

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



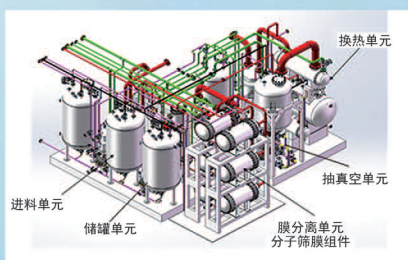
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

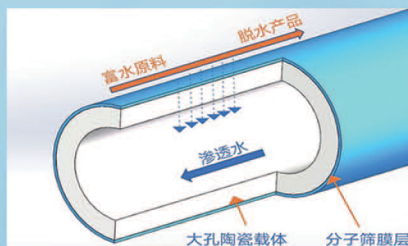


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

基于强氢键作用的超分子 微纳米涂层改性滤膜

曹雪¹, 蔡苗苗², 李玉乐¹, 韩志^{3*}, 高军凯^{1*}

(1. 浙江海洋大学 船舶与海运学院, 浙江 舟山 316022; 2. 浙江海洋大学 海洋工程装备学院, 浙江 舟山 316022; 3. 江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 为解决油水分离滤膜循环使用性差的问题, 采用超分子鞣酸-聚乙烯醇 (TA-PVA) 黏结剂黏附鞣酸-铜 (TA-Cu II) 形成鞣酸-聚乙烯醇-铜 (TA-PVA-Cu II) 涂层改性聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜, 制备了具有稳定微纳米涂层的超亲水/水下超疏油膜 (TA-PVA-Cu II @PVDF)。采用 SEM、FTIR、XPS 对制备的膜进行了表征, 对改性前后 PVDF 膜的表面润湿性、油水分离性进行了测试, 考察了二价铜离子改性时间对 TA-PVA-Cu II @PVDF 循环使用性以及涂层耐久性的影响。结果表明, 在亲水性 TA-PVA-Cu II 微纳米涂层的作用下, TA-PVA-Cu II @PVDF 的水接触角和 underwater 油接触角分别可达到 0° 和 151.0°, 其对乳化油的分离膜通量和分离效率最高分别可达 1169.30 L/(m²·h) 和 99.99%, 展现出优异的油水分离性能。二价铜离子改性时间为 20 min 时, TA-PVA-Cu II @PVDF 循环稳定性和耐久性最佳, 具有 15 次的循环分离次数, 并且通量改变率为 6.6%。

关键词: 强氢键作用; 微纳米涂层; 滤膜; 油水分离; 循环稳定性; 功能材料

中图分类号: X703; TQ051.893 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0848-10

Supramolecular micro-nano coating based on strong hydrogen bonding modified filter membrane

CAO Xue¹, CAI Miaomiao², LI Yule¹, HAN Zhi^{3*}, GAO Junkai^{1*}

(1. School of Naval Architecture and Maritime, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, Zhejiang, China; 2. School of Marine Engineering Equipment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, Zhejiang, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor recyclability of oil/water separation filter membrane, superhydrophilic/underwater superoleophobic tannic acid-polyvinyl alcohol-copper (TA-PVA-Cu II) coating modified polyvinylidene fluoride (PVDF) filter membrane (TA-PVA-Cu II @PVDF) was synthesized from modification of PVDF membrane with stable micro-nano coating obtained as adhesive of tannic acid-copper (TA-Cu II) with supramolecular tannic acid-polyvinyl alcohol (TA-PVA) as adhesive, and characterized by SEM, FTIR and XPS. The surface wettability and oil-water separation performance of PVDF membrane before and after modification were evaluated, while the influence of bivalent copper ion modification time on the reusability of TA-PVA-Cu II @PVDF and the durability of the coating were further investigated. The results showed that under the function of hydrophilic micro-nano coating of TA-PVA-Cu II, the TA-PVA-Cu II @PVDF exhibited a water contact angle of 0° and underwater oil contact angle of 151.0°. In addition, the membrane flux and separation efficiency of TA-PVA-Cu II @PVDF about emulsified oil could reach 1169.30 L/(m²·h) and 99.99%, respectively, indicating excellent oil/water separation performance. The TA-PVA-Cu II @PVDF modified by Cu II for 20 min showed the best

收稿日期: 2023-03-07; 定用日期: 2023-08-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230177

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51606168); 江苏大学高级人才科研启动基金项目 (21JDG048); 教指委高等学校能源动力类教学研究与实践项目 (NDJZW2021Z-45)

作者简介: 曹雪 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: cxueyingx1109@163.com. 联系人: 韩志 (1983—), 男, 教授, E-mail: hanzhi9999@163.com; 高军凯 (1979—), 男, 副教授, E-mail: gaojk@zjou.edu.cn.

recyclability and coating durability with 15 cycles of separation times and a flux change rate of 6.6%.

Key words: strong hydrogen bonding; micro-nano coating; filter membrane; oil/water separation; recyclability; functional materials

工业和日常生活产生的含油废水严重影响着生态环境和人类健康^[1-2]。目前,含油废水主要以浮油、分散油、乳化油的形式存在,浮油和分散油的去除较为简单,然而分离具有高稳定性和微滴尺寸的乳化油仍是一项挑战^[3-4]。膜分离技术因其高效、无污染、低能耗的优点受到研究者的关注^[5]。聚偏氟乙烯(PVDF)成本低,具有良好的机械强度和耐化学稳定性,广泛用于分离膜材料^[6]。然而,PVDF膜表面固有的疏水亲油特性使其更容易被油润湿,而不被水润湿,滞留下的油污附着在PVDF膜上,从而堵塞膜孔隙导致膜通量急剧下降^[7],制约其油水分离性能。

提高PVDF膜的耐污性主要包括表面亲水改性和表面粗糙度改性。亲水改性可以使PVDF膜改变固有疏水性能,优异的亲水性结合高粗糙度可以使PVDF膜表面更易捕捉水分子形成水合层,从而抵御油污。目前,PVDF膜的表面亲水性及粗糙度的改性方法包括溶液浸渍法^[8-9]、喷涂法^[10-11]以及粉末沉积法^[12-13]等。例如:ZENG等^[8]通过将聚电解质复合物沉积到疏水的PVDF膜上,使PVDF膜具有超亲水和水下超疏油性能。然而,这些改性方法制备得到的PVDF膜普遍存在表面涂层不稳定、易脱落的现象,从而导致改性PVDF膜循环使用性差,油水分离使用寿命短^[14-15]。因此,研发一种稳定、耐用的超亲水/水下超疏油改性涂层及制备先进膜材料用于油水分离至关重要。

鞣酸(TA)和铜离子(Cu II)之间具有强配位作用,能够形成具有亲水性的TA-Cu II络合物^[16]。TA和聚乙烯醇(PVA)在水下能够通过强氢键作用形成超分子TA-PVA络合物,该络合物具有优异的黏结作用^[17]。针对PVDF膜表面涂层不稳定、易脱落的问题,本研究拟通过超分子TA-PVA络合物的强黏结作用,使TA-Cu II络合物稳固地黏附在PVDF膜表面来制备具有稳定微纳米涂层的超亲水/水下超疏油滤膜(TA-PVA-Cu II@PVDF)。通过改变二价铜离子改性时间来制备TA-PVA-Cu II@PVDF-1和TA-PVA-Cu II@PVDF-2,采用FTIR、XPS、接触角测定仪对膜改性前后的化学结构和表面润湿性能进行表征,并对其油水分离性能进行测试。此外,对比TA-PVA-Cu II@PVDF-1和TA-PVA-Cu II@PVDF-2在恶劣条件下的涂层耐久性以及高浓度乳化液分离性,通过循环测试对比分析TA-Cu II@PVDF、

