超亲水聚酰亚胺纳米纤维膜的制备及其性能研究

赵静钰[1]，贾丰玮[1]，张瑛洁[1,2]，程喜全[1,2]，王 凯[1,2*]

（1. 哈尔滨工业大学（威海）海洋科学与技术学院，威海 264209；
2. 山东中欧膜技术研究有限公司，威海 264209）

摘要：膜分离技术作为一种高效的含油废水处理方法，在油水分离领域展现出显著优势。然而，该技术的规模化应用受到膜材料性能的限制，主要体现在渗透通量不足和抗污染性能欠佳等方面。本研究采用静电纺丝技术制备出聚酰亚胺（PI）纳米纤维膜，然后涂覆γ-氨丙基三乙氧基硅烷（KH-550）和多巴胺（DA）制得超亲水纳米纤维膜，用于水包油乳液的超快分离。实验结果显示，通过表面亲水改性及表面涂覆KH-550的方法，可有效协同构筑具有微纳米亲水结构的超亲水聚酰亚胺纳米油水分离膜。通过扫描电子显微镜（SEM）、X射线光电子能谱（XPS）、接触角测量仪（CA）等表征手段，详细分析了膜的表面形貌、化学组成及润湿性能，验证了其超亲水特性。经测试改性后的膜接触角为（8±1）°，并具有优异的抗污染性能，水下油接触角为（155±1）°，水滴通过膜的时间在0.5 s以内。膜的水通量为18 705 L/（m^2·h·MPa），对正辛烷乳液的油水分离效率达到了99.4%，实现了优良的超亲水性能，在水包油乳液中实现油水分离方面具有广阔的应用前景。

关键词：超亲水；纳米纤维膜；油水分离；静电纺丝

中图分类号：TQ028.8 **文献标志码：**A **文章编号：**1007-8924(2025)04-0162-11

doi：10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.017

随着人类对能源需求的日益增加和陆地石油资源的大量开发，海洋石油开采成为世界各国的关注点[1-2]。但是，在海上石油开采和运输过程中存在大量不确定因素，可能导致严重的石油泄漏事故[3-5]。如何有效地处理含油废水成为亟待解决的重要问题之一。膜分离技术处理油水乳液具有分离效率高、能耗低、占地面积小、可减少二次污染等优点，因此在处理含油废水方面具有很大的应用潜力[6-10]。

然而，膜污染问题限制了膜技术在油水分离领域的应用，而超亲水膜材料由于具有高通量和优异的防污染性能，有望在一定程度上解决膜污染问题[11]。在近年的研究中，赵元元[12]通过咖啡酸与γ-氨丙基三乙氧基硅烷在PVDF膜表面构建光滑微粒，获得了抗原油污染性能优异的超亲水膜材料，在亲水性微粒和表面褶皱的协同作用下，有效抑制原油吸附、迁移和沉积，实现了优异的抗污染性能。Zhang等[13]采用静电纺丝技术在不锈钢网上制备PAA-*g*-PVDF纳米纤维膜，该膜具有超亲水和水下超疏油特性，纳米纤维网络结构减小了基底孔径，提升了抗污染能力，同时保持了高渗透性。超亲水纳米纤维膜由于具有通量高、油水分离性能好和应用范围广的特性，已成为油水分离材料研究的热点

收稿日期：2025-02-13；修改稿收到日期：2025-05-07

基金项目：山东省重点研发计划（竞争性创新平台）项目（2023CXPT068）

第一作者简介：赵静钰（1999-），女，云南蒙自人，硕士研究生，主要从事纳米纤维膜制备及性能研究. * 通讯作者，E-mail：wangkai79@hit.edu.cn

引用本文：赵静钰，贾丰玮，张瑛洁，等. 超亲水聚酰亚胺纳米纤维膜的制备及其性能研究[J]. 膜科学与技术，2025，45(4)：162-172.

