

应用研究

# 基于界面反应的渗透汽化复合膜制备及其脱盐性能研究

陈茵, 林丽萍, 何欣平, 吴东云, 郭佳鑫, 伊春海\*

(西安交通大学 化学工程与技术学院, 西安 710049)

**摘要:** 渗透汽化膜技术在高浓盐水处理等方面具有潜在应用价值. 本研究采用儿茶素(EGCG)和乙烯胺-乙烯醇(VA-co-VAm)共聚物2种亲水性材料, 通过界面反应在疏水性聚偏氟乙烯(PVDF)膜上制备了用于渗透汽化脱盐的复合膜. 通过调整共聚物和EGCG的沉积时间、反应浓度等制膜参数, 控制复合膜选择层的结构. 采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)等分析方法研究复合膜的微观结构和理化特性. 结果表明, 复合膜具有出色的渗透汽化性能, 在进料 60 °C、35 g/L NaCl 盐水条件下, 水通量可达 33.19 kg/(m<sup>2</sup>·h), 盐截留率高于 99.99%. 在不同温度和盐质量浓度下, 复合膜均表现出卓越的脱盐性能.

**关键词:** 界面反应; 渗透汽化; 复合膜; 脱盐

**中图分类号:** TQ 028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0075-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.009

淡水资源的匮乏问题已经成为全球性的严峻挑战, 它不仅威胁着日常生活和农业生产, 还对工业升级和经济发展产生了负面影响<sup>[1]</sup>. 渗透汽化(PV)作为一种新型的淡化技术<sup>[2]</sup>, 因其抗污染性强、高效的脱盐能力以及操作便捷等诸多优点, 展现出巨大的工业应用前景<sup>[3]</sup>. 常用于渗透汽化膜的无机材料主要包括沸石<sup>[4]</sup>、石墨烯等<sup>[5]</sup>, 有机材料主要有聚醚酰胺、聚酰亚胺(PI)<sup>[6]</sup>、聚乙烯醇(PVA)等<sup>[7]</sup>.

PVA 是一种亲水性聚合物, 但易溶胀、机械性能差, 需对其进行改性处理<sup>[8-9]</sup>. 由于 PVA 上广泛分布着醇羟基, 因此含有羧基、酸酐基团、醛基的化合物常被用作交联剂, 交联通过羟醛缩合或酯化反应实现<sup>[10]</sup>. 缩醛反应需要使用戊二醛(GA)等毒性

较大的交联试剂, 而酯化反应则必须在酸催化和高温条件下进行, 且酯化结构在碱性条件下容易水解, 结构不稳定<sup>[11-12]</sup>. 此外, PVA 可以与含酚羟基的化合物发生席夫碱反应, 以产生交联结构<sup>[13]</sup>. 例如, 以 4-甲酰基苯甲酸(4-FBA)和 3,4-二氨基苯甲酸(3,4-DABA)为交联剂, 通过施特格利希酯化反应, 合成了同时含有醛基和氨基的改性 PVA, 是一种具有热塑性、生物相容性和高机械性能的自主自愈聚合物<sup>[14]</sup>. 相较于传统交联剂, 由植物提取的儿茶素等多酚羟基化合物更加绿色环保、无毒无害, 而且具有较好的亲水性, 为制备高亲水性渗透汽化膜提供了可能<sup>[15-16]</sup>.

为了制备高性能渗透汽化脱盐膜, 本工作引入

收稿日期: 2023-12-19; 修改稿收到日期: 2024-01-20

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2023-JC-ZD-26)

第一作者简介: 陈茵(1999-), 女, 陕西韩城人, 硕士研究生, 研究方向为渗透汽化. \* 通讯作者: E-mail: chy@mail.xjtu.edu.cn

引用本文: 陈茵, 林丽萍, 何欣平, 等. 基于界面反应的渗透汽化复合膜制备及其脱盐性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 75-84.

Citation: Chen Y, Lin L P, He X P, et al. Preparation of pervaporation composite membrane based on interfacial reaction and study of its desalination performance[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(4): 75-84.

了界面反应的方法,通过乙烯醇-乙烯胺共聚物(VA-co-VAm)与儿茶素(EGCG)的反应,以疏水聚偏氟乙烯(PVDF)为支撑层,制备了共聚物复合膜<sup>[17-18]</sup>.与PVA相比,VA-co-VAm同时含有氨基和羟基,氨基可与EGCG的酚羟基在碱性条件下发生席夫碱反应,从而产生交联结构,兼具了亲水性强和抗溶胀的优点,在渗透汽化应用中优点尤为突出<sup>[19]</sup>.基于EGCG的黏附性,本研究在疏水PVDF基膜表面构建了EGCG水溶液层,进而与VAm-co-VA发生交联反应,通过调整沉积时间、反应物浓度等制膜参数来精确调控膜结构,系统研究了制膜参数和操作参数对复合膜渗透汽化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

N-乙烯基甲酰胺(NVF, 98%, 含BHT稳定剂),醋酸乙烯酯(VAc, 99%, 含稳定剂),上海阿拉丁试剂公司,减压蒸馏后使用;甲醇(CH<sub>3</sub>OH, )、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile), AIBN)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH),国药集团试剂有限公司,以上试剂均为分析纯;三羟甲基氨基甲烷(Tris(hydroxymethyl)aminomethane, TAM),上海麦克林生化科技有限公司;表没食子儿茶素没食子酸

酯(Epigallocatechin gallate, EGCG),上海爱纯生物科技有限公司,分析纯;去离子水(H<sub>2</sub>O),由实验室 Millipore direct-Q 设备制备得到;大孔苯乙烯基阴离子交换树脂为强碱型,购自漂莱特公司(A510);聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜,广州纽普诺生物制品有限公司.