TA-PVA@PVDF、TA-PVA-Cu II@PVDF-1和TA-PVA-Cu II@PVDF-2的稳定性和耐污性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVDF膜(直径为47 mm),海盐新东方塑料科技有限公司;氯化铜(CuCl₂)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、环己烷(CYH)、无水乙醇、AR,国药集团化学试剂有限公司;TA、PVA(醇解度:摩尔分数97.5%~99.0%,黏度:3.5~4.5 mPa·s)、石油醚(PE)、AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;机油(EO)、泵油(PO)、葵花籽油(SO),市售;蒸馏水,自制。所有化学产品均未经进一步纯化。

FEG 250型扫描电子显微镜(SEM),美国Quanta公司;VECTOR 22型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;EscaLab 250型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher公司;JY-82型接触角测定仪,河北成都丁盛有限公司;JC-OIL-8型红外分光测油仪,青岛聚创环保设备有限公司。

1.2 TA-PVA-Cu II@PVDF的制备

(1) PVDF膜的预处理:依次采用蒸馏水和无水乙醇洗涤去除原始PVDF膜表面的杂质,室温下干燥12 h,标记为PVDF。

(2) TA-PVDF膜的制备:将预处理后的1片PVDF膜(直径为47 mm)放入20 mL质量浓度为0.02 g/L的TA水溶液中反应10 min,TA会在PVDF膜表面沉积,取出后用蒸馏水洗去表面多余的TA溶液,室温下干燥12 h,得到TA-PVDF膜,标记为TA-PVDF。

(3) TA-PVA@PVDF膜的制备:将1片TA-PVDF膜放入20 mL质量浓度为0.05 g/L的PVA水溶液中反应20 min,PVA大分子与PVDF表面的TA之间的氢键会产生强联结生成TA-PVA络合物,取出滤膜后用蒸馏水洗去表面多余的PVA溶液,室温下干燥12 h,制得TA-PVA@PVDF膜,标记为TA-PVA@PVDF。

(4) TA-Cu II@PVDF膜的制备:将1片TA-PVDF膜放入20 mL质量浓度为0.05 g/L的CuCl₂水溶液中反应10 min,Cu II与PVDF膜表面的TA会产生配位键生成TA-Cu II络合物,取出滤膜后用蒸馏水洗去表面多余的CuCl₂水溶液,室温下干燥12 h,制得TA-Cu II@PVDF膜,标记为TA-Cu II@PVDF。

(5) TA-PVA-Cu II @PVDF-1 膜的制备: 将 1 片 TA-Cu II @PVDF 膜放入 20 mL 质量浓度为 0.05 g/L 的 PVA 水溶液中反应 20 min, PVA 大分子中的氢键与 PVDF 膜表面的 TA-Cu II 络合物上的氢键产生联结, 在 PVDF 膜表面生成 TA-PVA-Cu II 络合物, 洗去表面多余的 PVA 溶液, 室温下干燥 12 h, 制得 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 膜, 标记为 TA-PVA-Cu II @PVDF-1。

(6) TA-PVA-Cu II @PVDF-2 膜的制备: 此外, 为了对比二价铜离子的影响, 将 1 片 TA-PVDF 放在 20 mL 质量浓度为 0.05 g/L 的 CuCl₂ 水溶液中反应 20 min, 取出用蒸馏水冲洗后, 再置入 20 mL 质量浓度为 0.05 g/L PVA 水溶液中反应 20 min, 取出用蒸馏水冲洗并在室温下干燥 12 h, 制得 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 膜, 标记为 TA-PVA-Cu II @PVDF-2。其制备过程示意图如图 1 所示。

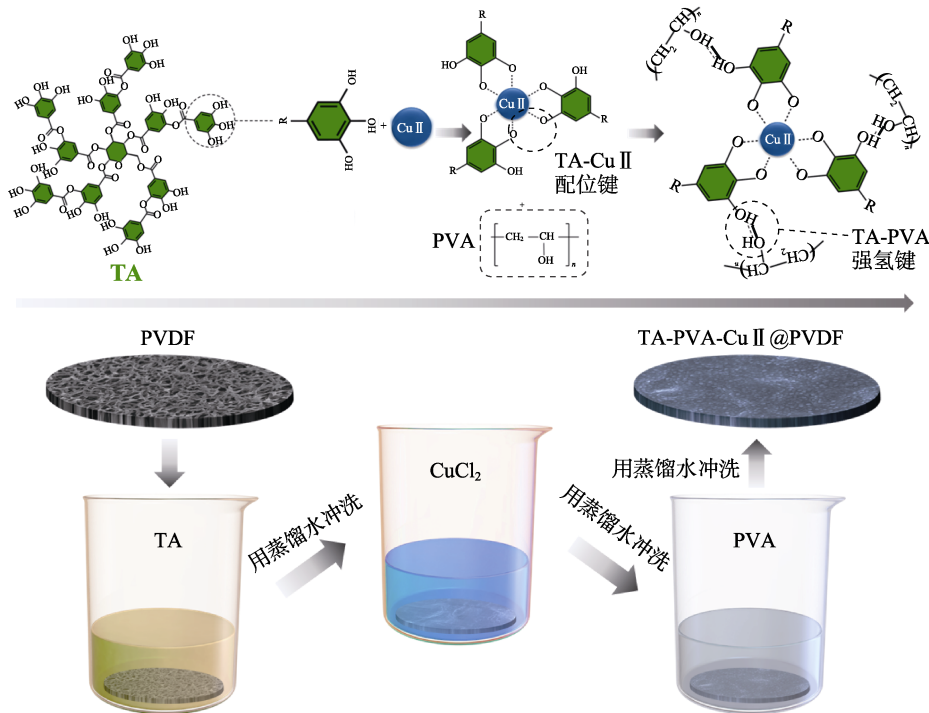


图 1 TA-PVA-Cu II @PVDF 的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of TA-PVA-Cu II @PVDF preparation process

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

SEM 测试: 工作电压 10 kV。FTIR 测试: FTIR 具有衰减全反射样品附件和氧化甘油三酯硫酸盐探测器, 波数范围为 4000~600 cm⁻¹。XPS 测试: 采用 Al K_α 靶射线源, 分析深度为 2 nm, 通能为 30 eV, 工作功率为 25 W, 工作电压为 15 kV。接触角测试: 滴在膜表面的水滴或油滴的体积均为 5 μL。含油量测试: 全谱扫描为 30 s, 空白溶剂自动调零, 波数范围为 3400~2400 cm⁻¹, 吸光度范围为 0~3.000 AU, 外形尺寸为 550 cm×380 cm×150 cm, 电压为 220 V, 频率为 50 Hz。

1.3.2 性能测试

1.3.2.1 油水分离性能测试

将 50 g 油 (机油、环己烷、石油醚、泵油或葵花籽油) 和 50 g 蒸馏水混合制备成油/水混合物, 分别标记为 EO/W、CYH/W、PE/W、PO/W 或 SO/W。将 0.60 g 油 (机油、环己烷、石油醚、泵油或葵花