Citation：Zhao J Y，Jia F W，Zhang Y J，*et al*. Preparation and performance study of superhydrophilic polyimide nanofiber membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(4)：162-172.

之一[14]。聚酰亚胺(PI)作为基底材料,具有较优异的机械性能、耐水解性、耐辐射性和耐高温性能[15]。但是以聚酰亚胺纳米纤维膜为基底进行亲水改性的研究目前还较少。本研究致力于应用静电纺丝和涂覆技术进行亲水改性,旨在提高聚酰亚胺膜的油水分离效率和提升其抗污染性能。

首先将聚酰亚胺(PI)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)共同溶解得到铸膜液,通过静电纺丝机进行纺丝,在高电压下得到纯 PI 膜。采用 γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)作为界面改性剂对原始聚酰亚胺薄膜进行表面涂覆。在弱碱性条件下,KH-550 发生水解,生成含有丰富羟基和氨基基团的产物。聚多巴胺与 KH-550 水解产物在基底表面实现共沉积,最终形成由水解产物共同构成的复合涂层。这一复合涂层的形成不仅增强了膜的表面性质,还可能赋予其独特的功能特性[16]。此外本研究通过优化 KH-550 与聚多巴胺共涂覆最佳制备条件,使其具有优异的油水分离效率并提升抗污染性能。

1　实验

1.1　材料

聚酰亚胺(P84),HP POLYMER GmbH;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,天津市北辰方正试剂厂;聚醚胺(PEA)、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、正辛烷、盐酸多巴胺、甲苯、正己烷、氯仿,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560),γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),济南兴飞隆化工有限公司;无水乙醇,分析纯,烟台市双双化工有限公司;盐酸(HCl,体积分数 36.0%～38.0%),分析纯,烟台市远东精细化工有限公司;油红 O,十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,阿拉丁试剂中国有限公司;4A 型分子筛,国药集团化学试剂有限公司。

1.2　超亲水聚酰亚胺纳米纤维膜的制备流程

将聚酰亚胺(PI)颗粒置于 50 ℃ 鼓风干燥箱中干燥 24 h,以脱水处理的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,准确称取 4.5 g PI 颗粒与 25.5 g NMP,转移至 100 mL 三口烧瓶中,利用电动搅拌器持续搅拌至完全溶解,随后静置脱泡,制得均质的聚酰亚胺铸膜液。静电纺丝过程参数设定如下:正极电压为 25 kV,负极电压为 2 kV,*X* 轴扫描速率为 0.4 cm/s,接收距离固定为 15 cm,滚筒转速调节至 228 r/min,*Y* 轴进料速率控制在 0.001 0 mm/s,纺丝持续时间为 10 h。所制备的纤维膜经 100 ℃热压处理 1 h后,获得聚酰亚胺纳米纤维膜。

表面亲水改性 PI 纳米纤维膜的制备流程:1)采用 Tris-HCl 缓冲溶液,通过精密 pH 计校准溶液酸碱度,使其 pH=8.5;2) 在 100 mL 缓冲溶液中引入 0.2 g 盐酸多巴胺单体,借助磁力搅拌器在 25 ℃条件下持续均质化处理直至形成稳定分散体系;3) 使用 20 mL 乙醇对不同单体的 KH-550、KH-560、PEA 溶解,随后与步骤 2)产物进行混合;4) 将静电纺丝法制备的 PI 膜浸渍于步骤 3)中得到的混合溶液,在摇床中振荡反应 6 h;5) 经过上述步骤得到的膜使用乙醇冲洗 3 次,然后再利用去离子水反复冲洗,最终制得改性膜。

1.3　超亲水聚酰亚胺纳米纤维膜性能表征

利用德国卡尔蔡司场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察膜结构与形貌,并结合 X 射线能谱仪(EDX)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析膜表面化学元素组成;采用美国赛默飞红外光谱仪(FTIR)表征纳米粒子及纤维膜表面官能团;使用美国科诺接触角测量仪(CA)评估膜表面润湿性能;通过北京贝士德 BSD-PB 型泡压法膜孔径分析仪测定 PI 纳米纤维膜孔径分布,测试条件为 15.9 浸润液常压浸润 3 min,以空气为驱替气体。