### 1.2 共聚物 VA-co-VAm 的合成

共聚物的合成步骤包括自由基聚合、甲醇碱性水解、水酸性水解和离子交换四步,合成过程如图1所示.在三口烧瓶中加入3 g NVF单体、27 g VAc单体、引发剂AIBN(占VAc和NVF总量的0.25%(质量分数)),溶解于15 mL 甲醇中.然后,在氮气环境下将溶液在65 °C下搅拌3 h.反应结束后,向反应容器中缓慢加入50 mL、0.2 mol/L的NaOH甲醇溶液,在60 °C条件下搅拌30 min.反应结束后,用甲醇洗涤白色固体产物,重复3~4次,以除去多余的NaOH.然后向烧瓶内加入50 mL、1 mol/L的盐酸,在60 °C条件下搅拌,直至固态产物完全溶解.将水解后的聚合物溶液缓慢的滴加到4~5倍量的乙醇中,经乙醇沉淀去除大部分的HCl,并将沉淀在真空烘箱中60 °C干燥24 h.烘干后,将聚合物溶解于去离子水中,制成不同浓度的水溶液.待聚合物充分溶解后,加阴离子交换树脂直至溶液pH=7,搅拌至溶液pH=10.离心分离出离子交换树脂,最终获得乙烯醇-乙烯胺共聚物(VA-co-VAm)<sup>[20]</sup>.

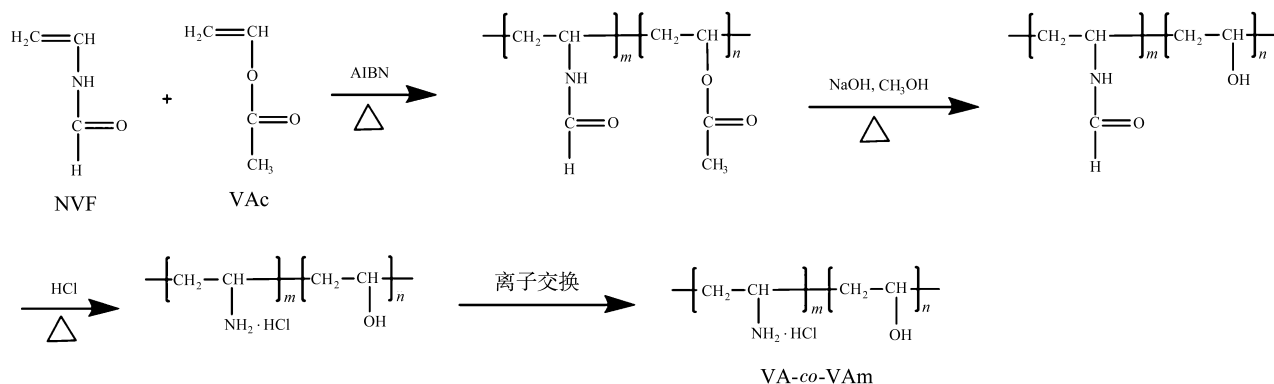


图1 共聚物合成路线图

Fig. 1 Scheme of VA-co-VAm preparation

### 1.3 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜的制备

基于界面反应法制备复合膜的示意图如图2所示.将PVDF基膜进行预处理,以确保表面无其余污染物.将EGCG溶于三羟甲基氨基甲烷盐酸缓冲液(Tris HCl, pH=8.5)中,配制出不同浓度的EGCG溶液.用去离子水溶解VA-co-VAm,配制

出不同浓度的聚合物水溶液.首先在室温(25 °C)下在PVDF基膜表面沉积EGCG溶液,沉积一段时间后将残余液体清除.接着在膜表面沉积聚合物溶液,沉积一定时间后去除表面多余液体.将复合膜在恒温恒湿箱内干燥超过12 h,待完全干燥后得到EGCG/VA-co-VAm/PVDF复合膜.

在制膜过程中,基于 EGCG 分子中酚羟基结构的黏附性,EGCG 能够在疏水 PVDF 基膜表面形成一层稳定的超薄液层. EGCG 的酚羟基在碱性环境

中发生氧化反应生成醌基;而后 VA-co-VAm 的氨基与醌基交联生成席夫碱键,形成交联网络结构,得到交联膜,机理示意图见图 2.

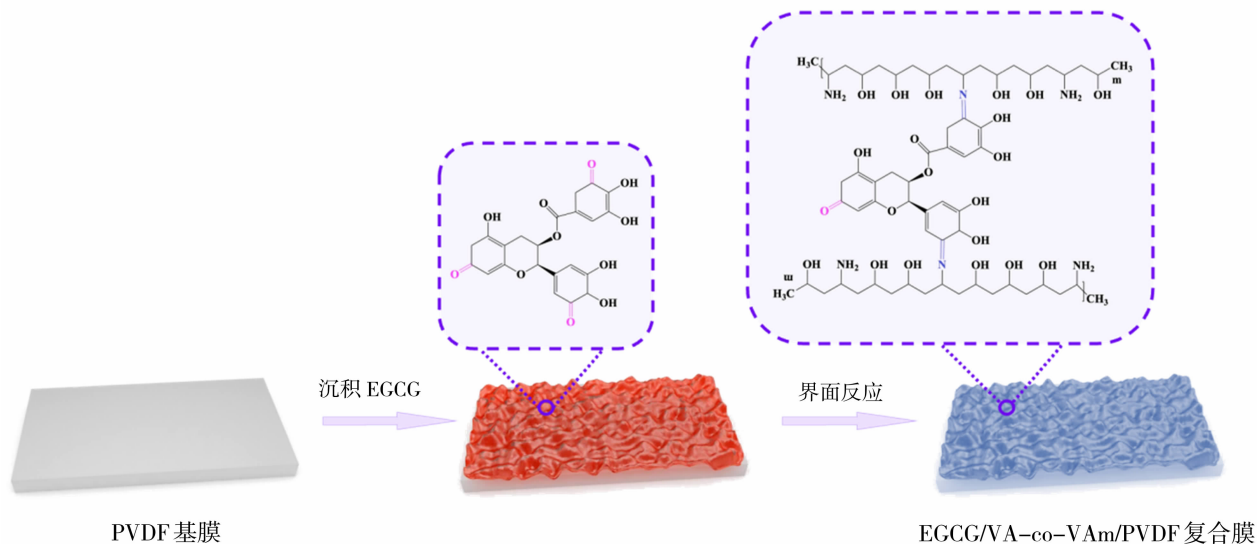


图2 制备复合膜示意图

Fig. 2 Scheme of EGCG/VA-co-VAm/PVDF membrane preparation

本工作制备的复合膜命名方式如下:V- $x$ - $y$ -EGCG- $n$ - $m$ ,其中 $x$ 为聚合物VA-co-VAm的质量分数(%), $y$ 为VA-co-VAm的沉积时间(min), $n$ 为EGCG的质量分数(%), $m$ 为EGCG的沉积时间(min).例如,V-1-20-EGCG-0.5-2代表制备复合膜时,制膜条件为质量分数1%的VA-co-VAm沉积20 min,质量分数0.5%的EGCG沉积2 min.

