

功能材料

含酰肼基 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的制备及其染料分离性能

崔昕皓¹, 赵亚欣¹, 周延红², 淡玄玄², 蒋 琨^{1*}, 王贺云^{1*}

[1. 石河子大学 化学化工学院, 新疆 石河子 832003; 2. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆 石河子 832003]

摘要: 首先合成了含有高分子链段聚乙二醇(PEG-400)结构的聚合物单体聚(1,4-苯二甲酸二肼-2,5-聚乙二醇)(DTH-400), 然后通过 2,5-二乙氧基对苯二甲酰肼(DTH)、DTH-400、三醛基间苯三酚(Tp)界面聚合, 制备了含有 PEG-400 链段的 PolyDTH-400_x/羧基化聚丙烯腈(CPAN)复合纳滤膜(简称 PolyDTH-400_x/CPAN 膜, 其中 x 为 DTH-400 物质的量与 DTH-400 和 DTH 物质的量之和的比值, 下同), 并探究了 $n(\text{DTH-400}) : n(\text{DTH})$ 对膜的孔径以及染料分离性能的影响。结果表明, 高分子链的引入不仅有效地缩小了共价有机骨架材料分离层的孔径, 而且提高了 PolyDTH-400_x/CPAN 膜的结晶性能和机械性能, 使其具有良好的力学性能和热稳定性。当 $n(\text{DTH-400}) : n(\text{DTH}) = 1 : 2$ 时, 制备的 PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 膜性能最佳, 其对考马斯亮蓝 R-250 的截留率达 99.86%, 纯水通量为 $25.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa})$ 。

关键词: 共价有机骨架材料; 复合纳滤膜; 聚合物单体; 孔径调控; 染料分离; 功能材料

中图分类号: TQ028.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2025)10-2115-09

Preparation and dye separation performance of PolyDTH-400_x/CPAN composite nanofiltration membranes containing acylhydrazone group

CUI Xinhao¹, ZHAO Yaxin¹, ZHOU Yanhong², DAN Xuanxuan², JIANG Kun^{1*}, WANG Heyun^{1*}

[1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, China; 2. Xinjiang Tianye (Group) Co., Ltd., Shihezi 832003, Xinjiang, China]

Abstract: Poly(1,4-phenylenedihydrazine-2,5-ethyl glycol) (DTH-400) containing polyethylene glycol (PEG-400) segment structure was firstly synthesized, and PolyDTH-400_x/carboxylated polyacrylonitrile (CPAN) composite nanofiltration membranes for short PolyDTH-400_x/CPAN membranes (herein, x is the molar ratio of DTH-400 to DTH-400 and DTH, the same as below) containing PEG-400 segment were then prepared from interfacial polymerization of 2,5-diethoxyterephthaloyl hydrazide (DTH), DTH-400 and trialdehyde phloroglucinol (Tp). The effect of $n(\text{DTH-400}) : n(\text{DTH})$ on the pore size and the dye separation performance of membrane obtained were analyzed. The results showed that the introduction of polymer chains not only effectively reduced the pore size of the separation layer of covalent organic framework material, but also improved the crystallization and mechanical properties of PolyDTH-400_x/CPAN membranes. When $n(\text{DTH-400}) : n(\text{DTH})$ was 1 : 2, the prepared PolyDTH-400_{1/3}/CPAN membrane exhibited the best performance. The rejection rate of PolyDTH-400_{1/3}/CPAN membrane for Coomassie brilliant blue R-250 was 99.86%, and the pure water flux was $25.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa})$.

Key words: covalent organic framework materials; composite nanofiltration membranes; polymer monomers; pore size regulation; dye separation; functional materials

收稿日期: 2024-10-17; 定用日期: 2024-12-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240813

基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目(22168033); 兵团揭榜挂帅项目(2023AA006)

作者简介: 崔昕皓(2000—), 男, 硕士生, E-mail: 554630350@qq.com。联系人: 蒋 琨(1986—), 女, 实验师, E-mail: 1900783066@qq.com; 王贺云(1975—), 女, 教授, E-mail: whyun@shzu.edu.cn。

共价有机框架材料 (COF) 是一类新型的晶体多孔材料, 具有开放规整的孔道结构、低密度、高比表面积以及易结构设计等特点, 被广泛应用于气体储存、催化、光电传感和分离领域^[1]。目前, 报道的绝大多数 COF 膜的孔径属于纳滤膜 (孔径为 0.001~0.01 μm) 范畴, 因此, COF 纳滤膜的应用较广泛, 但由于折中效应使得膜在分离时会出现渗透通量和选择性此消彼长的现象, 使其在膜分离领域的应用具有一定的限制。COF 的制备主要通过溶剂热法, 由于材料在生长过程中存在缺陷, 通常得到粉末状 COF, 而且 COF 在保持结构完整的情况下无法溶解在有机溶剂中, 因此严重限制了 COF 膜的制备。目前, COF 膜的制备方法主要包括界面聚合、真空抽滤、COF 膜生长在基板上等。界面聚合法具有简单高效的特点, 一般是由水相和有机相不互溶分层形成界面, 聚合反应在界面上进行。所以选择的原料必须满足一种原料溶于水, 另一种原料溶于有机相中, 由于水和有机溶剂不互溶, 严重限制了原料的传输, 使得传统的界面聚合反应产率较低。目前, 所制备的自支撑 COF 膜机械加工性能较差, 严重地限制了 COF 膜的研究与利用^[2-4]。

大多数 COF 合成反应是可逆的脱水反应, 存在水稳定性差等问题。含酰胺基 COF 通过不可逆的烯醇-酮互变异构反应得到具有稳定性强的含酰胺键的酰胺类 COF, 这为 COF 材料在分离染料废水方面的应用提供了可能^[5-7]。大多数酰胺类 COF 的孔径尺寸为 0.8~4.9 nm, 比绝大部分液体分子或气体分子的尺寸要大, 为了实现精准的分离, 需要对 COF 膜孔径进行调控, 以便更广泛地用于纳滤膜分离领域。线型高分子材料具有良好的柔韧性、机械加工性, 并且易成膜, 被广泛应用在复合膜制备中。文献^[6-8]报道了利用线型高分子化合物作为 COF 的构筑单体, 通过室温界面聚合法成功地合成了一种高分子-COF 膜 (PolyCOFs)。一方面, PolyCOFs 可以自发地形成无缺陷的、自支撑的、高机械性能的连续膜; 另一方面, 引入的高分子化合物可以横穿孔道, 调节孔径的大小, 得到孔径 1.3 nm 的 PolyCOF 膜。综上所述, 在 COF 中引入高分子链段是一种可改善 COF 膜的机械加工性能和化学稳定性, 并可对膜的孔径进行调控的有效方法^[9-11]。该法具有操作简单、