1.4　超亲水聚酰亚胺纳米纤维膜性能测试

1.4.1　超亲水聚酰亚胺纳米纤维膜油水分离性能测试

采用十二烷基硫酸钠(SDS)作为表面活性剂制备水包油乳液。将 0.02 g SDS 溶于 198 mL 去离子水中,在 30 ℃恒温条件下以 1 000 r/min 转速搅拌 40 min,使 SDS 充分溶解并形成泡沫。随后,将 2 mL经油红 O 染色(质量浓度 5 mg/100 mL)的甲苯、正辛烷、正己烷、氯仿作为油相缓慢加入水相中。通过高速搅拌器持续搅拌 12 h 以上,使油滴均匀分散于水相中,形成稳定的水包油乳液体系。

本研究采用文献[17]中所用装置对膜进行油水分离测试。在测试开始前,选取直径为 2.5 cm 的膜,进行适当的润湿处理,以确保测试条件的准确性和一致性。然后向装置中加入待分离的乳液(以正辛烷为例)。在分离过程中,严格控制液面的高度,保持在(10.0±0.1) cm 的范围内,以确保测试过程中的压力条件稳定且可重复。同时,维持膜表面的压力恒定,以消除压力变化对分离效果的影响。为了计算分离通量,记录 2 min 内通过膜的乳液体积,

计算方法如式(1)所示：

$$L=\frac{V}{Atp} \tag{1}$$

式中：L 为乳液通量，L/(m² · h · MPa)；A 为膜面积，m²；t 为工作时间，h；p 为工作压力，MPa。

油水分离效率(R，%)使用如下公式计算[18]：

$$R=(1-\frac{C_p}{C_f}) \tag{2}$$

式中：C_p 为渗透溶液的浓度，mol/L；C_f 为进料溶液浓度，mol/L。通过紫外-可见分光光度法(UV-Vis)在最大吸收波长下测量乳液的浓度。

1.4.2 超亲水聚酰亚胺纳米纤维膜油水分离污染测试

膜耐污染性能的主要参数包括不可逆污染率、可逆污染率、总污染率和通量恢复率[19]。为了评价膜的耐污染性能，在测试结束后用正辛烷/水冲洗膜表面[20]。膜的通量恢复率(FFR，%)、总污染率(R_t，%)、可逆污染率(R_r，%)、不可逆污染率(R_{ir}，%)分别按照式(3)～式(6)计算[21]：

$$\mathrm{FRR}=\frac{J_{w2}}{J_{w1}}\times 100\% \tag{3}$$

$$R_t=(1-\frac{J_p}{J_{w1}})\times 100\% \tag{4}$$

$$R_r=\frac{J_{w2}-J_p}{J_{w1}}\times 100\% \tag{5}$$

$$R_{ir}=\frac{J_{w1}-J_{w2}}{J_{w1}}\times 100\%=R_t-R_r \tag{6}$$

式中：J_{w1} 为纯水渗透通量，L/(m² · h · MPa)；J_{w2} 为膜污染清洗后纯水渗透通量，L/(m² · h · MPa)；J_p 为正辛烷渗透通量，L/(m² · h · MPa)。