#### 1.4 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜的表征

膜的化学结构通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet iS50)分析来确认,光谱覆盖波长范围从 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ [21].膜的形貌特征经由扫描电子显微镜(SEM, JSM-6390A)测定.为了评估膜样品的亲水性能,采用了接触角测量仪(contact angle, heta, Attension)以无柄水滴法进行测试,并记录了动态接触角随时间的演变情况,以深入研究膜表面的亲水性能[22].

通过测定干膜和湿膜之间的质量变化来研究复合膜的吸水率.首先测量复合膜的干膜质量( $M_d$ , g),然后将复合膜浸泡在去离子水中24 h,擦干复合膜表面后,再次测量湿膜的质量( $M_w$ , g).根据式(1)计算膜的吸水率(SR, %):

$$SR = \frac{M_w - M_d}{M_d} \times 100\% \quad (1)$$

图3为自主搭建的渗透汽化脱盐性能测试装置示意图.其中,膜组件的有效膜面积为 $21.2\text{ cm}^2$ .预热的NaCl溶液以 $35\text{ L/h}$ 的进料速度从进料侧循环到膜表面,渗透侧用真空泵保持在 $15\text{ kPa}$ 的绝对压力下.渗透的水蒸气被冷凝收集(由 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 的冷凝水冷却),并记录进料液每min的质量变化.每30 min收集一次渗透液,用渗透液冲洗膜后2~3次以进行校准,使用电导率仪测定校准后渗透液的电导率.

复合膜的渗透汽化脱盐性能通过水渗透通量 $[J, \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 和截盐率( $R$ , %) 2个参数进行表征.水通量根据通过膜有效面积( $A$ ,  $\text{m}^2$ ),稳定运行时间( $t$ , h)以及进料液的质量变化( $M$ , kg)计算得出,如式(2)所示:

$$J = \frac{M}{A \times t} \quad (2)$$

根据进料液质量浓度( $C_f$ , g/L)和透过侧质量浓度( $C_p$ , g/L),截盐率( $R$ , %)由式(3)计算:

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

## 2 结果与讨论

### 2.1 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜的表征结果

氧化后的 EGCG、聚合物 VA-co-VAm 和

EGCG/VA-co-VAm(与 EGCG 发生交联反应后)的 ATR-FTIR 光谱如图 4 所示. 氧化后的 EGCG 含有  $C=O$  双键的伸缩振动峰  $1\,780\text{ cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>,  $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征峰源于 VA-co-VAm 共聚物上 N-H 的剪切振动. 这一结果确认了聚合物的

结构存在,同时也提示着氨基在交联反应中的残留. 此表明只有部分  $-NH_2$  结构经历了交联反应.  $1\,643\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应芳香环中  $C=C$  的振动与 N-H 的弯曲振动的重叠,该结果同时也验证了共聚物的成功聚合.