籽油)、0.06 g CTAB 和 300 mL 蒸馏水的混合物以 2000 r/min 剧烈搅拌 2 h 制备稳定的乳化油, 分别标记为 EO-in-W、CYH-in-W、PE-in-W、PO-in-W 或 SO-in-W。油水分离实验采用真空过滤, 绝对真空压力为 0.09 MPa。油/水混合物的分离体积为 50 mL, 乳化油的分离体积为 20 mL。有效分离面积为 12.56 cm²。使用式 (1)、(2) 计算油/水混合物和乳化油的膜通量和分离效率^[18]:

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

$$R / \% = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

式中: J 为膜通量, L/(m²·h); V 为过滤后液体的体积, L; A 为有效分离面积, m²; Δt 为分离时间, h; R 为分离效率, %; ρ_0 和 ρ_1 分别为过滤前后的油质量浓度, g/L。

1.3.2.2 恶劣条件性能测试

为了进一步检验 TA-PVA-Cu II @PVDF 的油水

分离性能,配制了高浓度的乳化含油废水,制备过程如下:将60 g 机油和140 g 蒸馏水混合,然后以10000 r/min 剧烈搅拌10 min,制备稳定的高浓度水包机油乳化液。进而将TA-PVA-Cu II @PVDF用于循环分离高浓度水包机油乳化液3次,每次分离体积为20 mL,循环1次后用蒸馏水冲洗表面的油污用于下一次循环分离。

为了检测TA-PVA-Cu II @PVDF表面涂层的耐用性,使用50目的砂砾对其进行砂砾冲击实验:首先,将TA-PVA-Cu II @PVDF固定在铁架台上的滤杯下方;然后,每次使用50 g 砂砾对其进行冲击,总共冲击10次,每次冲击完对TA-PVA-Cu II @PVDF的接触角进行测试^[19]。

1.3.2.3 可循环性和耐污性评估

使用蒸馏水将过滤机油-乳化油(EO-in-W)后的TA-PVA-Cu II @PVDF-1和TA-PVA-Cu II @PVDF-2清洗后再次过滤乳化油,每次循环分离乳化油的体积为20 mL,对比分析15次过滤乳化油后的膜通量和分离效率。

根据通量恢复率(F_{rr})、可逆污染率(R_r)和不可逆污染率(R_{ir})评价TA-PVA-Cu II @PVDF-1和TA-PVA-Cu II @PVDF-2的耐污性^[20],按式(3)~(5)进行计算:

$$F_{rr} / \% = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$R_r / \% = \left(\frac{J_{w,2} - J_L}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$R_{ir} / \% = \left(\frac{J_{w,1} - J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (5)$$

式中: $J_{w,1}$ 和 $J_{w,2}$ 分别为原始水通量和最后1次循环后清洗得到的水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; J_L 为最后1次膜过滤乳化油后的通量, $L/(m^2 \cdot h)$ 。

此外,滤膜的通量改变率按照式(6)进行计算:

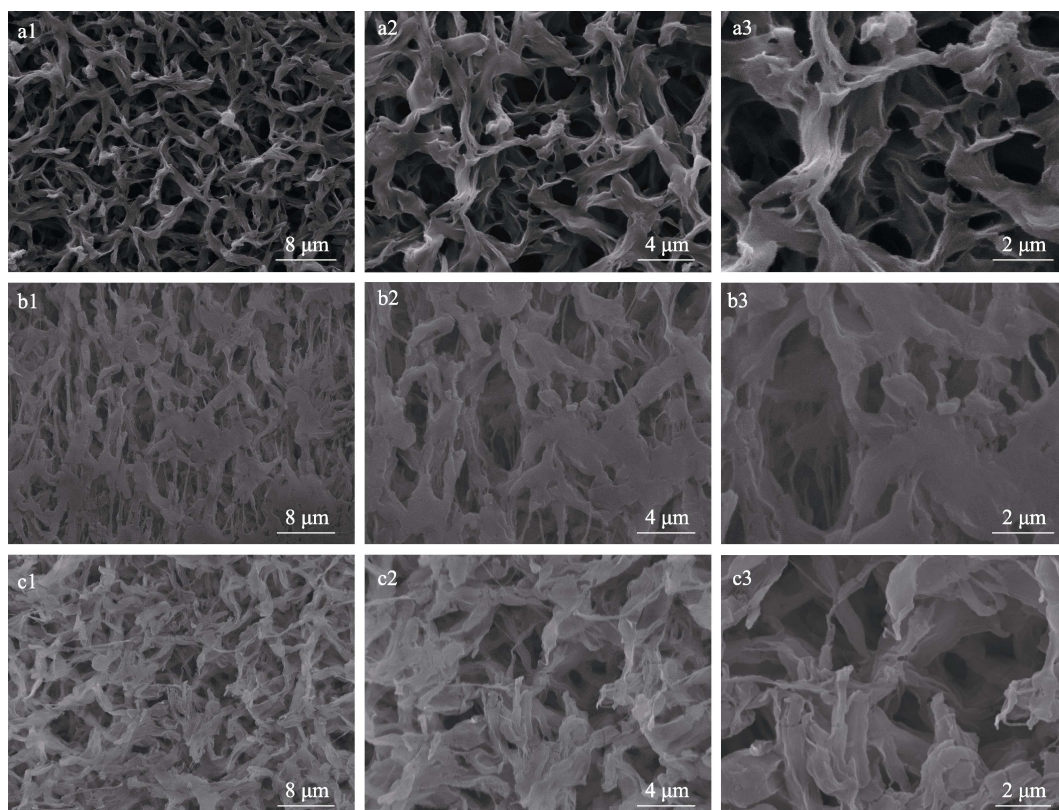
$$FCR / \% = \frac{J_L - J_1}{J_1} \times 100 \quad (6)$$

式中:FCR为通量改变率,%; J_1 为首次膜过滤乳化油后的通量, $L/(m^2 \cdot h)$ 。

2 结果与讨论

2.1 表面形态结构分析

图2为PVDF膜改性前后的表面微观形貌。如图2a1~a3所示,原始PVDF膜展现出三维多孔交联的PVDF纤维结构,膜表面光滑。经过TA和Cu II的改性,三维多孔PVDF膜表面出现TA-Cu II络合层(图2b1~b3),该络合层是TA的氢键和Cu II配位产生的络合物。经过TA和PVA的改性,PVDF表面形貌几乎无明显变化,仅出现细微的TA-PVA络合层(图2c1~c3)^[17]。