制膜条件温和、膜厚度易调控, 且制膜方式灵活等优点, 因而受到越来越多的关注。

本文首先合成了含有高分子链段聚乙二醇 (PEG-400) 结构的胺单体——聚(1,4-苯二甲酸二肼-2,5-聚乙二醇) (DTH-400), 然后采用界面聚合法在羧基化聚丙烯腈 (CPAN) 超滤膜表面制备出 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜 [其中, x 为 DTH-400 物质的量与 DTH-400 和 2,5-二羟基对苯二甲酰肼 (DTH) 物质的量之和的比值, 下同], 通过调控单体 DTH、DTH-400、三醛基间苯三酚 (Tp) 在界面聚合反应中的配比, 研究了 DTH-400 对 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的形成、结晶性能和孔道结构的影响, 并对 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜染料分离性能进行测试。以期可为可调孔径 PolyCOFs 膜的制备提供研究思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

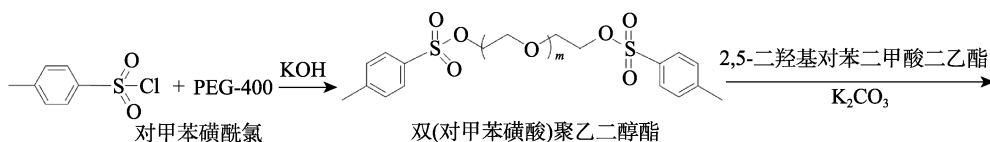
DTH、Tp、PEG-400、对甲苯磺酰氯, 分析纯, 吉林中科科华科技有限公司; 均三甲苯、1,4-二氧六环、NaOH、无水乙醇、四氢呋喃 (THF)、二氯甲烷、石油醚、2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯、 K_2CO_3 、水合肼, 分析纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 聚丙烯腈 (PAN) 超滤膜, 中科瑞阳有限公司; 无水甲醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 正辛酸 (NOA)、甲基橙、刚果红、考马斯亮蓝 R-250、酸性品红、铬黑 T, 分析纯, 阿达玛斯试剂有限公司。

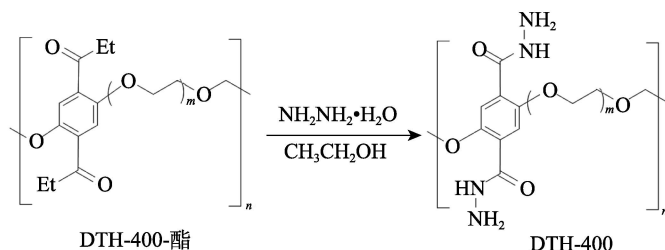
ADVANCE 400 MHz 型核磁共振波谱仪、Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; Alliance 高效气相色谱仪 (GPC), 美国沃特世公司; SU8020 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; ASAP 2460 型全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET), 美国 Merck 公司; EasyDrop 型水接触角测量仪, 德国 KRÜSS GmbH 公司; STA449F3 型同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; UV-2600 型紫外-可见分光光度计, 日本岛津公司。

1.2 步骤

1.2.1 DTH-400 的制备

参考文献[9]的方法合成聚合物单体 DTH-400, 其合成路线如下所示:





化合物双(对甲苯磺酸)聚乙二醇酯的制备: 首先, 将 20.0 g (50 mmol) PEG-400 和 28.6 g (150 mmol) 对甲苯磺酰氯溶解在装有 100.0 mL THF 的 250 mL 单口烧瓶中; 然后, 在 50 mL 烧杯中配制 20.0 mL 浓度为 8.0 mol/L 的 KOH 甲醇溶液, 缓慢地将其滴加到单口烧瓶中, 在室温下搅拌反应 24 h。旋蒸除去 THF 溶剂, 加入 50.0 mL 水溶解后得到淡黄色油状液体, 再经旋蒸, 得到淡黄色油状液体, 用二氯甲烷萃取出水相, 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 并经减压浓缩后, 通过快速色谱柱纯化 (石油醚与乙酸乙酯体积比为 3 : 2), 得到淡黄色油状黏稠液体 33.5 g, 即目标产物双(对甲苯磺酸)聚乙二醇酯。

DTH-400-酯的制备: 在 N₂ 保护下, 将 2.03 g (8.0 mmol) 2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯、2.80 g (8 mmol) 双(对甲苯磺酸)聚乙二醇酯和 4.42 g (32 mmol) K₂CO₃ 依次加入装有 50.0 mL DMF 的二颈圆底烧瓶中, 升温至 80 °C 反应 24 h。反应结束后, 得到淡棕黄色固体, 通过透析法 [截留相对分子质量 (简称分子量) <2000] 将产物装入透析袋中以去离子水为介质纯化 7 d 后, 经 -40 °C 冷冻干燥 12 h 得到棕黄色固体, 即 DTH-400-酯 [聚(1,4-

苯二甲酸乙酯-2,5-聚乙二醇)]^[9]。

DHT-400 的制备: 首先, 将 2.50 g DHT-400-酯溶于 90.0 mL 无水乙醇和 12.0 mL 水合肼组成的混合溶液中; 然后, 将混合物搅拌下加热至 85 °C, 持续反应 48 h; 反应结束后, 冷却至室温。通过旋蒸除去乙醇, 在截留分子量 <2000 的透析袋中以去离子水为介质纯化残留液体 7 d, 经 -40 °C 冷冻干燥 24 h, 得到棕色黏稠液体 2.16 g, 即聚合物 DTH-400 [聚(1,4-苯二甲酸二胍-2,5-聚乙二醇)]。

1.2.2 PolyDTH-400_x 膜的制备

首先, 将水相单体 DTH-400 和 DTH 分别溶于 10 mL 水与二氧六环混合溶剂 (两者体积比 1 : 1) 中, 配成浓度均为 0.75 mmol/L 的水相溶液, 并倒入 25 mL 烧杯中; 同时配制 10 mL 含 0.50 mmol/L Tp 和 2.25 mmol/L NOA 的均三甲苯油相溶液, 并将其滴加 (1 h) 到水相溶液中, 室温下反应 72 h, 其反应过程如图 1 所示, 将得到的成膜液在铺膜台上均匀铺膜, 然后静置晾干 24 h, 再将其在 80 °C 真空烘箱中干燥 2 h, 得到 PolyDTH-400_x 膜 (4 cm × 4 cm)^[9]。仅以 DTH-400 为水相单体制备的膜标记为 PolyDTH-400 膜。仅以 DTH 为水相单体制备的膜标记为 TpDTH 膜。