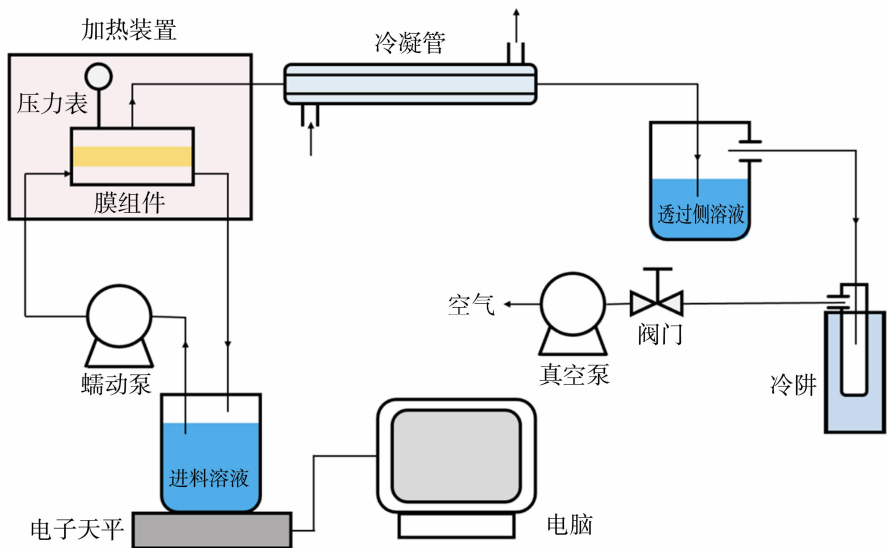


图 3 渗透汽化测试装置图

Fig. 3 Schematic diagram pervaporation setup

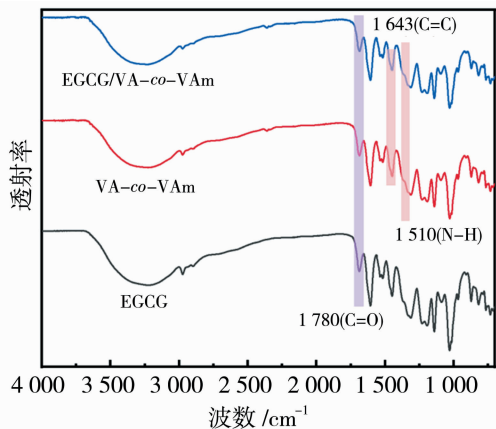


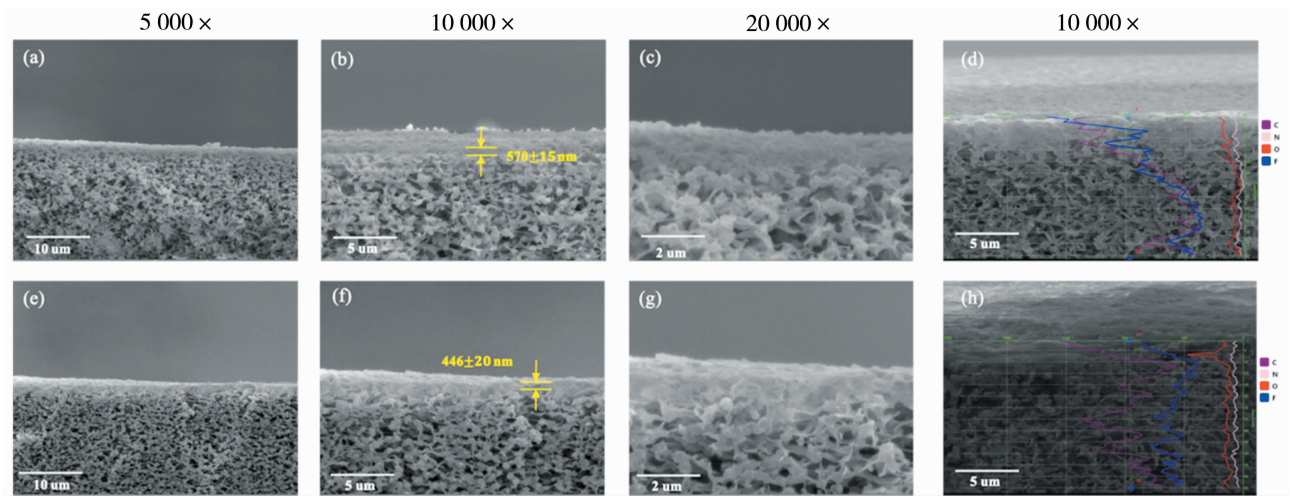
图 4 氧化后的 EGCG、VA-co-VAm 共聚物和 EGCG/VA-co-VAm(与 EGCG 发生交联反应后)的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of the VA-co-VAm copolymer, EGCG (oxidized), and EGCG/VA-co-VAm (after the cross-linking reaction)

为了精确测定复合膜中选择性层的厚度,进行了扫描电子显微镜(SEM)的横截面表征测试. 由于选择性层的聚合物与 PVDF 基材具有显著的结构差异,SEM 图像分析能够提供较为准确的选择性层厚度测量<sup>[23]</sup>. 如图 5 所示,可以明显观察到 PVDF

基膜和复合膜的横截面图像之间的显著差异,这确认了选择性层的厚度非常薄(低于  $600\text{ nm}$ ). 由于分离层和 PVDF 基材的聚合物之间 C、N、O、F 元素含量的明显差异,可以通过线扫描准确地判断选择层的厚度. 从线扫描结果可以看出, N、O 元素在约  $1\text{ }\mu\text{m}$  的厚度处显示出明显下降. 这意味着复合膜的分离层厚度约为  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,与横截面 SEM 图像结果一致.

膜材料的化学构成在决定膜的亲水性和吸水率方面发挥着重要作用. 为了验证膜的亲水性,对一系列不同制膜参数的复合膜进行了动态水接触角测量<sup>[23]</sup>. 如图 6(a)所示,EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜的水接触角明显低于 PVDF 基膜,表明该复合膜具有更高的表面润湿性. 这主要归因于引入了高度亲水性的 VA-co-VAm 聚合物以及附着在 PVDF 上的 EGCG 的酚羟基基团,共同提高了膜的亲水性. 至于吸水率,EGCG 和 VA-co-VAm 的浓度以及沉积时间都会对其产生影响<sup>[24]</sup>. 从图 6 可以看出,V-1-1-EGCG-0.05-1 复合膜的接触角为  $47.4^\circ$ ,这是最低的数值,与此同时其吸水率最大,达到  $48.4\%$ . 这表明该复合膜具有最佳的亲水性,有助于在渗透汽化脱盐测试中水分子的透过.



(a)~(d) V-1-1-EGCG-0.05-1; (e)~(h) V-0.5-1-EGCG-0.05-10

图 5 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜的横截面 SEM 图

Fig. 5 Cross-sectional morphology of the VA-co-VAm/EGCG/PVDF composite membranes

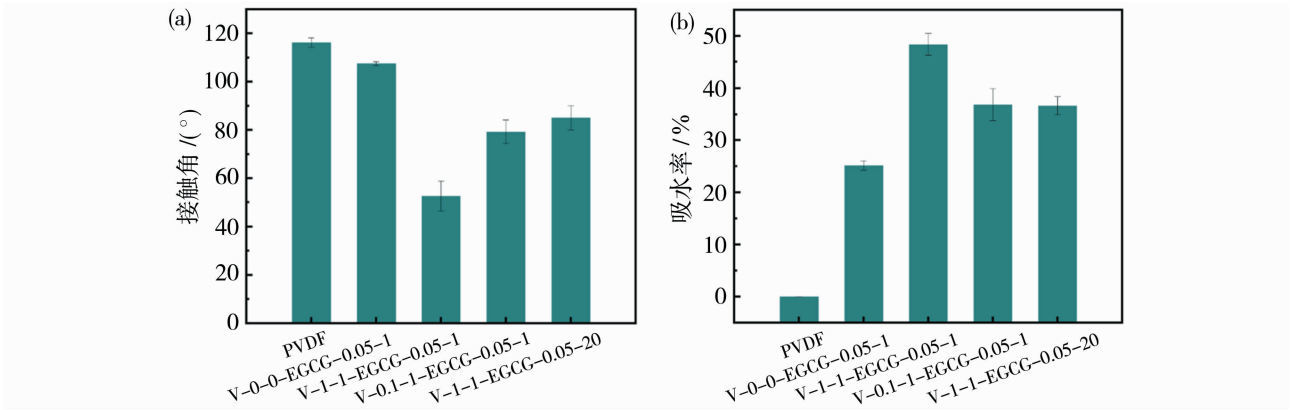


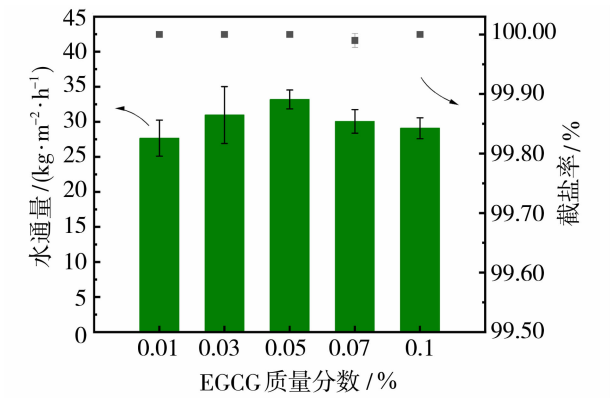
图 6 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜的(a)接触角和(b)吸水率

Fig. 6 Water contact angle (a) and swelling ratio (b) of the VA-co-VAm/EGCG/PVDF composite membranes