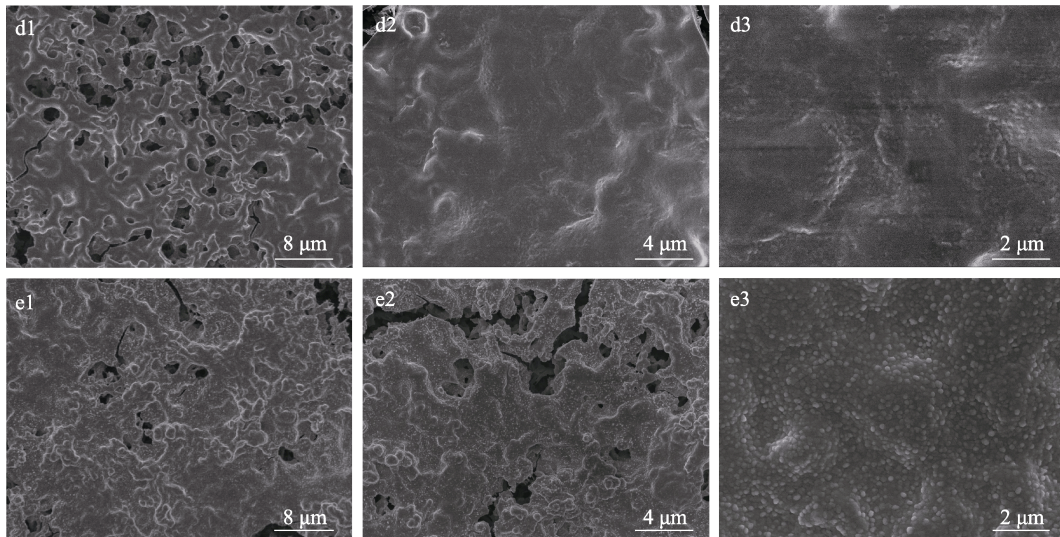


图 2 PVDF(a1~a3)、TA-Cu II @PVDF(b1~b3)、TA-PVA@PVDF(c1~c3)、TA-PVA-Cu II @PVDF-1(d1~d3)、TA-PVA-Cu II @PVDF-2(e1~e3) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PVDF (a1~a3), TA-Cu II @PVDF (b1~b3), TA-PVA@PVDF (c1~c3), TA-PVA-Cu II @PVDF-1 (d1~d3), TA-PVA-Cu II @PVDF-2 (e1~e3)

而经过 TA-PVA-Cu II 的共同涂覆后，如图 2d1~d3 所示，TA-PVA-Cu II @PVDF-1 表面出现微纳米凸起，一定程度上改善了膜表面的粗糙度。更重要的是，增加 Cu II 的改性时间使 TA 和 Cu II 充分发生络合反应，如图 2e1~e3 所示，TA-PVA-Cu II @PVDF-2 比 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 展现出更多清晰且致密的微纳米凸起，从而具备更优异的表面粗糙结构。

2.2 化学成分分析

改性前后 PVDF 膜的 FTIR 谱图和 XPS 谱图见图 3。PVDF 是半结晶态高分子聚合物，如图 3a 所示，PVDF 在 1640、1404、1180 和 876 cm^{-1} 处出现一系列特征峰，分别归属于 C=O 的拉伸振动、—CH₂ 的变形振动、—CF₂ 的伸缩振动和 C—C 的拉伸振动^[16]。TA-Cu II @PVDF 在 1722 cm^{-1} 处出现了活泼的 C=C 伸缩振动，3700~3000 cm^{-1} 范围出现轻微的氢键峰带，表明 PVDF 表面生成了 TA-Cu II 络合物^[21]。TA-PVA@PVDF 在 3700~3000 cm^{-1} 范围内同样出现了轻微的氢键峰带，证明 TA-PVA 络合物之间氢键的连接。将 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 与上述膜的 FTIR 谱图进行对比，在上述官能团没有消失的基础上，在 3700~3000 cm^{-1} 范围内出现了氢键宽峰带，表明 TA、PVA、Cu II 三者 PVDF 表面成功附着并产生 TA-PVA-Cu II 络合物。而 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 比 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 拥有更宽的氢键带，证明其表面产生更多的 TA-Cu II 配位键和 TA-PVA 强氢键。

由图 3b 可知，原始 PVDF 的 XPS 谱图在结合能 290.37 和 687.60 eV 处分别出现 C 1s 和 F 1s 特征峰。

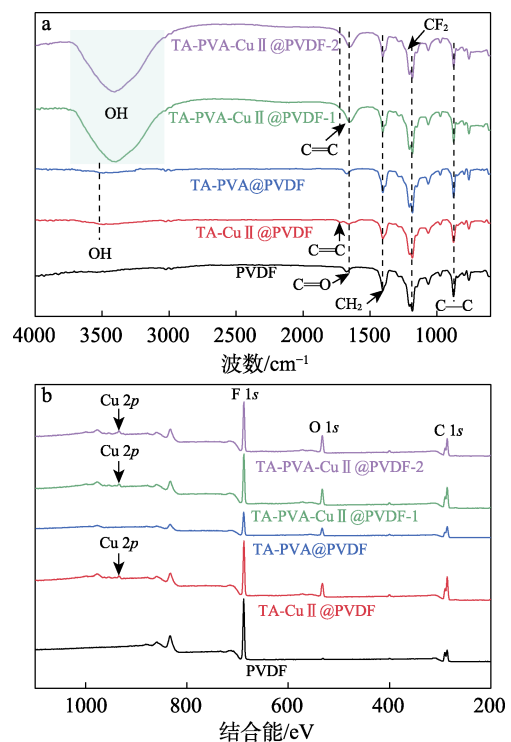


图 3 改性前后 PVDF 膜的 FTIR 谱图(a)及 XPS 谱图(b)
Fig. 3 FTIR (a) and XPS (b) spectra of PVDF membrane before and after modification

TA-Cu II @PVDF 相比 PVDF 在结合能 532.88 和 933.18 eV 处分别出现了 O 1s 和 Cu 2p 特征峰，说明 TA-Cu II 络合物在 PVDF 表面生成。TA-PVA@PVDF 相比 PVDF 在结合能 532.88 eV 处出现 O 1s 特征峰，说明 TA-PVA 络合物在 PVDF 表面生成。TA-PVA-Cu II @PVDF-1 相比上述膜在结合能 532.88 和 933.18 eV 处分别出现了更强的 O 1s 和 Cu 2p 特征

峰, 以及在结合能 290.37 和 687.6 eV 处出现更弱的 C 1s 和 F 1s 特征峰, 这归因于 TA-PVA-Cu II 络合物在 PVDF 表面的产生^[16]。增加 Cu II 的改性时间, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 相比 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 的 C 1s 和 F 1s 特征峰更弱, Cu 2p 和 O 1s 特征峰更强, 进一步证明 PVDF 表面产生了更多的 TA-PVA-Cu II 络合物, 以及 TA-PVA 络合物对 TA-Cu II 络合物黏附在 PVDF 上的可行性。

2.3 表面润湿性分析

改性前后 PVDF 膜的水接触角 (WCA) 和水下油接触角 (UOCA) 见图 4。

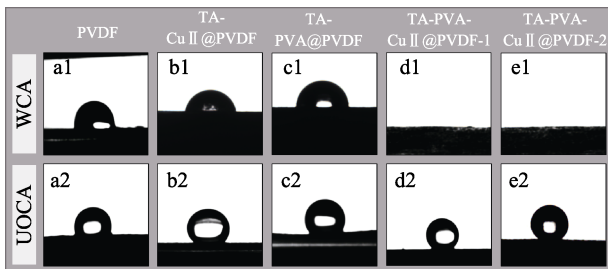


图 4 改性前后 PVDF 膜的水接触角图 (a1~e1)、水下油接触角图 (a2~e2)

Fig. 4 WCA (a1~e1), UOCA (a2~e2) pictures of PVDF membranes before and after modification