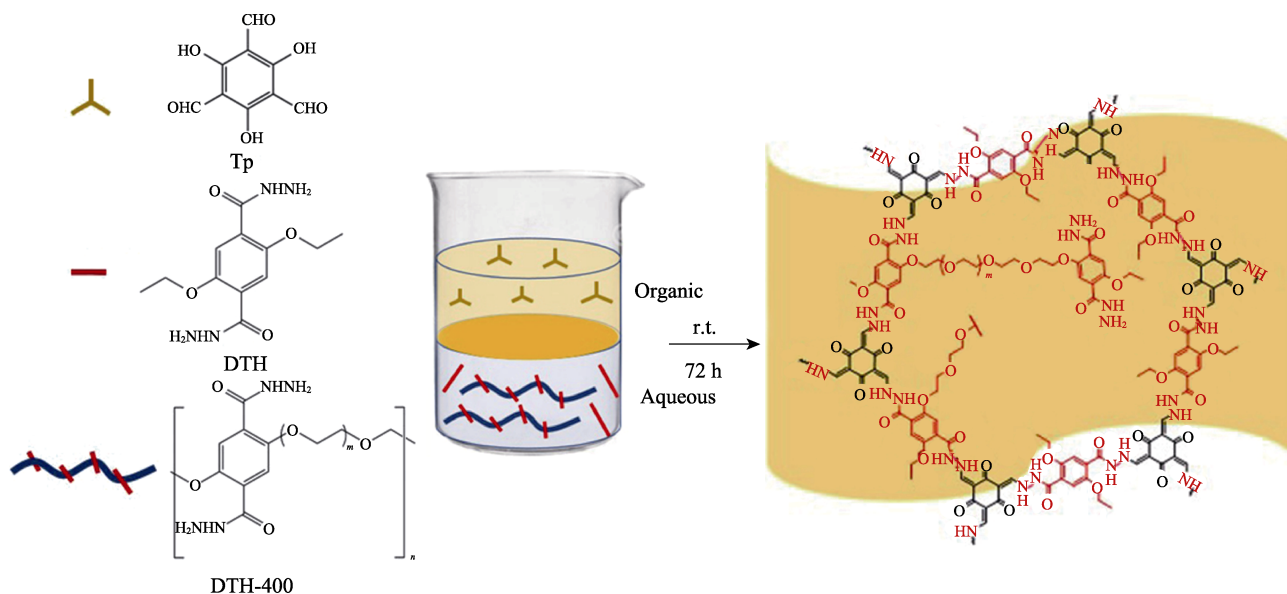


图 1 TpDTH 膜、PolyDTH-400 膜、PolyDTH-400_x 膜的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of TpDTH, PolyDTH-400 and PolyDTH-400_x membranes

1.2.3 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的制备

首先, 配制 60 mL 浓度为 0.75 mmol/L 胺单体的水相溶液, 其中, DTH-400 与 DTH 物质的量之比分别为 1:0、1:1、1:2; 配制 60 mL 油相溶液, 即 Tp 浓度为 0.50 mmol/L、NOA 浓度为 2.25 mmol/L 的均三甲苯溶液。然后, 采用 NaOH 碱性水解工艺对 PAN 膜进行羧基化改性, 将裁剪后的 PAN 膜 (4 cm×4 cm) 完全浸入 100 mL 浓度为 0.40 mol/L 的 NaOH 水溶液中, 加热至 60 °C, 水解 1 h, 再用去离子水冲洗至中性, 并在 90 °C 真空烘箱中干燥 2 h, 得到羧基化聚丙烯腈 (CPAN) 超滤膜。将 CPAN 超滤膜置入自制的复合膜反应池 (图 2) 中, 分别倒入两相溶液, 于室温下反应 72 h^[9], 将膜取出于室温下晾干 24 h, 得到复合膜。所制备的复合膜分别标记为 PolyDTH-400/CPAN (仅添加 DTH-400)、PolyDTH-400_{1/2}/CPAN、PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合纳滤膜。按照上述步骤, 仅以 DTH 为水相单体, 未添加 DTH-400 制作的膜标记为 TpDTH/CPAN 膜。

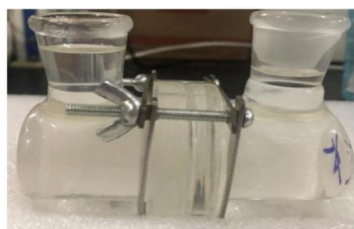


图 2 自制复合膜反应池

Fig. 2 Self made composite membrane reaction tank

1.3 表征

核磁共振波谱测试: 选用 DMSO-*d*₆ 为溶剂, 将 3 mg 产物溶于其中, 测试范围为 δ 0~10。

FTIR 测试: 使用 KBr 压片, 测试条件为分辨率为 4 cm⁻¹、扫描次数 32、扫描范围 4000~400 cm⁻¹。

SEM 测试: 通过 SEM 观察膜的截面形貌, 先将膜在质量分数为 30% 甘油水溶液中浸泡 24 h, 然后室温下干燥, 随后在液氮中脆断。通过 SEM 观察膜的表面形貌, 先将膜分散在质量分数 99.5% 的乙醇水溶液中 6 h, 然后将分散液滴加至硅片上室温下干燥, 管电压 5 kV。

XRD 测试: 采用 XRD 对膜的晶体结构进行测试, Cu K α 靶, $\lambda=0.1542$ nm, $2\theta=3^\circ\sim50^\circ$, 扫描速率 4 (°)/min。

BET 测试: 取 0.1 g PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜样品在 100 °C 下脱气 12 h 后, 在 77 K 下进行 N₂ 吸/脱附等温测试。

TGA 测试: PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的热稳定性用 TGA 在 50~600 °C 内进行热重分析, 升温速率 5 °C/min。

