+} ,其次为 Cu^{2+} ,最后为 Cd^{2+} ,且无论最外层物质是 CTS 还是 SA,都呈现这一规律,说明该两种 PEL 对重金属离子的去除呈现出相同的选择性。对于最外层物质为同种 PEL 的复合膜来说,PEL 组装层数的变化对于金属离子吸附没有明显区别[如图 6(a)],当最外层为 3.5 层和 6.5 层时,滤出液中重金属离子浓度持平,可见层数的增加并未对吸附效果有明显改善;而当最外层为 2 层、5 层和 8 层时,滤出液浓度同样未有明显下降,说明层数增加对吸附效果改善不大。相比于普通金属离子吸附中呈现出的“M”型吸附模式,此处静电吸附力依旧存在,只是未占主导地位。从离子半径的角度来分析, $r(\text{Ba}^{2+}) > r(\text{Cd}^{2+}) > r(\text{Cu}^{2+})$ [16],如若动态吸附实验中,复合膜对离子的截留效果占据主导,那么离子的去除效果应遵循 $\text{Ba}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$,而实验结果并非存在这种规律,因此可以排除动态吸附的主要去除方式为重金属离子截留。从滤出液中 3 种重金属离子的浓度可以很容易知道,当最外层 PEL 为 CTS 时, M^{2+} 的去除效果最好,说明在动态吸附实验中,方程式(2)所指示的反应占据优势。为此,挑选吸附效率较高且通量较合适的 [CTS/SA]_{2.5/6.5} PVA 作为后续实验的样品。

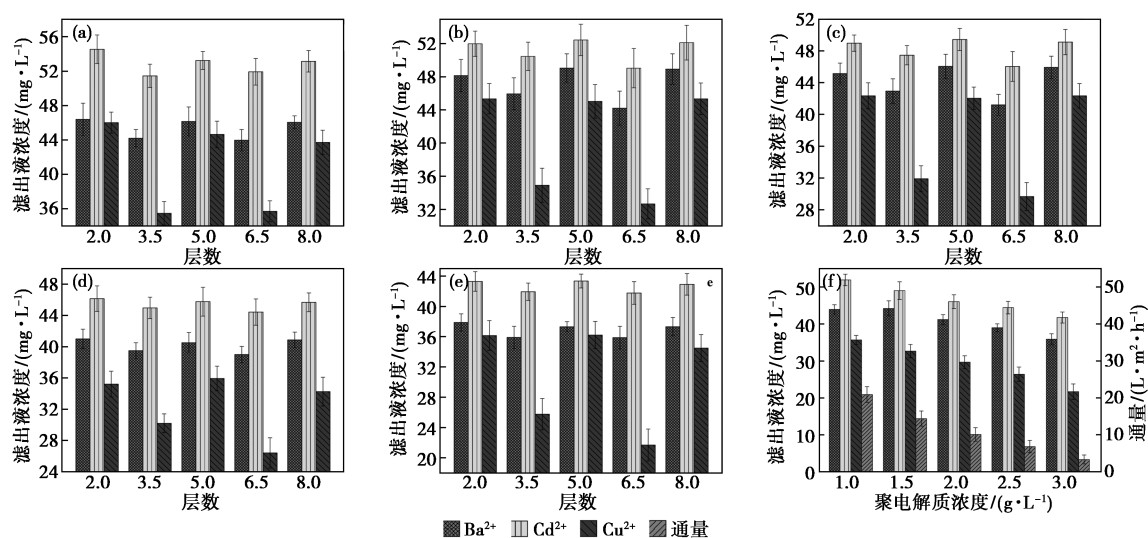
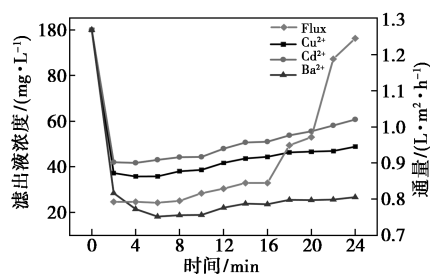


图 6 不同 PEL 浓度和层数的复合膜重金属离子滤出液浓度

[(a) 1.0 g/L; (b) 1.5 g/L; (c) 2.0 g/L; (d) 2.5 g/L; (e) 3.0 g/L;

(f) 不同浓度 PEL 沉积 6.5 层时的重金属滤出液浓度和通量]

图 7 为复合膜用于重金属离子吸附的时长研究,测试方法与普通离子吸附的时长研究相同。由图可见,随着时间的增加,滤出液浓度不断增大,去除率不断下降。4h 时 Cd^{2+} 吸附达到饱和,此后,滤出液浓度不断上升,6h 时 Cu^{2+} 吸附达到饱和,此后滤出液浓度不断上升;而 Ba^{2+} 约在 10h 时达到饱和,后吸附效果开始明显下降。从一次使用时长的研究中不难发现,复合膜的使用时长稳定在 10h 以内,2~24h 期间对各离子去除效率的变化稳定在 10% 左右。在 24h 内,复合膜的通量呈上升趋势,这可能和 PVA 在溶液中的浸泡时间长有关,长时间的吸水溶胀使得 PVA 分子间氢键逐渐减弱,孔隙增大,从而使透水能力增强,对重金属离子的去除效率下降也可能与此有关。

图 7 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{2.5/6.5}$ PVA 复合膜的使用时长与效率曲线

3 结论

本研究以静电纺丝与 LBL 技术相结合的方法制备了 $[\text{CTS}/\text{SA}]_{c/l}$ PVA 复合纳米纤维膜,在用来去除普通金属离子时,CTS 和 SA 的最适宜浓度和

层数分别为 2.5 g/L 和 2 层;在去除重金属离子时,其最适宜的浓度和层数为 2.5 g/L 和 6.5 层。进一步对其 PEL 表面进行交联,可有效提高复合膜抗水解性能。复合膜一次使用时长的探究表明,当气压控制在 0.05 MPa 时,去除普通金属离子时对 Al^{3+} 去除效果最佳,去除率最高达到 98.8%;而在去除重金属离子时对 Ba^{2+} 去除效果最佳,去除率最高达 71.8%,使用时长在 24h 以内时复合膜性能下降不大。

然而,从本实验中可以看到,复合膜动态吸附的去除率虽比较高,但通量太小,不利于实现工业化。随着静电纺丝和材料改性技术的发展,今后一定可以制备出吸附性能更好、通量更大的纳米纤维膜应用于大规模的金属离子处理。

参考文献

- [1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. Nature, 2008, 452(7185): 301-310.
- [2] Logan B E, Elimelech M. Membrane-based processes for sustainable power generation using water[J]. Nature, 2012, 488(7411): 313-319.
- [3] Aghakouchak A, Feldman D, Hoerling M, et al. Water and climate: recognize anthropogenic drought[J]. Nature, 2015, 524(7566): 409-411.
- [4] Duruibe J O, Ogwuegbu M O C, Ekwurugwu J N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects[J]. International Journal of Physical Sciences, 2007, 2(5): 112-118.
- [5] 郭玉佩. 急性氯化钡中毒病人的抢救与护理[J]. 中华护理杂志, 2003, 38(9): 745-746.
- [6] 詹杰, 魏树和. 钡中毒的干预措施与机理分析[J]. 生态毒理学报, 2012, 07(4): 354-359.

(下转第 101 页)