如图 4a1、a2 所示, PVDF 的 WCA 和 UOCA 分别为 94.0° 和 115.5°, 表明原始 PVDF 具有表面疏水和水下疏油的特点^[22]。如图 4b1、b2、c1、c2 所示, TA-Cu II @PVDF 的 WCA 和 UOCA 分别为 68.4° 和 133.1°; TA-PVA@PVDF 的 WCA 和 UOCA 分别为 73.2° 和 127.2°, 说明 PVDF 分别由于亲水性 TA-Cu II 络合层和 TA-PVA 络合层的覆盖, 亲水性与水下耐污性得到改善。如图 4d1、e1 所示, TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的 WCA 均为 0°, 表明亲水性的 TA-PVA-Cu II 微纳米涂层改变了 PVDF 固有的疏水性。此外, 如图 4d2、e2 所示, TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的 UOCA 分别为 145.0° 和 151.0°, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 更优异的表面粗糙结构使其 UOCA 优于 TA-PVA-Cu II @PVDF-1, 具有出色的水下超疏油特性。

2.4 油水分离性能分析

图 5a、b 分别为 PVDF、TA-Cu II @PVDF、TA-PVA@PVDF、TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 分离 EO/W 混合物的膜通量和分离时间, 以及分离 EO-in-W 的膜通量和分离效率。PVDF 由于固有的疏水性和较差的水下疏油性, 同等油水分离体积下分离时间长, 膜通量和分离效率较差。

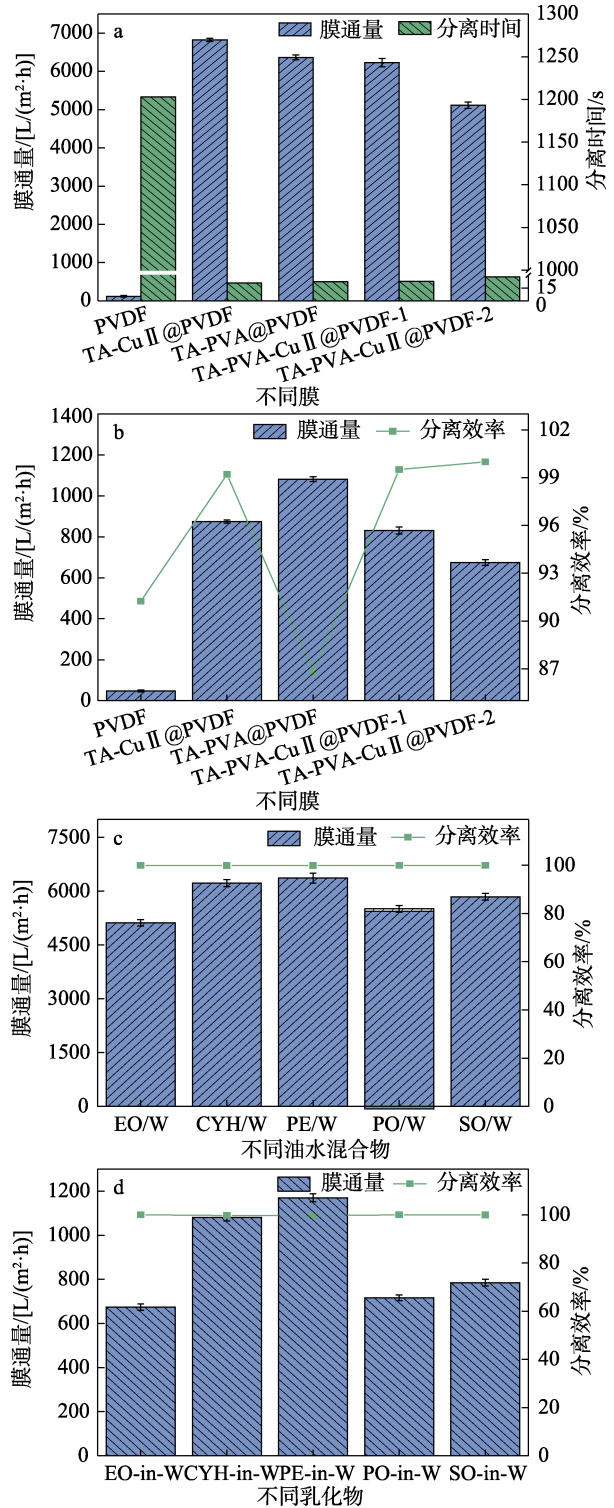


图 5 不同膜分离 EO/W 混合物的膜通量和分离时间 (a), 不同膜分离 EO-in-W 的膜通量和分离效率 (b), TA-PVA-Cu II @PVDF-2 分离不同油/水混合物的膜通量和分离效率 (c), TA-PVA-Cu II @PVDF-2 分离不同乳化油的膜通量和分离效率 (d)

Fig. 5 Membrane flux and separation time of different membranes for EO/W mixture (a), membrane flux and separation efficiency of different membranes for EO-in-W (b), membrane flux and separation efficiency of TA-PVA-Cu II @PVDF-2 for different oil-water mixtures (c), membrane flux and separation efficiency of TA-PVA-Cu II @PVDF-2 for different emulsified oils (d)

和 PVDF 相比, 经过 TA、Cu II 和 PVA 的亲水改性后, TA-Cu II @PVDF、TA-PVA@PVDF、TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的分离时间变短, 对 EO/W 混合物的膜通量分别为 6820.92、6366.20、6227.80、5115.70 L/(m²·h), 均有显著提升, 由于单一的 TA-Cu II 络合物和 TA-PVA 络合物未显著改变 PVDF 的三维多孔结构, 所以 TA-Cu II @PVDF 和 TA-PVA@PVDF 对 EO/W 混合物的膜通量稍高于 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2。

TA-Cu II @PVDF、TA-PVA@PVDF、TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 对 EO-in-W 的膜通量相差不大, TA-PVA@PVDF 由于表面微观形貌未显著改变, 分离效率较差。对于 EO-in-W, TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 分别具有 830.38、674.06 L/(m²·h) 的膜通量; TA-PVA-Cu II @PVDF-2 具有更优异的分选效率 (99.99%), 综合分离性能最佳, 证明 TA-PVA-Cu II 微纳米涂层成功改性 PVDF, 并显著改善了其油水分离性能。

图 5c、d 进一步对 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 分离不同类型的油/水混合物和乳化油进行研究。由于 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 表面结构粗糙, 具有优异的亲水性和耐污性, 其对 EO/W、CYH/W、PE/W、PO/W 和 SO/W 的膜通量分别达到 5115.70、6227.80、6366.20、5509.21、5846.51 L/(m²·h), 分离效率均可达到 99.90% 以上。针对难以分离的乳化油, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 对 EO-in-W、CYH-in-W、PE-in-W、PO-in-W 和 SO-in-W 的膜通量分别达到 674.06、1081.05、1169.30、716.19、784.87 L/(m²·h), 分离效率均可达到 99.99% 以上, 表现出优异的油水分离性能。

2.5 恶劣条件下性能分析

将 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 用于分离高浓度水包机油乳化液, 进一步对比其油水分离性能, 结果如图 6a 所示。由于油水乳化液的油浓度越高, 其黏滞力越强^[23], 所以相比低浓度的油水乳化液, TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 第 1 次分离高浓度水包机油乳化液的膜通量分别下降到 96.62、85.75 L/(m²·h), 第 3 次的膜通量分别为 47.12、75.02 L/(m²·h)。TA-PVA-Cu II @PVDF-1 由于耐污性较差, 膜表面更易被油污污染导致孔隙被堵塞, TA-PVA-Cu II @PVDF-1 的 3 次循环膜通量大幅度下降。然而, 由于 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 表面的微纳米涂层具有更高的粗糙度和更大的 UOCA, 从而具备良好的耐污性能, 导致 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的膜通量下降幅度较小。