2 结果与讨论

2.1 不同涂覆单体对超亲水 PI 膜性能的影响

FTIR 常用来表征有机物表面化学结构的变化。为了验证聚多巴胺在 PI 原膜表面的成功接枝，本研究采用了衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)技术，对改性膜的表面化学结构与组成进行了深入的探究，分别对以下样本进行了测试：PI 原膜；使用 PEA 作为单体，多巴胺添加量为 0.2 g，在 pH=8.5 的 Tris-HCl 缓冲溶液中涂覆 6 h 后的改性膜；使用 KH-560 作为单体，多巴胺添加量为 0.2 g，同样在 pH=8.5 的 Tris-HCl 缓冲溶液中涂覆 6 h 后的改性膜；使用 KH-550 作为单体，多巴胺添加量为 0.2 g，pH 条件与涂覆时间同上的改性膜；仅使用多巴胺添加量为 0.2 g，pH=8.5 的 Tris-HCl 缓冲溶液涂覆 6 h 后的改性膜，作为对照组。测试结果如图 1(a)所示。通过 FTIR 表征分析，经多巴胺涂覆改性后的复合膜检测到新的特征振动峰，该谱学特征与未改性的聚酰亚胺膜形成显著差异。其中，位于 3 400 cm^{-1} 至 3 100 cm^{-1} 波数范围内的吸收峰归属于 C—N/C—OH 的伸缩振动[22]；1 673 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于芳香环上 C═C双键的伸缩振动[23-24]。

为进一步探究聚酰亚胺纳米纤维膜亲水改性后化学成分的改变，通过对 KH-550 改性膜进行 XPS 分析，进行了更为深入的研究，XPS 全谱元素分析如图 1(b)所示。在 XPS 全谱中，改性前的 PI 纳米纤维膜中检测到了 O、N 和 C 元素，经多巴胺与 KH-550改性后，膜表面检测到了Si元素，根据聚

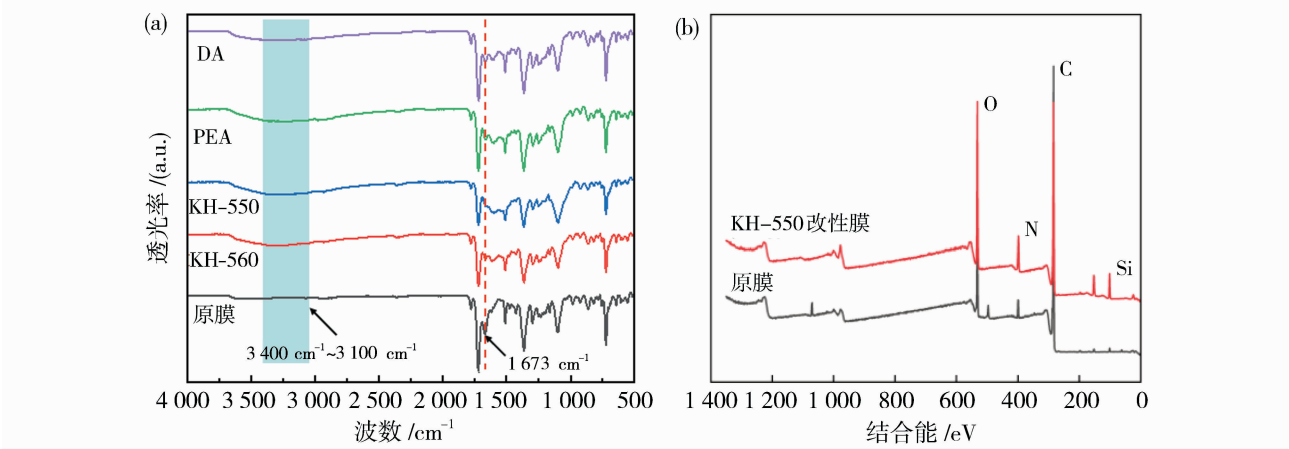


图 1　改性前后膜的红外光谱图(a)；原膜和改性膜的 XPS 全谱图(b)

Fig. 1　ATR-FTIR (a) and XPS spectra (b) of the pristine and modified membranes

多巴胺的形成机理推测在膜表面形成了聚多巴胺与 KH-550 水解产物[25-27]。

图 2 为 KH-550 涂覆 PI 膜的 EDX 元素分析。由图 2(a)～(c)可见 C、N、O 三种特征元素在改性膜表面呈现均匀分布的状态,该特性证实聚多巴胺水解产物通过分子间交联作用实现了平均分布。图 2(d)中,由于 KH-550 单体的引入,在改性膜表面形成一层硅类聚合物,这一聚合物促进了亲水性的提升[24,28]。