UV-Vis 测试: 渗透汽化 (PV) 分离性能测试中

溶质的浓度采用紫外-可见分光光度法测定。

1.4 膜的分离性能测试

采用超滤杯 (UFSC05001 Milipore) 法测定 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的染料分离性能, 杯体容量为 50.0 mL、有效膜面积为 13.4 cm², N₂ 提供驱动压力。具体步骤为: 首先, 将超滤杯加入水, 杯口盖上 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜, 在 5×10^5 Pa 压力下加压 10 min 后, 再通过称重法测量渗透液体积, 进行纯水渗透通量测试, 以确保得到稳定的纯水通量。然后, 在超滤杯中放置染料溶液 (浓度为 1 mmol/L), 杯口盖上 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜, 在 4×10^5 Pa 下以 500 r/min 搅拌并收集滤液。最初收集的 2.0 mL 滤液舍弃, 之后收集 5.0 mL 滤液, 用 UV-Vis 测试溶液在对应波长 (496、560、620、546 和 464 nm) 下的吸光度, 将测试结果带入标准曲线方程, 根据吸光度可算出溶质的浓度。刚果红标准曲线方程为: $y=32.6071x+0.60409$ ($R^2=0.99964$); 考马斯亮蓝 R-250 标准曲线方程为: $y=53.24938x+2.16579$ ($R^2=0.99957$); 铬黑 T 标准曲线方程为: $y=55.40641x+3.67678$ ($R^2=0.99929$); 酸性品红标准曲线方程为: $y=32.26987x+0.85767$ ($R^2=0.99908$); 甲基橙标准曲线方程为: $y=20.3609x+0.24621$ ($R^2=0.99957$), 其中 x 为溶质浓度, mol/L; y 为溶液吸光度。利用式 (1)~(3) 分别求出膜的渗透通量、通量和截留率。

$$J = \frac{L}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$P = \frac{L}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad (2)$$

$$R / \% = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (3)$$

式中: J 为渗透通量, L/(m²·h); L 为渗透液体积, L; A 为膜的有效分离面积, m², t 为渗透时间, h; P 为单位时间内每 1×10^5 Pa 下的通量, L/(m²·h· 10^5 Pa); R 为截留率, %; C_p 、 C_f 分别为滤过液和进料液溶液中溶质的浓度, mol/L。

2 结果与讨论

2.1 DTH-400 的表征分析

为了制备 PolyDTH-400_x 膜, 通过逐步增长聚合反应制备水溶性的含 PEG-400 链段的线型单体 DTH-400。采用 ¹HNMR 对合成产物的结构进行了表征^[12-14], 结果见图 3。

由图 3 可知, 谱图中 δ 2.5 处属于 DMSO-*d*₆ 溶剂峰。如图 3a 所示, δ 7.78 和 7.48 处峰为苯环上碳连接的 H, δ 3.80、4.00 处峰为高分子链段聚乙二醇上与氧原子连接的碳上的 H, δ 3.72~3.61 内多重峰归属于 PEG-400; 图 3b 中, δ 7.32 处单峰为苯

环上碳连接的 H, δ 4.17、1.30 处峰分别对应—CH₂CH₃ 基团上的 H, δ 3.72~3.39 内多重峰归属于 PEG-400; 图 3c 中, δ 9.38 处单峰归属于接枝水合肼后—NH—基团中的 H, δ 7.54 处单峰为苯环上 C 连接的 H, δ 4.23 处单峰为—NH₂ 基团上的 H, δ 3.33~3.78 内多重峰归属于 PEG-400, 合成过程中每一步产物的 ¹HNMR 都可与其结构相对应, 证明了聚合物单体 DTH-400 的成功合成^[7,12,15]。

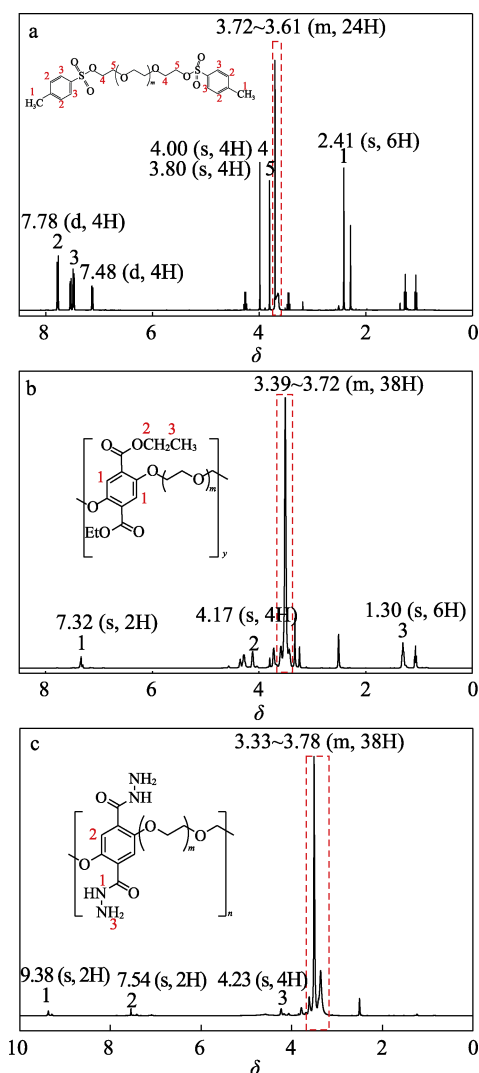


图 3 双(对甲苯磺酸)聚乙二醇酯 (a)、DTH-400-酯 (b)、DTH-400 (c) 的 ¹HNMR 谱图

Fig. 3 ¹HNMR spectra of bis(p-toluenesulfonic acid)polyethylene glycol ester (a), DTH-400-ester (b), DTH-400 (c)

DTH-400-酯的 GPC 结果如表 1 所示, 结果显示, 所合成的 DTH-400-酯数均分子量 (M_n) 为 1949, 重均分子量 (M_w) 为 2338, 分子量分布指数 (PDI) 为 1.20。

表 1 DTH-400 的相对分子质量

Table 1 Relative molecular mass of DTH-400

样品名	M_n	M_w	PDI
DTH-400-酯	1949	2338	1.20

2.2 PolyDTH-400 膜的表征分析

线型聚合物本身具备了柔韧性以及可加工性, 所以通过使用 DTH-400 作为水相单体有望得到具备自支撑能力且结晶性良好的 COF 膜材料, PolyDTH-400 膜反应过程如图 1 所示, 首先将含脒结构的水相单体 (DTH 或 DTH-400) 分别溶解在水和二氧六环混合溶剂中, 同时将油相单体 Tp 溶解在均三甲苯中, 然后将以上 2 种溶液倒入烧杯中, 水和均三甲苯之间形成液-液界面。在此界面上发生聚合反应, 水相溶液中的二氧六环不但可以促进含脒单体的溶解, 还可以与水相和均三甲苯混溶, 促进油相单体向水相溶液有效扩散传质。此外, 在均三甲苯层中加入 NOA 作为催化剂, 可控制界面聚合反应的速率, 提高形成 COF 膜的结晶度。在室温下, 醛和脒之间通过 72 h 聚合反应在溶液界面形成了 COF 膜。使用 DTH 或 DTH-400 为水相反应单体时形成的自支撑膜的状态如图 4 所示。