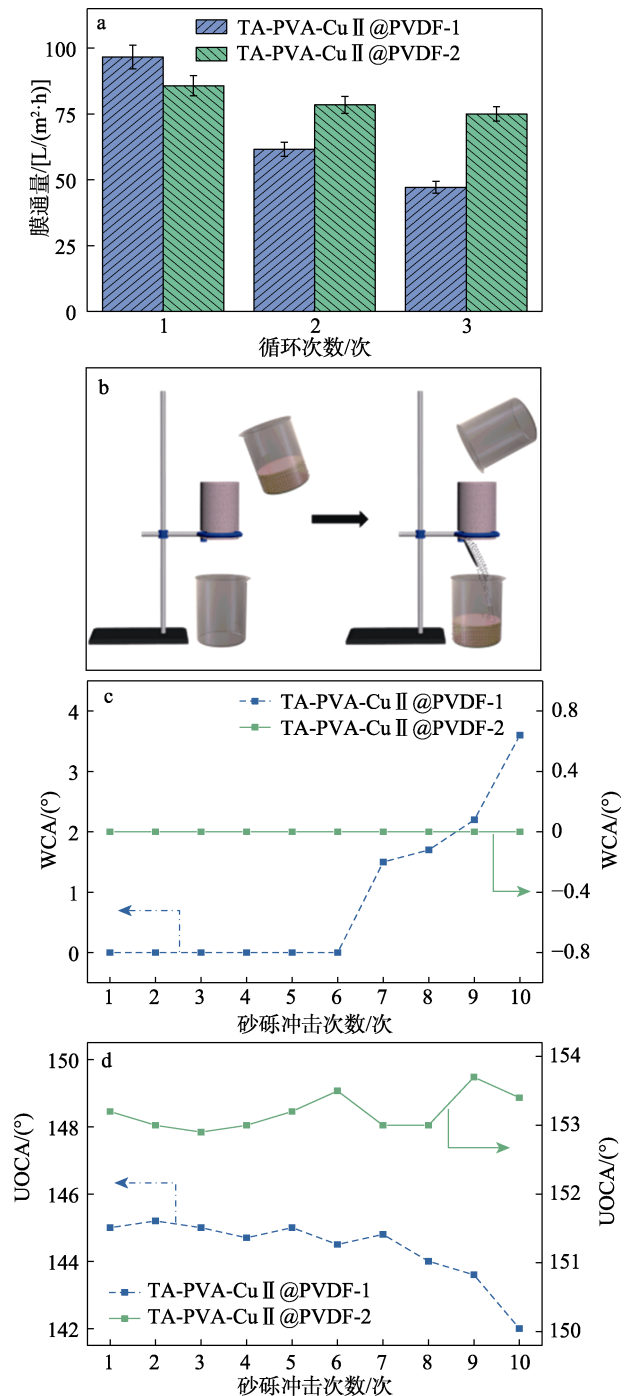


图 6 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 循环分离 3 次高浓度 EO-in-W 的膜通量 (a), 砂砾冲击实验示意图 (b), TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 经过砂砾冲击实验的 WCA (c) 和 UOCA (d)

Fig. 6 Membrane flux of TA-PVA-Cu II @PVDF-1 and TA-PVA-Cu II @PVDF-2 for high concentration EO-in-W for three cycles (a), schematic diagram of gravel impact test (b), WCA (c) and UOCA (d) of TA-PVA-Cu II @PVDF-1 and TA-PVA-Cu II @PVDF-2 after gravel impact test

砂砾冲击实验示意图如图 6b 所示, 结果如图 6c、d 所示。由图 6c、d 可知, 经过砂砾冲击实验后,

TA-PVA-Cu II @PVDF-1 的 WCA 和 UOCA 变化较大, WCA 从 0°增至 3.6°, UOCA 从 145.0°降到 142.0°; 由于 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的 WCA 和 UOCA 变化较小归因于其表面的 TA-PVA-Cu II 微纳米涂层更加牢固且粗糙度更大。

2.6 循环使用性能分析

循环使用性能和耐污性能是检验膜油水分离使用寿命的重要指标^[24]。图 7 为 TA-Cu II @PVDF、TA-PVA@PVDF、TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 对 EO-in-W 的循环使用性、耐污性能数据以及耐污机理图。如图 7a~d 所示, TA-Cu II @PVDF、TA-PVA@PVDF、TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 首次分离 EO-in-W 的膜通量分别为 874.75、1081.05、824.40、670.12 L/(m²·h)。由于 TA-Cu II @PVDF、TA-PVA@PVDF 表面依旧保持 PVDF 的多孔微观结构, 初始通量高于 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2。