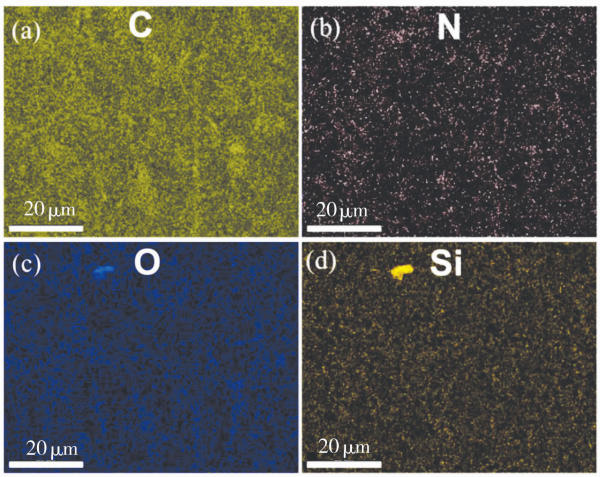


图 2　KH-550 涂覆 PI 膜时的 EDX 元素分析

Fig. 2　The EDX elemental analysis of PI membranes coated with KH-550

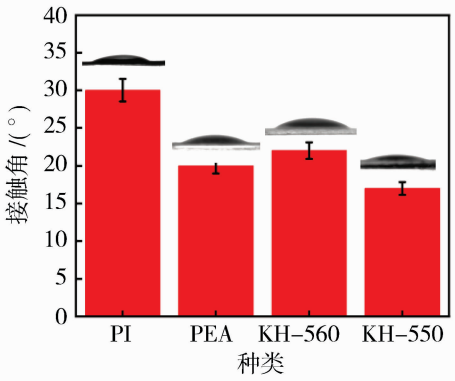
进一步对其接触角进行测试,如图 3(a)所示,原始 PI 膜的初始接触角达到(31±1)°,4.0 s 内才可以润湿膜表面,与文献中报道的聚酰亚胺纳米纤维膜的亲水性相似[29]。KH-550 膜初始水接触角约为(18±1)°,表明涂覆的聚多巴胺显著增强了膜表面的亲水性。如图 3(b)所示,原始 PI 膜需 4.0 s 才可以润湿膜表面,与文献中报道的聚酰亚胺纳米纤维膜的亲水性相似[19],改性后仅 0.5 s 就可润湿膜表面,其亲水速率显著提升。进一步地由图 3(c)可以看出,2 μL 的水滴在 0.5 s 内即可渗透到 KH-550 膜中[图 3(c)上部],浸润特性优异。此外,原始 PI 膜的水下油接触角仅为 (135±1)°,随着聚多巴胺涂覆的引入,KH-550 膜的水下油接触角达到(155±1)°,展现出极强的水下超疏油性,如图 3(d)所示。同时,PI 膜也展示出优异的抗油滴黏附性,3 μL 油滴接触膜表面并离开后,没有观察到油滴在膜表面黏附[图 3(c)下部]。经 KH-550 涂覆后的纳米纤维膜与其他材料涂覆后的膜相比,表现出最高的亲水性、最高的疏油性和最低的油黏附性,可能归因于聚多巴胺的形成增强了膜表面形成水合层的能力[30]。

由图 3(e)可知,KH-550 涂覆 PI 膜制备的改性膜随着通量的不断升高,油水分离效率有所下降。其油水分离效率接近 97.3%,水通量与其他单体制备的改性膜相比最高,为 18 345 L/(m² · h · MPa),表现了良好的亲水性能。且 KH-550 相较于 PEA 和 KH-560 能更均匀且稳定地涂覆在膜表面,因此选择 KH-550 作为单体制备改性膜开展后续研究。