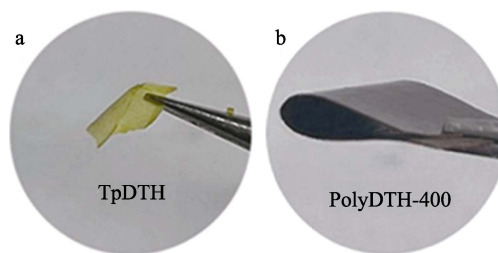


图 4 TpDTH 膜 (a) 与 PolyDTH-400 膜 (b) 的光学照片
Fig. 4 Optical photographs of TpDTH (a) and PolyDTH-400 (b) membranes

从图 4 可以观察到, 以 DTH 为水相反应单体制备的 TpDTH 膜颜色为淡黄色, 非常薄, 力学性能差, 比较脆, 很难完整地界面上转移出来, 转移过程中很容易碎裂; 使用 PolyDTH-400 为水相反应单体制备的 PolyDTH-400 膜的颜色为红褐色, 不透明, 膜机械性能好, 可以完整地界面上取出, 可弯折, 展现出较强的柔韧性。图 5 为 PolyDTH-400 膜的 SEM 图, 可以看到, 膜的正面较粗糙, 由粒子形成片层堆叠形成; 膜的背面比较光滑, 表面无缺陷, 片层堆叠紧密^[14]。从膜截面的 SEM 图中可以观察到, 膜侧面堆叠紧密, 厚度为 10.5 μm 。

2.3 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的表征分析

通过 FTIR 分析反应前后 PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合膜表面化学组成变化, 结果见图 6a。由图 6a 可知, 在 1617 和 1109 cm^{-1} 处为界面聚合反应后形成的 PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合膜表面出现的一 C=N—键的伸缩振动峰, 1225 cm^{-1} 处为 PEG-400 中 C—O—C 键的伸缩振动峰, 2873 cm^{-1} 处为—CH₂ 的伸缩振动峰^[16-18]。通过图 6b 也可以看出, PolyDTH-400_x/CPAN 复合膜均在相同位置出现了红

外吸收峰,证明 DTH-400 作为水相线型聚合物反应单体成功引入 PolyDTH-400_x/CPAN 复合膜中。

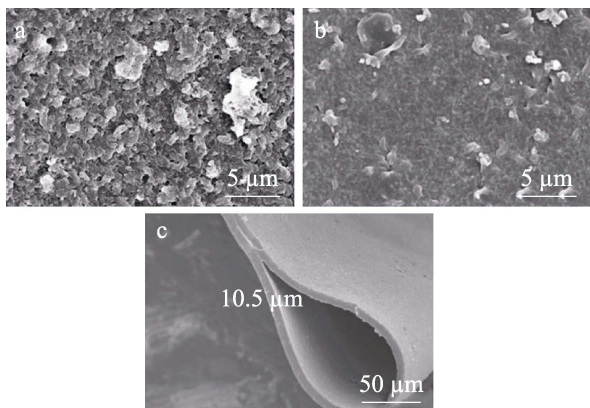


图 5 PolyDTH-400 膜的正面 (a)、背面 (b)、截面 (c) 的 SEM 图

Fig. 5 SEM of front side (a), back side (b) and cross section (c) of PolyDTH-400 membrane

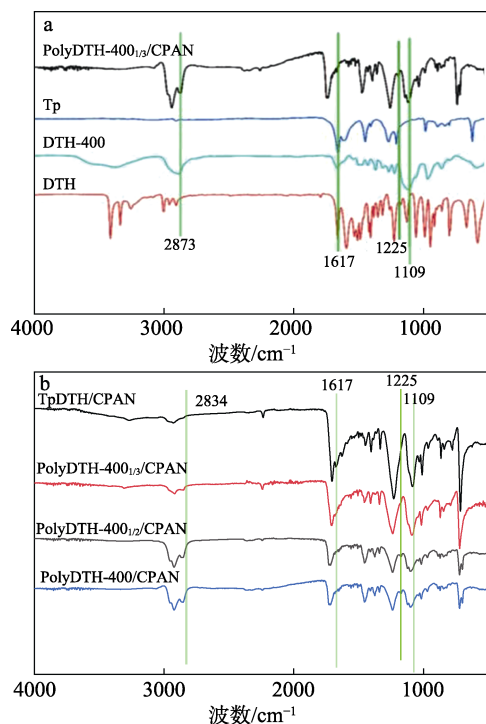


图 6 单体 (a) 及 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的 (b) 的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of monomers (a) and PolyDTH-400_x/CPAN composite nanofiltration membranes (b)

通过 XRD 测定了 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的结晶性,结果如图 7 所示。由图 7 可知, PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合膜展示出最强的结晶性,在 $2\theta=3.01^\circ$ 处峰对应(100)晶面,但随着线型聚合物单体 DTH-400 摩尔分数的增加结晶性能下降,但仍能在 $2\theta=3.01^\circ$ 处观察到微弱的结晶峰^[9]。当线型聚合物单体 DTH-400 摩尔分数较低时,PEG-400 链段

能够较规整地排列进入 COF 的六边形孔道中而不产生缠结;当反应水相单体仅为 DTH-400 时,在 $2\theta=3.01^\circ$ 处观察不到结晶峰,推断原因可能是,存在于 COF 膜孔内的 PEG 链段产生链间缠绕现象,导致 COF 孔道受阻,从而影响 COF 层间 $\pi-\pi$ 堆叠的产生,进而影响了膜的结晶性;另外可能是由于,合成的 COF 膜材料层与层间发生错排,并未形成 AA 堆叠或者 AB 堆叠,导致结晶性不好。

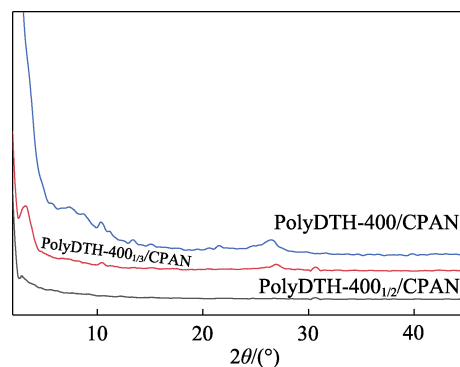


图 7 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of PolyDTH-400_x/CPAN composite membranes

PolyDTH-400_x/CPAN 复合膜表面的亲疏水性会影响渗透组分分子在其表面的溶解性。通过静态水接触角测定 PolyDTH-400_x/CPAN 复合膜表面的亲疏水性,结果见图 8。