2.2 渗透汽化脱盐性能

2.2.1 EGCG 质量分数对 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜渗透汽化脱盐性能的影响

在本研究中,合成了一系列不同浓度 EGCG 的复合膜(聚合物的质量分数保持在 1%,界面反应时间固定在 1 min),用于进行渗透汽化脱盐测试(进料质量浓度固定为 35 g/L,进料温度为 60 ℃).如图 7 所示,所有膜的截盐率均高于 99.99%,这表明制备的复合膜在脱盐方面表现出极高的效率,能够高效截留 NaCl.随着 EGCG 浓度的增加,渗透通量呈先增加后减小的趋势.在渗透汽化脱盐测试中,当 EGCG 质量分数为 0.05%时,所制备的复合膜的水通量达到最大值,为 33.19 kg/(m<sup>2</sup>·h).通量是复合膜亲水性、溶胀度、分子结构等因素共同作用的综



(聚合物质量分数为 1%,沉积时间均为 1 min)

图 7 不同 EGCG 质量分数的复合膜的渗透汽化脱盐性能

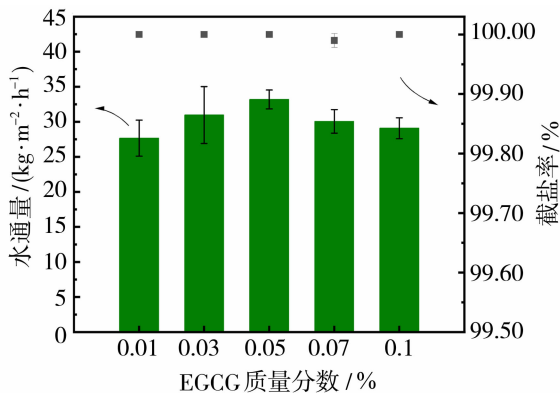
Fig. 7 Pervaporation desalination performance comparison between different EGCG mass fractions



合结果. 适度提高 EGCG 浓度有助于优化复合膜的选择层结构, 从而提高渗透通量. 随着儿茶素浓度的增加, 交联程度升高, 分子结构更为紧凑, 通量逐渐减小.

### 2.2.2 VA-co-VAm 质量分数对 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜渗透汽化脱盐性能的影响

图 8 展现了聚合物浓度对于复合膜脱盐性能的影响(EGCG 的质量分数保持在 0.05%, 界面反应时间固定在 1 min, 进料质量浓度固定为 35 g/L, 进料温度为 60 °C).



(EGCG 质量分数为 0.05%, 沉积时间均为 1 min)

图 8 不同 VA-co-VAm 质量分数的复合膜的渗透汽化脱盐性能

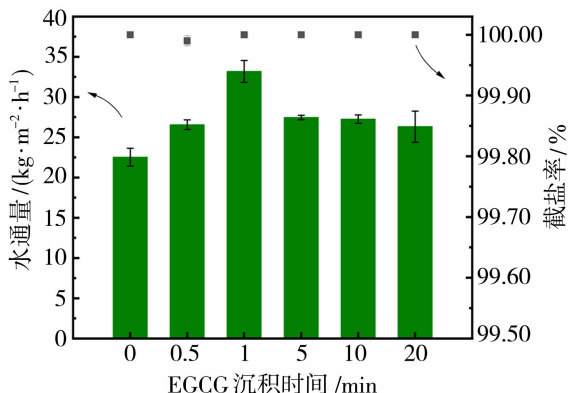
Fig. 8 Pervaporation desalination performance comparison between different VA-co-VAm mass fractions

在低质量分数情况下, 分离层主要由儿茶素组成, 由于其亲水性较差, 复合膜的水通量较低. 随着 VA-co-VAm 浓度的增加, 亲水基团增多, 膜亲水性增强. 当聚合物质量分数为 1% 时, 该条件下复合膜的通量达到最大值, 为 33.19 kg/(m<sup>2</sup>·h). 然而, 随着聚合物浓度的继续增加, 通量逐渐减小, 此时浓度对通量的影响呈现负面效果. 这一现象可解释为随着聚合物浓度的增加, 膜的分离层中的聚合物含量增加, 导致分离层变厚, 进而使通量降低.

### 2.2.3 EGCG 沉积时间对 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜渗透汽化脱盐性能的影响

制备了一系列不同 EGCG 沉积时间的膜(EGCG 的质量分数保持在 0.05%, 聚合物固定以 1% 质量分数沉积 1 min), 用于脱盐测试(进料质量浓度固定为 35 g/L, 进料温度为 60 °C). 如图 9 所示, 随着 EGCG 沉积时间的增加, 膜的截留率变化不大, 均高于 99.99%, 说明可以制备出无缺陷的分

离膜. 但同时发现, 随着 EGCG 沉积时间的增加, 水通量呈现先升高后降低的趋势; 当沉积时间为 1 min 时, 渗透通量表现出最高值, 为 33.19 kg/(m<sup>2</sup>·h), 相较于不沉积 EGCG 的纯聚合物复合膜有较大提升. EGCG 沉积时间较短时, 通量随沉积时间的增加而增加, 其可能的原因与膜内亲水基团的含量增加有关. EGCG 中含有较多的亲水性儿茶酚基团, 随着沉积时间的增加, 更多的 EGCG 进入膜内, 导致膜的亲水性增强, 有利于水分子透过. 但如果沉积时间过长, 则可能造成膜厚度增加导致传质阻力增加, 进而导致水通量降低.

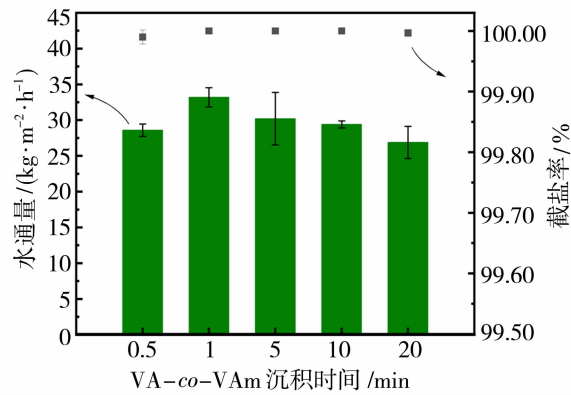


(EGCG 质量分数为 0.05%, 聚合物以 1% 质量分数沉积 1 min)

图 9 不同 EGCG 沉积时间的复合膜的渗透汽化脱盐性能  
Fig. 9 Pervaporation desalination performance comparison between different deposition time of EGCG