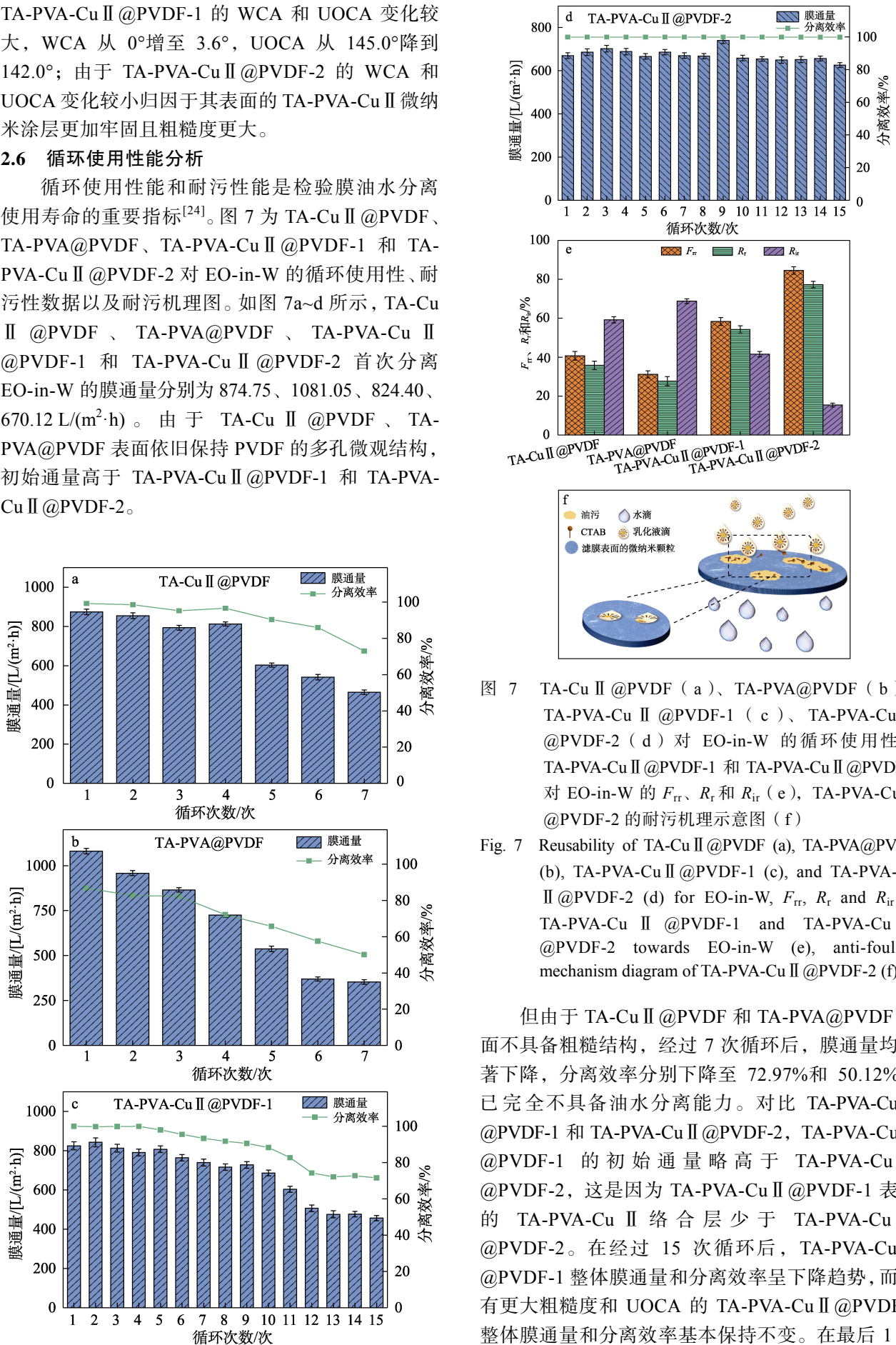


图 7 TA-Cu II @PVDF (a)、TA-PVA@PVDF (b)、TA-PVA-Cu II @PVDF-1 (c)、TA-PVA-Cu II @PVDF-2 (d) 对 EO-in-W 的循环使用性, TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 对 EO-in-W 的 F_{rr} 、 R_r 和 R_{ir} (e), TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的耐污机理示意图 (f)

Fig. 7 Reusability of TA-Cu II @PVDF (a), TA-PVA@PVDF (b), TA-PVA-Cu II @PVDF-1 (c), and TA-PVA-Cu II @PVDF-2 (d) for EO-in-W, F_{rr} , R_r and R_{ir} of TA-PVA-Cu II @PVDF-1 and TA-PVA-Cu II @PVDF-2 towards EO-in-W (e), anti-fouling mechanism diagram of TA-PVA-Cu II @PVDF-2 (f)

但由于 TA-Cu II @PVDF 和 TA-PVA@PVDF 表面不具备粗糙结构, 经过 7 次循环后, 膜通量均显著下降, 分离效率分别下降至 72.97%和 50.12%, 已完全不具备油水分离能力。对比 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2, TA-PVA-Cu II @PVDF-1 的初始通量略高于 TA-PVA-Cu II @PVDF-2, 这是因为 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 表面的 TA-PVA-Cu II 络合层少于 TA-PVA-Cu II @PVDF-2。在经过 15 次循环后, TA-PVA-Cu II @PVDF-1 整体膜通量和分离效率呈下降趋势, 而具有更大粗糙度和 UOCA 的 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 整体膜通量和分离效率基本保持不变。在最后 1 次

循环测试中, TA-PVA-Cu II @PVDF-1 的膜通量和分离效率分别下降到 456.54 L/(m²·h)和 71.52%, 而 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 依然保持在 626.18 L/(m²·h)的膜通量, 通量改变率为 6.6%和 99.9%的分离效率, 具备优异的油水分离性能。

由图 7e 可知, TA-Cu II @PVDF 和 TA-PVA@PVDF 的 F_{tr} 和 R_r 远小于 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2, R_{ir} 远高于 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 和 TA-PVA-Cu II @PVDF-2, 说明 TA、PVA、Cu II 三者结合产生了具有超亲水性和粗糙微纳米结构的络合层, 其耐污性能远胜于单一的 TA-Cu II 络合层和 TA-PVA 络合层。TA-PVA-Cu II @PVDF-1 对 EO-in-W 的 F_{tr} 、 R_r 和 R_{ir} 分别为 58.40%、54.21%和 41.60%, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的 F_{tr} 、 R_r 和 R_{ir} 分别为 84.53%、77.32%和 15.47%, 均优于 TA-PVA-Cu II @PVDF-1, 表明 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 具有更佳的稳定性和耐污性, 油水分离使用寿命更长。

图 7f 为 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 分离乳化油的破乳机理和耐污机理。在分离乳化油时, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 表面的 TA-PVA-Cu II 微纳米涂层可以使乳化液滴产生破乳效果, 乳化液滴内部油污显露, 同时亲水性的微纳米涂层可以捕捉水分子, 并在膜表面形成稳固的水合层, 致使油污被截留在滤膜表面, 使用蒸馏水冲洗便可去除油污^[25-26]。

更重要的是, 与 TA-PVA-Cu II @PVDF-1 相比, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 具有更大的粗糙度, 具有优异的水下超疏油性能, 经过 15 次循环后, 其仍能保持良好的膜通量和分离效率。

2.7 循环利用性对比

TA-PVA-Cu II @PVDF-2 与其他改性 PVDF 膜的循环利用性对比如表 1 所示。

表 1 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 与其他改性 PVDF 膜的循环利用性对比

Table 1 Comparison of recycling of TA-PVA-Cu II @PVDF-2 with other modified PVDF membranes

油水分离膜	膜通量 /[L/(m ² ·h)]	分离效率 /%	循环 次数	通量改变 率/%	参考 文献
TA-DEDAPS-PVDF	672.30	99.2	6	3.5	[27]
TA-Ti@PVDF	621.00	99.3	10	28.2	[9]
PVDF/AP/GO	139.14	99.1	5	13.9	[28]
PVDF@茶多酚	1504.80	99.1	10	17.9	[29]
PVDF/PAAm-TA	1035.00	99.25	6	8.7	[30]
TA-PVA-Cu II @PVDF-2	670.12	99.9	15	6.6	本文

注: DEDAPS 为 *N,N*-二乙基乙二胺; AP 为三嵌段共聚物; GO 为氧化石墨烯; PAAm 为聚丙烯酰胺。

由表 1 可知, 与其他改性 PVDF 膜相比, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的膜通量居中。由于表面高

粗糙的微纳米结构以及超亲水的 TA-PVA-Cu II 络合层, 与其他改性 PVDF 膜相比, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 具有更高的分离效率。TA-PVA-Cu II @PVDF-2 具有 15 次的循环分离次数, 并且通量改变率为 6.6%, 与其他改性 PVDF 膜相比具有更大优势, 表面 TA-PVA 络合物能够超强黏附 TA-Cu II 络合物于 PVDF 表面, 从而获得具有优异循环性能和稳定性能的油水分离滤膜。

3 结论

本研究制备了 TA-PVA-Cu II 微纳米涂层改性的 PVDF 膜 TA-PVA-Cu II @PVDF, 改性后的膜亲水性和水下疏油性都得到显著提升。当二价铜离子改性时间为 20 min 时, 制备得到的 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 水接触角和水下油接触角分别可达 0°和 151.0°, 表明其具有超亲水和水下超疏油特性。虽然 TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的初始膜通量略小于 TA-PVA-Cu II @PVDF-1, 但是由于其膜表面具有更密集的 TA-PVA-Cu II 微纳米涂层, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 的循环使用性、涂层耐久性以及耐污性远优于 TA-PVA-Cu II @PVDF-1。即使经历 15 次循环, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 仍具有优异的膜通量 [626.18 L/(m²·h)] 和分离效率 (99.90%以上), 对应的 F_{tr} 、 R_r 和 R_{ir} 分别为 84.53%、77.32%和 15.47%。此外, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 能够成功分离高浓度乳化液, 并且经过 10 次砂砾冲击实验后仍具有优异的亲水性以及水下疏油性能。研究结果表明, TA-PVA-Cu II @PVDF-2 具备优异的循环稳定性以及表面涂层耐久性, 在延长膜的油水分离使用寿命方面具有良好的实际应用前景。