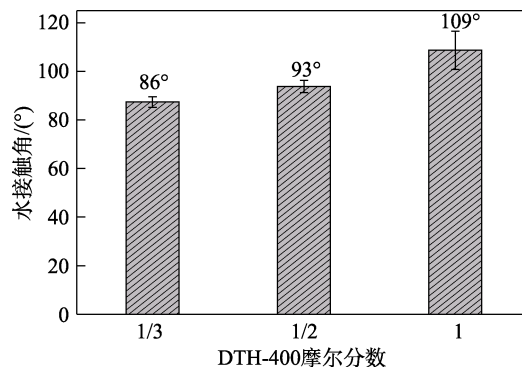


图 8 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的水接触角

Fig. 8 Water contact angle of PolyDTH-400_x/CPAN composite nanofiltration membranes

从图 8 可以观察到,当 $n(\text{DTH-400}) : n(\text{DTH}) = 1 : 2$ 、 $1 : 1$ 和 $1 : 0$ 时, PolyDTH-400_x/CPAN 复合膜的水接触角分别为 86° 、 93° 和 109° ,表明 PolyDTH-400_x/CPAN 复合膜表面从亲水性转变为疏水性,这可能是由于,PEG-400 链段缠绕造成 COF 孔道堵塞,亲水性下降,影响膜的水渗透性^[9]。

PolyDTH-400_x/CPAN 复合膜的低压 N_2 等温吸附/脱附曲线以及孔径分布曲线如图 9 所示。膜的比表

面积分别为 120.34、69.54、30.06 m²/g, 比表面积逐渐下降。比表面积的骤减可归因于, COF 分离层中孔内高分子链段的缠结, 这对膜纯水通量会产生影响。随着 DTH-400 摩尔分数的增加, 膜的平均孔径由 1.75 nm 降至 1.54 nm。

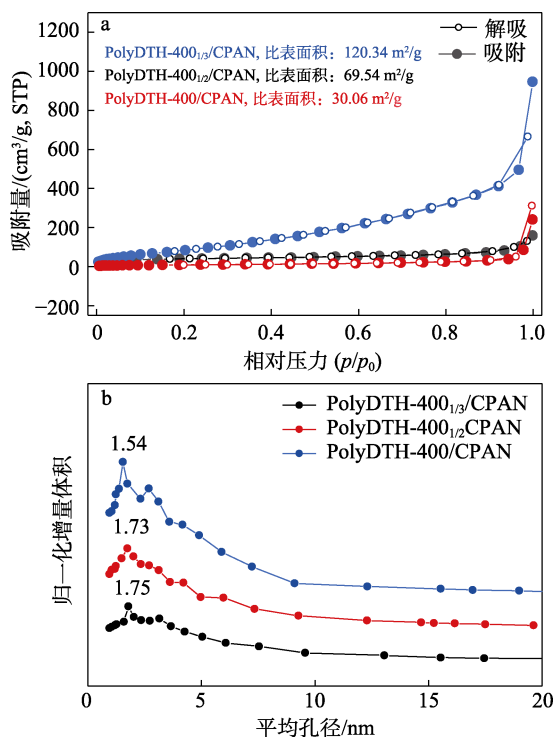


图 9 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的 N₂ 吸/脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 9 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of PolyDTH-400_x/CPAN composite nanofiltration membranes

将反应生长在 CPAN 基膜上的 PolyDTH-400_x 分离层刮下后对其热稳定性进行测试, 结果见图 10。

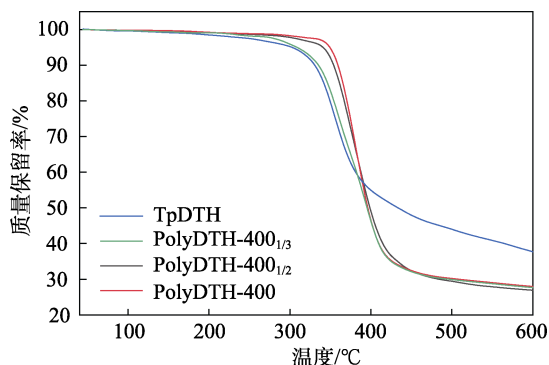


图 10 PolyDTH-400_x 复合纳滤膜的 TGA 曲线

Fig. 10 TGA curves of PolyDTH-400_x composite nanofiltration membranes

由图 10 可知, 在 300 °C 以下所有膜均可以保持其整体框架结构的稳定, 基本没有产生热解。当温度约为 350 °C 时, TpDTH 膜失重最快。随着聚

合物单体 DTH-400 摩尔分数的增多, PolyDTH-400_x 膜的热稳定性随之增强, 热分解温度 (T_d) 由 300 °C 升至 380 °C, 随着聚合物单体 DTH-400 摩尔分数的增加, 形成的 PolyDTH-400_x 膜的结晶性提高, 可以有效提高 PolyDTH-400_x 膜的热稳定性^[19-21]。

2.4 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜分离性能分析

配制了 5 种浓度为 1 mmol/L、pH=7 的不同水溶性阴离子染料溶液, 在超滤杯中进行 PolyDTH-400_x/CPAN 复合膜染料分离性能的测试, 结果如图 11 所示。

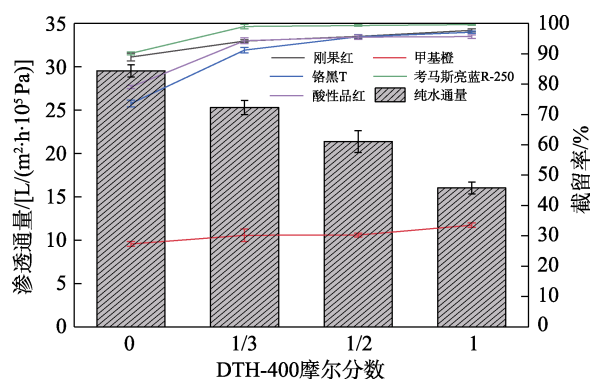


图 11 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的纯水通量及染料分离性能

Fig. 11 Pure water permeance and dye separation performance of PolyDTH-400_x/CPAN composite nanofiltration membranes

从图 11 可以看出, 随着 DTH-400 摩尔分数的增加, 纯水通量不断降低, 这与亲水性和 BET 孔径结果相符。纯水通量的降低可归因于膜表面疏水性的增强和高分子链段在膜内的缠结。对比不同 DTH-400 摩尔分数的 PolyDTH-400_x/CPAN 复合膜, PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合膜纯水通量可达 25.2 L/(m²·h·10⁵ Pa), 其在保持相对较高纯水通量的同时, 对不同分子尺寸的染料截留效果较好, 对小分子染料甲基橙 ($M_w=327$, 平均分子尺寸为 1.1 nm×0.4 nm) 的截留率维持在 30% 左右, 对考马斯亮蓝 R-250 ($M_w=854$, 平均分子尺寸为 1.8 nm×2.3 nm) 的截留率达到 99.86%, 对酸性品红 ($M_w=585.5$, 平均分子尺寸为 1.17 nm×1.13 nm) 的截留率达到 92.93%, 对酸性品红的截留率较纯 TpDTH/CPAN 复合膜提高了 14.8%^[5,10,22]。