### 2.2.4 不同 VA-co-VAm 沉积时间对 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜渗透汽化脱盐性能的影响

如图 10 所示, 随着 VA-co-VAm 的沉积时间从 0.5 min 增加到 20 min, 复合膜的截盐率稳定在 99.99% 以上(聚合物的质量分数保持在 1%, EGCG 固定以 0.05% 质量分数沉积 1 min, 进料质量浓度固定为 35 g/L, 进料温度为 60 °C). 表明其分离效果显著, 具备可靠的截盐性能. 随着沉积时间的延长, 水通量先增大后减小, 其原因与 EGCG 沉积时间的影响相似. 在沉积初期, 随着沉积时间的延长, 分离层的 VA-co-VAm 含量增加, 膜亲水性增强, 有利于水分子渗透. 当 VA-co-VAm 沉积时间为 1 min 时, 渗透通量达到最大值, 为 33.19 kg/(m<sup>2</sup>·h). 但随着沉积时间的进一步延长, 更多的聚合物被引入, 膜分离层变厚, 不利于水通量的增加, 因而导致了水通量的下降.



(聚合物质量分数为 1%,EGCG 固定以 0.05%质量分数沉积 1 min)

图 10 不同 VA-co-VAm 沉积时间的复合膜的渗透汽化脱盐性能

Fig. 10 Pervaporation desalination performance comparison between different deposition time of VA-co-VAm

2.2.5 进料温度对 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜渗透汽化脱盐性能的影响

经过前面的一系列实验,成功确定了 EGCG/VA-co-VAm 复合膜的最佳制膜条件,即质量分数 0.05% EGCG 沉积 1 min,以及质量分数 1% VA-co-VAm 沉积 1 min,将其记为 EGCG/VA-co-VAm 复合膜(V-0.05-1-EGCG-1-1),且该复合膜表现出出色的亲水性能.探究了该复合膜在不同温度下的渗透汽化脱盐性能.采用质量浓度 35 g/L NaCl 的进料液,在不同温度下进行了渗透汽化脱盐通量测试.如图 11 所示,当温度从 30 ℃升高到 70 ℃时,通量随着温度升高而增加,从 30 ℃的 6.9 kg/(m<sup>2</sup>·h)提高到 70 ℃的 37.7 kg/(m<sup>2</sup>·h),且盐截留率始终高于 99.99%.温度差和压力差是驱动渗透汽化过程的关键因素.根据 Arrhenius 公式,进料温度越高,进料一侧的蒸汽压力增加,而渗透一侧的蒸汽压保持不变,这增加了水渗透的动力,有助于水分子通过膜层.除此之外,温度升高也加速了水分子的扩散,进一步提高了水分子的渗透速率.因此 EGCG/VA-co-VAm 复合膜(V-0.05-1-EGCG-1-1)的水通量随着温度的升高而显著增加.

2.2.6 进料盐质量浓度对 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜渗透汽化脱盐性能的影响

制备了不同浓度的 NaCl 溶液,以研究进料盐浓度对 EGCG/VA-co-VAm 复合膜(V-0.05-1-EGCG-1-1)在 60 ℃渗透汽化脱盐测试中的影响.

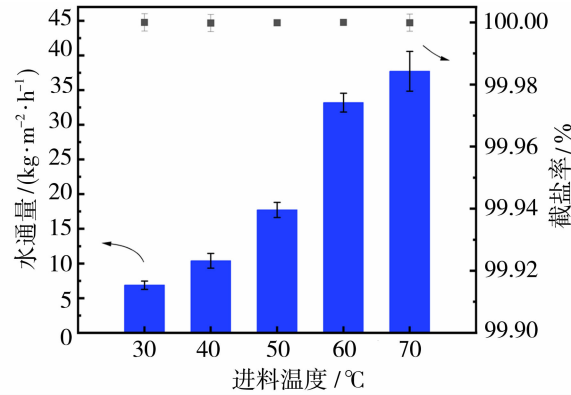


图 11 不同进料温度下 V-0.05-1-EGCG-1-1 复合膜的渗透汽化脱盐性能

Fig. 11 Pervaporation desalination performance under different feed temperatures (V-0.05-1-EGCG-1-1)

如图 12 所示,随着进料盐质量浓度从 0 提升到 150 g/L,复合膜的水通量从 36.26 kg/(m<sup>2</sup>·h)下降到 20.94 kg/(m<sup>2</sup>·h),但仍然能够保持高于 99.99%的截盐率.增加进料盐溶液中 NaCl 的浓度会降低单位质量中水分子的占比,从而减小渗透压驱动力以及水分子在膜表面的吸附力.

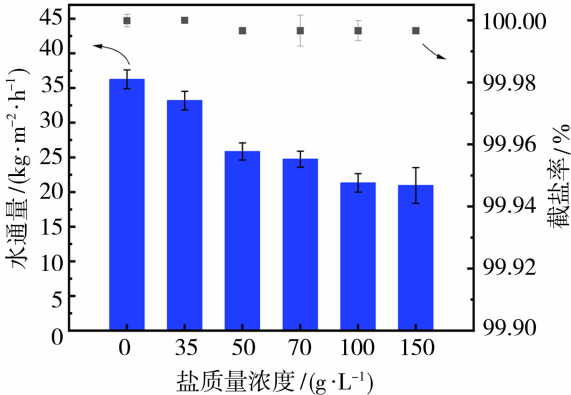


图 12 不同进料盐质量浓度下复合膜的渗透汽化脱盐性能

Fig. 12 Pervaporation desalination performance under different mass fractions of feed

2.2.7 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜的长期运行稳定性测试

长期运行稳定性是膜应用性能的关键因素.为了研究复合膜的稳定性,在 120 h 内对 V-0.05-1-EGCG-1-1 复合膜进行渗透汽化脱盐的测试.以质量浓度 35 g/L NaCl 为进料溶液,在 60 ℃条件下测试.如图 13 所示,在 120 h 内 V-0.05-1-EGCG-1-1 复合膜的水通量变化较小,能够维持在 33 kg/(m<sup>2</sup>·h)左右,截盐率始终高于 99.99%.在测试初