参考文献:

- [1] ULLAH A, TANUDJAJA H J, OUDA M, *et al.* Membrane fouling mitigation techniques for oily wastewater: A short review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 43: 102293.
- [2] XIE Z H (谢泽辉), LIU J X (柳建新), WANG T W (王同旺), *et al.* Preparation of pH-sensitive nanoparticles and their purification of oily wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(11): 1935-1941.
- [3] BAO X M, WANG F R, LIU Q Q, *et al.* Controlled aggregation of phytic acid metal complex on polysulfone ultrafiltration membrane toward simultaneous rejection of highly emulsified oils and dyes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641: 128568.
- [4] ZHAO X T, WANG R X, LAN Y Y, *et al.* Engineering superwetting membranes through polyphenol-polycation-metal complexation for high-efficient oil/water separation: From polyphenol to tailored nanostructures[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 630: 119310.
- [5] ZHU Z P (朱子沛), ZHONG L J (钟炼军), HE Q (何其), *et al.* Preparation and antibacterial properties of sulfonated polysulfone ultrafiltration membrane loaded with silver nanoparticles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(6): 637-644.

- [6] ZHOU J (周菊), LI L (李玲), GUO H J (郭海婧), *et al.* Effect on montmorillonite on performance of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane[J]. *Speciality Petrochemicals (精细石油化工)*, 2008, (1): 40-44.
- [7] DONG W H, LIU F, ZHOU X X, *et al.* Superhydrophilic PVDF nanofibrous membranes with hierarchical structure based on solution blow spinning for oil-water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 301: 121903.
- [8] ZENG X J, LIN J D, CAI W C, *et al.* Fabrication of superhydrophilic PVDF membranes by one-step modification with eco-friendly phytic acid and polyethyleneimine complex for oil-in-water emulsions separation[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128395.
- [9] WU J D, HOU Z Q, YU Z X, *et al.* Facile preparation of metal-polyphenol coordination complex coated PVDF membrane for oil/water emulsion separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 258: 118022.
- [10] ZOU J H, GU Y H, WEI C, *et al.* Janus polyvinylidene fluoride membranes fabricated with thermally induced phase separation and spray-coating technique for the separations of both W/O and O/W emulsions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 595: 117475.
- [11] LI R J, LI J Y, RAO L H, *et al.* Inkjet printing of dopamine followed by UV light irradiation to modify mussel-inspired PVDF membrane for efficient oil-water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 619: 118790.
- [12] ZHANG H J, SHEN Y Q, LI M J, *et al.* Egg shell powders-coated membrane for surfactant-stabilized crude oil-in-water emulsions efficient separation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 10880-10887.
- [13] SHI G G, SHEN Y Q, MU P, *et al.* Effective separation of surfactant-stabilized crude oil-in-water emulsions by using waste brick powder-coated membranes under corrosive conditions[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(4): 1345-1352.
- [14] OSEI LARTEY P, LI D, LI J D, *et al.* Fluoropolymer-based hybrid superhydrophobic nanocomposite coating with antifouling and self-cleaning properties for efficient oil/water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129504.
- [15] JIANG B, CHENG K, ZHANG N, *et al.* One-step modification of PVDF membrane with tannin-inspired highly hydrophilic and underwater superoleophobic coating for effective oil-in-water emulsion separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 255: 117724.
- [16] GAO J K, CAI M M, NIE Z G, *et al.* Superwetting PVDF membrane prepared by *in situ* extraction of metal ions for highly efficient oil/water mixture and emulsion separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119174.
- [17] GAO J K, WANG J Q, XU Q Y, *et al.* Regenerated cellulose strongly adhered by a supramolecular adhesive onto the PVDF membrane for a highly efficient oil/water separation[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(15): 5633-5646.
- [18] SALHI B, BAIG N, ABDULAZEEZ I, *et al.* High flux polyaniline-coated ceramic membrane for effective separation of emulsified oil-in-water[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(17): 25246-25253.
- [19] CHEN W W (陈微微), CHEN Y (陈妍), XIA M S (夏孟胜), *et al.* Preparation of superhydrophilic natural polyphenol modified membrane and its oil-water separation performance [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(4): 829-837.
- [20] DONG D Y, ZHU Y Z, FANG W X, *et al.* Double-defense design of super-anti-fouling membranes for oil/water emulsion separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(24): 2113247.
- [21] YANG J, WANG L L, XIE A, *et al.* Facile surface coating of metal-tannin complex onto PVDF membrane with underwater superoleophobicity for oil-water emulsion separation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 389: 125630.
- [22] WEI R X (韦任轩), XUE C H (薛朝华). Preparation and properties of wear-resistant superhydrophobic films with porous structure[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 914-919.
- [23] MA L L, WANG J X, LI J H, *et al.* Intelligent composite foam with reversible tunable superwettability for efficient and sustainable oil/water separation and high-concentration organic wastewater purification[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 149: 144-157.
- [24] KEYVAN H M, LIU L, KEYVAN H P, *et al.* Performance evaluation of a pilot-scale membrane filtration system for oily wastewater treatment: CFD modeling and scale-up design[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 52: 103570.
- [25] ZHANG N, YANG N, ZHANG L H, *et al.* Facile hydrophilic modification of PVDF membrane with Ag/EGCG decorated micro/nanostructural surface for efficient oil-in-water emulsion separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126200.
- [26] FENG L D, GAO Y, XU Y, *et al.* A dual-functional layer modified GO@SiO₂ membrane with excellent anti-fouling performance for continuous separation of oil-in-water emulsion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126681.
- [27] SUN Y L, ZONG Y, YANG N, *et al.* Surface hydrophilic modification of PVDF membranes based on tannin and zwitterionic substance towards effective oil-in-water emulsion separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 234: 116015.
- [28] LI H L (李红林), HAO Y (郝毅), SHEN S S (沈舒苏), *et al.* Fabrication and properties of GO modified PVDF hybrid membrane for high efficiency oil/water separation[J]. *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2022, 42(4): 73-80.
- [29] XU J, CUI J Y, SUN H T, *et al.* Facile preparation of hydrophilic PVDF membrane *via* tea polyphenols modification for efficient oil-water emulsion separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 657: 130639.
- [30] JIANG Y X, XIAN C Y, XU X F, *et al.* Robust PAAm-TA hydrogel coated PVDF membranes with excellent crude-oil antifouling ability for sustainable emulsion separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 667: 121166.

(上接第 771 页)

- [86] HUANG H, ZHAO Y, BAI Y, *et al.* Conductive metal-organic frameworks with extra metallic sites as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(9): 2000012.
- [87] ZHANG X, WANG Y T, LIU C B, *et al.* Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126269.
- [88] SHEN Z, YU Y, ZHAO Z, *et al.* Highly distributed amorphous copper catalyst for efficient ammonia electrosynthesis from nitrate [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2023, 445: 130651.
- [89] JEON T H, WU Z Y, CHEN F Y, *et al.* Cobalt-copper nanoparticles on three-dimensional substrate for efficient ammonia synthesis *via* electrocatalytic nitrate reduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(16): 6982-6989.
- [90] KATSOUNAROS I, KYRIACO G. Influence of the concentration and the nature of the supporting electrolyte on the electrochemical reduction of nitrate on tin cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(23): 6412-6420.