最后测试了 PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合膜对浓度为 1 mmol/L 的考马斯亮蓝 R-250 溶液连续过滤下的运行稳定性, 在实验过程中, 每隔一定时间将膜取出, 用甲醇溶剂对膜进行洗脱, 洗脱后继续放入装置中进行测试^[23-26], 结果如图 12 所示。对于考马斯亮蓝 R-250 来说, 其稳定运行后的渗透通量约为

8 L/(m²·h·10⁵ Pa), 5 次循环测试后, PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 膜的截留率仍保持>99%^[27]。

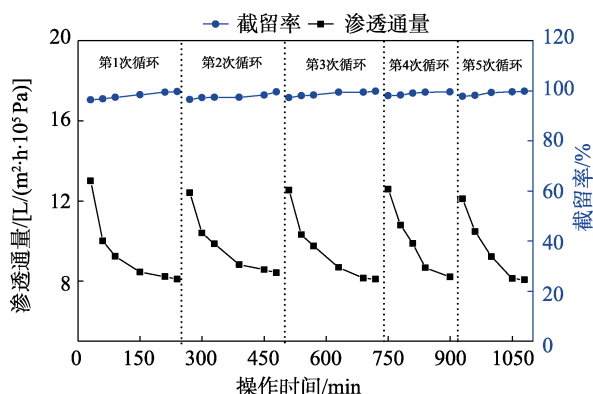


图 12 PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合纳滤膜分离考马斯亮蓝 R-250 溶液的长期稳定性

Fig. 12 Long-term stability of PolyDTH-400_{1/3}/CPAN composite nanofiltration membrane in separation of Coomassie brilliant blue R-250 solution

表 2 为不同种类 COF 膜对酸性品红的分离性能。由表 2 可知,相较于小分子单体合成的 COF 膜,本文所制备的 PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合膜对酸性品红的分离性能展现出较为优异的纯水渗透通量和酸性品红截留率,具有一定的工业化前景。

表 2 不同种类 COF 膜的酸性品红分离性能^[28-31]

Table. 2 Separation performance of acid fuchsin by different types of COF membranes

样品名	纯水渗透通量/ [L/(m ² ·h·10 ⁵ Pa)]	截留率/%
TpDAB-SBC/PSf	15.0	98.3 ^[28]
TpPa/PVDF	60	90.4 ^[29]
COF-LUZ1/PVP PVDF	13.9	93.6 ^[30]
TpPa/HPAN	91.2	13.1 ^[31]
PolyDTH-400 _{1/3} /CPAN	25.2	92.93 (本文)

3 结论

(1) 首先引入含有线型结构的聚合物 DTH-400 作为水相单体,通过界面聚合反应制备了一系列具有机械性能且孔径可调节的 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜,含酰脲基 PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜显示出 COF 材料的优点,如结晶性、多孔性和稳定性,也展现出线型高分子聚合物的柔韧性和机械性能。

(2) PolyDTH-400_x/CPAN 复合纳滤膜的结晶度和孔径可通过改变水相单体 DTH-400 和 DTH 物质的量比进行调整。随着聚合物单体 DTH-400 摩尔分数的增加,膜的比表面积由 120.34 m²/g 降至 30.06 m²/g,表面 COF 膜分离层孔径最小的是 PolyDTH-400/CPAN 复合膜,平均孔径为 1.54 nm。

(3) 当水相单体 DTH-400 与 DTH 物质的量比为 1:2 时,制备的 PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合膜的分离性能最佳,其纯水通量可达 25.2 L/(m²·h·10⁵ Pa),分离浓度为 1 mmol/L 的考马斯亮蓝 R-250 溶液时,截留率可达 99.86%,展现了优异的分离性能;经过 5 次循环测试后, PolyDTH-400_{1/3}/CPAN 复合膜截留率仍可保持在 99%以上,展示出作为染料分离膜的潜力。

参考文献:

- [1] HAO S, JIANG L, LI Y L, *et al.* Facile preparation of COF composite membranes for nanofiltration by stoichiometric spraying layer-by-layer self-assembly[J]. Chemical Communications, 2020, 56(3): 419-422.
- [2] KHAN N A, ZHANG R N, WU H, *et al.* Solid-vapor interface engineered covalent organic framework membranes for molecular separation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(31): 13450-13458.
- [3] MANORANJAN N, ZHANG F, WANG Z Y, *et al.* A single-walled carbon nanotube/covalent organic framework nanocomposite ultrathin membrane with high organic solvent resistance for molecule separation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(47): 53096-53103.
- [4] SUI X, YUAN Z W, LIU C, *et al.* Graphene oxide laminates intercalated with 2D covalent-organic frameworks as a robust nanofiltration membrane[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(19): 9713-9725.
- [5] FENTON J L, BURKE D W, QIAN D W, *et al.* Polycrystalline covalent organic framework films act as adsorbents, not membranes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(3): 1466-1473.
- [6] SONG Z Y, SUN Q, DU J C, *et al.* Smart solvent-responsive covalent organic framework membranes with self-regulating pore size[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(4): 3043-3054.
- [7] SUN Y X, ZHAO J, LI X Z, *et al.* Donnan effect-engineered covalent organic framework membranes toward size- and charge-based precise molecular sieving[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(14): 18550-18558.
- [8] LIANG L P, WANG Y Q, REN W R, *et al.* Ionic-liquid-based aqueous two-phase interfacial polymerization of covalent organic framework membranes for molecular separation[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(11): 9477-9488.
- [9] WANG Z F, YU Q, HUANG Y B, *et al.* PolyCOFs: A new class of freestanding responsive covalent organic framework membranes with high mechanical performance[J]. ACS Central Science, 2019, 5(8): 1352-1359.
- [10] LIU D C, LI K, LI M, *et al.* Moderately crystalline azine-linked covalent organic framework membrane for ultrafast molecular sieving[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(31): 37775-37784.
- [11] HE J, YU L Z, LI Z Y, *et al.* Catalyst regulated interfacial synthesis of self-standing covalent organic framework membranes at room temperature for molecular separation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 629: 428-437.
- [12] ZHANG J Y, SHI Y, HUANG X J, *et al.* Stable construction of covalent organic framework/copper sulfide heterojunction on cellulose fibers with hyperbranched polyamide-amine for efficient photocatalytic degradation of organic dyes[J]. Cellulose, 2023, 30(3): 1773-1789.
- [13] ASIF M B, KIM S, NGUYEN T S, *et al.* Covalent organic framework membranes and water treatment[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(6): 3567-3584.
- [14] BENYETTOU F, JRAD A, MATOUK Z, *et al.* Tunable wettability of a dual-faced covalent organic framework membrane for enhanced water filtration[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(33): 23537-23554.
- [15] ZHANG G M, CHEN G K, DONG M, *et al.* multifunctional bacterial cellulose/covalent organic framework composite membranes with antifouling and antibacterial properties for dye separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(27): 32903-32915.