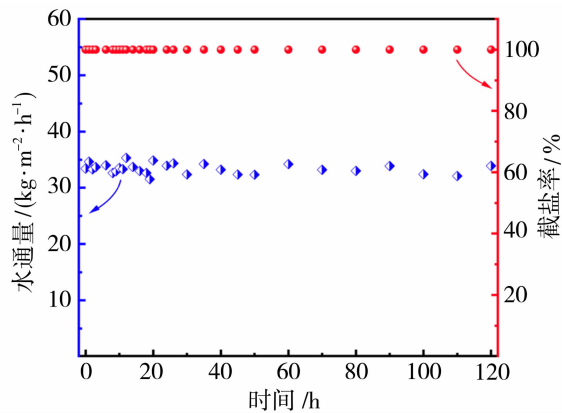


图 13 V-0.05-1-EGCG-1-1 复合膜的长期运行稳定性测试

Fig. 13 Long-term operating stability of composite membrane

表 1 EGCG/VA-co-VAm/PVD 复合膜与不同膜的渗透汽化性能对比

Table 1 Desalination performance comparison to other pervaporation desalination membranes

不同种类的膜	NaCl 质量浓度/ (g · L <sup>-1</sup> )	进料温 度/℃	水通量/(kg · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> )	截盐率/%	制膜方式	参考文献
PVA/PVA-CNT	35	25	6.14	>99.95	溶液涂覆	[27]
PVA/PVDF	100	80	16.38	>99.9	浸涂	[2]
MFGO-GONR	35	80	6.8	>99.98	真空抽率	[22]
PIP-TMC	30	60	13	99.3	界面聚合	[28]
L-lysine-modified PA	50	70	29.5	>99.8	界面聚合	[26]
SPEEK/PES	30	70	6.13	>99.94	溶液涂覆	[29]
EGCG/VA-co-VAm/PVDF	35	60	33.19	>99.99	界面反应	本工作

薄复合膜是提高渗透汽化膜脱盐性能的有效途径。综上所述,本研究制备的复合膜在渗透汽化脱盐领域具有较大潜力。

3 结论

基于 EGCG 分子上酚羟基的黏附性和 PVDF 的高疏水性,通过界面反应制备了一种新型用于渗透汽化脱盐的 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜。通过 SEM、EDS、FTIR、接触角等手段对复合膜进行了表征。研究了 EGCG 质量分数、聚合物质量分数、EGCG 沉积时间、聚合物沉积时间、进料温度以及进料盐质量浓度对渗透汽化脱盐性能的影响,并进行了稳定性测试。

1) 以 N-乙 烯 基 甲 酰 胺(NVF)和 乙 酸 乙 烯 酯(VAc)为反应物,合成了含有羟基和氨基的聚合物 VA-co-VAm。基于 EGCG 分子上酚羟基的黏附性

期,V-0.05-1-EGCG-1-1 很快达到稳定状态,且后期水通量较为稳定。测试结果说明制备的 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜(V-0.05-1-EGCG-1-1)具有出色的稳定性和截盐效率,可以在较长时间内维持稳定的渗透汽化脱盐性能,在长期运行方面表现出一定前景。

2.3 渗透汽化脱盐性能的对比

表 1 将 EGCG/VA-co-VAm/PVDF 复合膜与其他不同种类的渗透汽化脱盐膜进行了性能比较,发现本研究基于界面反应制备的复合膜表现出相对较高的脱盐性能。此外,相较于使用水相和油相单体制备的界面聚合膜,EGCG/VA-co-VAm/PVDF 展现出更出色的水通量和截盐效率<sup>[25-26]</sup>。这种现象说明,基于 2 种水相单体之间的交联反应制备的超

和 PVDF 的高疏水性,VA-co-VAm 与 EGCG 发生交联,通过界面反应技术得到复合膜。

2) 操作参数和制膜参数均会对复合膜渗透汽化性能产生影响,但都能保持较好通量以及高截盐效果。研究发现,质量分数为 0.05% 的 EGCG 沉积 1 min,质量分数为 1% 的 VA-co-VAm 沉积 1 min 为最优制膜条件。在 60 下处理 35 g/L 的 NaCl 进料溶液、进料流速为 35 L/h 的操作条件下,V-0.05-1-EGCG-1-1 复合膜表现出最高水通量 33.19 kg/(m<sup>2</sup> · h),截盐率稳定高于 99.99%。

3) V-0.05-1-EGCG-1-1 复合膜稳定性优异,在 120 h 测试时间内水通量波动较小,盐截留率保持在 99.99%。在不同进料温度、盐质量浓度条件下,复合膜均具有较好渗透汽化性能。

本研究为渗透汽化脱盐技术提供了新的材料选择和性能优化路径,有望在海水淡化和其他领域的



脱盐应用中发挥重要作用。未来的研究将进一步探讨这一复合膜的实际应用,并深入研究其在更广泛领域中的潜在价值。

## 参考文献:

- [1] 张翔,王继文,赵相山,等. 国产纳滤膜用于苦咸水脱盐制备饮用水[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(4): 87—91.
- [2] Li L, Hou J, Ye Y, *et al.* Composite PVA/PVDF pervaporation membrane for concentrated brine desalination: Salt rejection, membrane fouling and defect control[J]. Desalination, 2017, 422: 49—58.
- [3] Aoyama S, Nagasawa H, Kanezashi M, *et al.* Nano-gradient hydrophilic/hydrophobic organosilica membranes developed by atmospheric-pressure plasma to enhance pervaporation performance[J]. ACS nano, 2022, 16(7): 10302—10313.
- [4] Lin Y F, Fang Y X, Xu Z L, *et al.* SUZ-4 zeolite interlayer enhanced thin-film composite pervaporation membrane for ethanol dehydration[J]. Sep Purif Technol, 2023, 314: 2—11.
- [5] 吴昊,李治康,伍艳辉. 改性氧化石墨烯-PEBA混合基质膜对苯酚/水的渗透汽化分离性能[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(6): 153—161.
- [6] Xu Y X, Chen C X, Zhang P X, *et al.* Pervaporation properties of polyimide membranes for separation of ethanol + water mixtures[J]. J Chem Eng Data, 2006, 51(5): 1841—1845.
- [7] Wojciech O, Katarzyna K, Tiara P, *et al.* Unlocking complex chemical and morphological transformations during thermal treatment of O-hydroxyl-substituted polyimide of intrinsic microporosity: Impact on ethanol/cyclohexane separation[J]. J Membr Sci, 2023, 684: 121881.
- [8] Meng J, Zhao P, Cao B, *et al.* Fabricating thin-film composite membranes for pervaporation desalination via photo-crosslinking [J]. Desalination, 2021, 512: 115128.
- [9] Wang S N, Huang Z, Wang J T, *et al.* PVA/UiO-66 mixed matrix membranes for *n*-butanol dehydration via pervaporation and effect of ethanol[J]. Sep Purif Technol, 2023, 313(15): 123487.
- [10] Meng J, Lau C H, Xue Y, *et al.* Compatibilizing hydrophilic and hydrophobic polymers via spray coating for desalination[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(17): 8462—8468.
- [11] Liang B, Li Q, Cao B, *et al.* Water permeance, permeability and desalination properties of the sulfonic acid functionalized composite pervaporation membranes [J]. Desalination, 2018, 433: 132—140.
- [12] Sano L L, Krueger A M, Landrum P F. Chronic toxicity of glutaraldehyde: Differential sensitivity of three freshwater organisms[J]. Aquatic Toxicol, 2005, 71(3): 283—296.
- [13] Chen X, Li Y, Qiu Y L, *et al.* Amino carboxymethyl chitosan//dialdehyde starch/polyvinyl alcohol double-layer film loaded with  $\epsilon$ -polylysine[J]. Food Chem, 2023, 428: 136775.
- [14] Tamás T, Mohamed M A, Łukasz L, *et al.* Facile modification of hydroxyl group containing macromolecules provides autonomously self-healing polymers through the formation of dynamic Schiff base linkages [J]. Eur Polym J, 2022, 168: 111086.
- [15] Tan J, Bruijn W J C D, Zadelhoff A V, *et al.* Browning of epicatechin (EC) and epigallocatechin (EGC) by auto-oxidation[J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(47): 13879—13877.
- [16] 唐安琪,路景馥,冯伟林,等. 界面交联制备聚多巴胺复合纳滤膜的性能调控[J]. 高分子学报, 2018, (12): 1524—1531.
- [17] Lee F, Chung J E, Xu K, *et al.* Injectable Degradation-resistant hyaluronic acid hydrogels cross-linked via the oxidative coupling of green tea catechin[J]. ACS Macro Lett, 2015, 4(9): 862—1061.
- [18] Chu C, Deng J, Man Y, *et al.* Evaluation of nano-hydroxyapatite (nano-HA) coated epigallocatechin-3-gallate (EGCG) cross-linked collagen membranes[J]. Biomater Adv, 2017, 78: 258—294.
- [19] Yong H M, Xu F F, Yun D W, *et al.* Antioxidant packaging films developed by in-situ cross-linking chitosan with dialdehyde starch-catechin conjugates[J]. Int J Biol Macromol, 2022, 222: 3203—3014.
- [20] Fu J W, Pan H W, An M Z, *et al.* Controllable cross-linking of VA-co-VAm/PAN composite membranes for efficient pervaporation desalination under extreme pH conditions[J]. J Appl Polym Sci, 2023, 140(23): e53928.
- [21] Gurianov K E, Eliseev A A, Brotsman V A, *et al.* Pervaporation desalination with graphene oxide membranes: The influence of cation type and loading[J]. Desalination, 2022, 547: 116238.
- [22] Shen J, Zhang R, Su Y, *et al.* Polydopamine-modulated covalent organic framework membranes for molecu-

- lar separation? [J]. J Mater Chem A, 2019, (30): 18063—18071.
- [23] Li M, Wang J, Zhou S, *et al.* Polyacrylonitrile-supported self-aggregation crosslinked poly (vinyl alcohol) pervaporation membranes for ethanol dehydration[J]. Eur Polym J, 2020, 122: 109359.
- [24] Cui K, Li P, Zhang R, *et al.* Preparation of pervaporation membranes by interfacial polymerization for acid wastewater purification[J]. Chem Eng Res Des, 2020, 156:171—179.
- [25] Pham X M, Nguyen N T, Bui T V, *et al.* Enhanced desalination performance and arsenate removal using semi-aromatic polyamide-based pervaporation membranes by modifying with amino-acids via interfacial polymerization[J]. J Appl Polym Sci, 2023, 141(1): e54749.
- [26] Tseng C, Liu Y L. Poly (vinyl alcohol)/carbon nanotube (CNT) membranes for pervaporation dehydration: The effect of functionalization agents for CNT on pervaporation performance[J]. J Membr Sci, 2022, 668:121185.
- [27] Pham M X, Le T M, Tran T T, *et al.* Fabrication and characterization of polyamide thin-film composite membrane via interfacial polycondensation for pervaporation separation of salt and arsenic from water[J]. RSC Adv, 2021, 11(63):39657—39665.
- [28] Zeng H Z, Liu S J, Wang J, *et al.* Hydrophilic SPEEK/PES composite membrane for pervaporation desalination [J]. Sep Purif Technol, 2020, 250: 117265.

## Preparation of pervaporation composite membrane based on interfacial reaction and study of its desalination performance

CHEN Yin, LIN Liping, HE Xinping, WU Dongyun,  
GUO Jiaxin, YI Chunhai

(College of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Polyvinyl alcohol (PVA) is widely used in desalination membrane materials due to its outstanding hydrophilicity. However, its high hydroxyl content can lead to excessive swelling, thereby affecting membrane separation performance. In this study, we propose a novel method for interfacial crosslinking of ethylene alcohol-ethylene amine copolymers (VA-co-VAm), which contain both amino and hydroxyl groups. A reaction takes place between the amino-rich VA-co-VAm and the hydroxyl-rich epigallocatechin gallate (EGCG) under alkaline conditions, resulting in a crosslinked structure. By adjusting the film-forming parameters, such as deposition time and reaction concentration of the copolymer and EGCG, we can precisely control the structure of the composite membrane. Various analytical techniques, including scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), were used to investigate the microstructure and physicochemical properties of the modified composite membrane. Experimental results demonstrate that the modified composite membrane exhibits excellent pervaporation performance, with the ability to process 35 g/L NaCl saltwater at a rate of 33.19 kg/(m<sup>2</sup> · h), while maintaining a salt rejection rate exceeding 99.99%. Furthermore, the composite membrane demonstrates remarkable desalination performance across different temperatures and saltwater concentrations. Particularly, at 70 °C, the water flux reaches 37.7 kg/(m<sup>2</sup> · h). Composite membranes prepared through interfacial reactions display exceptional desalination capabilities, offering a novel solution for efficient seawater desalination and presenting significant prospects in the field of wastewater treatment.

**Key words:** interfacial reaction; pervaporation; composite membrane; desalination