- [16] LIU X, WANG J R, SHANG Y X, *et al.* Ionic covalent organic framework-based membranes for selective and highly permeable molecular sieving[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(4): 2313-2318.
- [17] PILLI P, KOMMALAPATI H S, GOLLA V M, *et al.* Covalent organic frameworks: Spotlight on applications in the pharmaceutical arena[J]. *Bioanalysis*, 2024, 16(8): 279-305.
- [18] ZHAO Y J, GU H, ZHOU Y L, *et al.* COF-based membranes for liquid phase separation: Preparation, mechanism and perspective[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 141: 63-89.
- [19] ZHENG W, LI A R, WANG X W, *et al.* Construction of hydrophilic covalent organic frameworks and their fast and efficient adsorption of cationic dyes from aqueous solution[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(46): 22185-22194.
- [20] JIANG J, ZHOU S Y, CHEN Z D, *et al.* Facile fabrication of a visible-light stable metal-free g-CN/COF heterojunction with efficiently enhanced photocatalytic activity[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(16): 7538-7547.
- [21] KUMAR S, KUMARI K, SINGH S K, *et al.* Amorphous tetrazine-triazine-functionalized covalent organic framework for adsorption and removal of dyes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(29): 13676-13686.
- [22] HE Y, LIN X G, ZHOU Y M, *et al.* synthesizing highly crystalline self-standing covalent organic framework films through a homogeneous-floating-concentrating strategy for molecular separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(23): 9413-9424.
- [23] DENG W S, ZHANG Z Z, LIU L L, *et al.* Tannin-assisted interfacial polymerization towards COF membranes for efficient dye separation [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(23): 16510-16519.
- [24] GUO Y F, GONG W H, ZHAO L L, *et al.* Click chemistry-induced modification of covalent organic framework/cellulose aerogels for removal of dye and heavy metal ions[J]. *Cellulose*, 2024, 31(15): 9471-9485.
- [25] GUPTA R S, ISLAM S S, MALAKAR A, *et al.* Tuning the surface charge and pore size of IPNs arrests covalent organic nanostructures through exchangeable bonds for the removal of persistent contaminants[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(30): 19094-19108.
- [26] LENG H, XU Y L, XING Y Z, *et al.* Novel three-dimensional fibrous covalent organic frameworks constructed silver amalgam bridging for efficient organic dye adsorption and removal[J]. *Nanoscale*, 2024, 16(34): 16026-16034.
- [27] ZHANG H F (张慧芳), LI T (李涛), MA X F (马小芳), *et al.* Preparation of covalent organic skeleton materials and their applications in the environmental field[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 1867-1883.
- [28] ZHA Z Y, ZHAO S, MA G Q, *et al.* Covalent organic framework membrane reconstructed through intra-pore reaction having tunable performance for molecular separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 285: 120387.
- [29] FAN Q F, LI Z X, LI M Z, *et al.* *In-situ* generation of anti-fouling TpPa/PVDF membranes showing excellent photocatalytic degradation and self-cleaning for dyes in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 343: 127167.
- [30] PAN Y W, LI Z X, SHEN S S, *et al.* Preparation of PVDF mixed matrix membrane based on hydrophilic imine type covalent organic framework (COF) for dye and salt separation[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 686: 133431.
- [31] ZHANG Y Q, TIAN S W, SHA Q K, *et al.* Covalent organic framework membranes reconstructed pore channels through metal-phenolic complexation for dye/salt separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 705: 122907.

(上接第 2106 页)

- [90] LIU J X, JIA B Y, LI Z B, *et al.* Reactive oxygen species-responsive polymer drug delivery systems[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 11: 1115603.
- [91] MORADIPOUR M, CHASE E K, KHAN M A, *et al.* Interaction of lignin-derived dimer and eugenol-functionalized silica nanoparticles with supported lipid bilayers[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 191: 111028.
- [92] WU Y S, WU X H, TIAN R, *et al.* Precise construction of DNA origami-based materials for functional regulation on biological interface[J]. *Smart Molecules*, 2024, 2: e20230032.
- [93] DONG J H, WANG T Y, LI H T, *et al.* Polyphenol-based antibacterial and antioxidative nanoparticles for improved peritonitis therapy[J]. *Collagen and Leather*, 2023, 5(1): 34.
- [94] WANG R, HE M M, ZHANG Z W, *et al.* Photodynamic therapy promotes hypoxia-activated nitrogen mustard drug release[J]. *Smart Molecules*, 2024, 2(3): e20240010.
- [95] GUO Z N (郭子宁), ZHOU L L (周露露), HU J (胡静). Preparation and application of flavor and fragrance micro/nanocapsules[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2023, 33(5): 3339.

(上接第 2114 页)

- [33] WANG S, DING R D, LIANG G Q, *et al.* Direct synthesis of polyimide curly nanofibrous aerogels for high-performance thermal insulation under extreme temperature[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(13): 2313444.
- [34] WU C, WANG L M, YAN X J, *et al.* Environmental-friendly and fast production of ultra-strong phenolic aerogel composite with superior thermal insulation and ablative-resistance[J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 256: 110776.
- [35] YUE C W, FENG J, JIANG Y G, *et al.* Thermal conductivity of aerogel composites with oriented nitrogen-doped graphene[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 146: 198-202.
- [36] LI D D, YE Q B, ZHAO D, *et al.* Construction of polyimide composite aerogels via multi-coordination structure of polymer-metal for improving heat-induced shrinkage, thermal insulation, mechanical and dielectric properties[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 39: 109035.
- [37] LI D D, LU Z H, KE Z, *et al.* Moisture resistant polyimide aerogel membranes with low dielectric constant and super thermal insulation for electronic device under harsh environment[J]. *Polymer*, 2024, 290: 126478.
- [38] REZAEI E, MOGHADDAS J. Thermal conductivities of silica aerogel composite insulating material[J]. *Advanced Materials Letters*, 2016, 7(4): 296-301.
- [39] PENG H, QIN W F, LI G, *et al.* An efficient fabrication method of lightweight aramid nanofibrous aerogels for high-efficient sound absorption and thermal properties[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2024, 57(14): 145402.