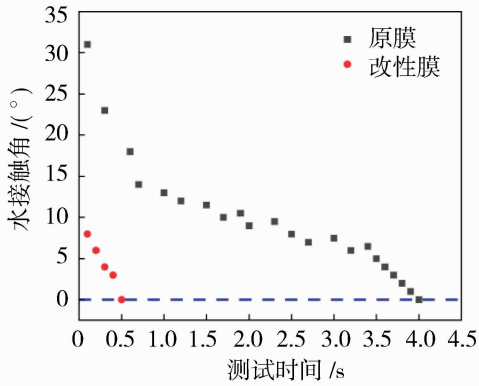
2.2　多巴胺与不同浓度 KH-550 共涂覆改性超亲水纳米纤维膜

对于多巴胺共涂覆技术而言,单体浓度在共涂覆过程中起着重要作用。一般来说,单体浓度越大,共涂覆形成的聚多巴胺表面越紧密,油水分离效率越高[24]。本研究考察 KH-550 不同添加量条件下(0.3 g、0.6 g、0.9 g、1.2 g)纳米纤维膜亲水性的变化(缓冲溶液为 100 mL)。如图 4(a)所示,随着单体 KH-550 添加量的增多,膜表面亲水性有明显上升,水接触角由(17±1)°下降到(8±1)°。如图 4(c)所示,当 KH-550 添加量达到 0.9 g 以上时,由于涂覆层密度过大导致严重堵孔,通量开始下降。如图 4(b)所示,随着单体浓度的增加,膜孔径逐渐减小,并且单体添加量升高,大于 0.9 g 时膜的亲水性变差。分析原因可知,当单体添加量为 1.2 g 时,膜在无外压驱动条件下呈现受限的自浸润特性,其本身水下亲油的特性使得油水分离性能显著降低。综上所述,当 KH-550 的添加量为 0.9 g 时,PI 改性膜的油水分离性能最好。其机理为亲水性基团的加入在膜表面形成稳定的仿生黏附层,同步实现材料表面润湿特性的显著优化与跨膜渗透效率的增强。但继续添加 KH-550,膜孔受到抑制,孔径堵塞,膜孔径开始减小。当 KH-550 的添加量为 0.9 g,PI 膜的接触角最小,水通量和油水分离效率均较高,分别为 18 705 L/(m² · h · MPa)和 99.4%,与原膜相比大幅提高。

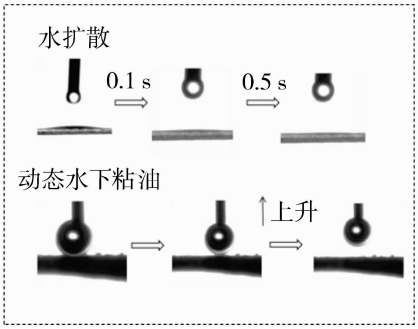
改性膜的表面形貌如图 5 所示。随着 KH-550 添加量的增加,改性膜表面孔径较原膜均呈现出逐渐减小的趋势,这是由于在膜的表面形成了涂层。当 KH-550 的添加量设定为 0.9 g 时,通过 SEM 观察发现,样品表面广泛分布着聚多巴胺涂覆的粗糙结构。这种独特的粗糙形态是显著提升其亲水性能



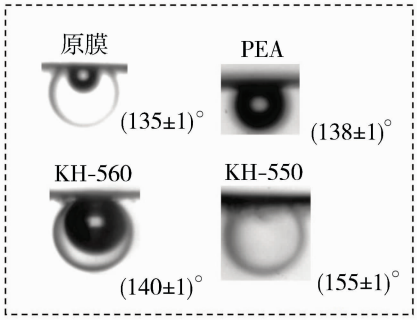
(a) 不同单体涂覆 PI膜的接触角



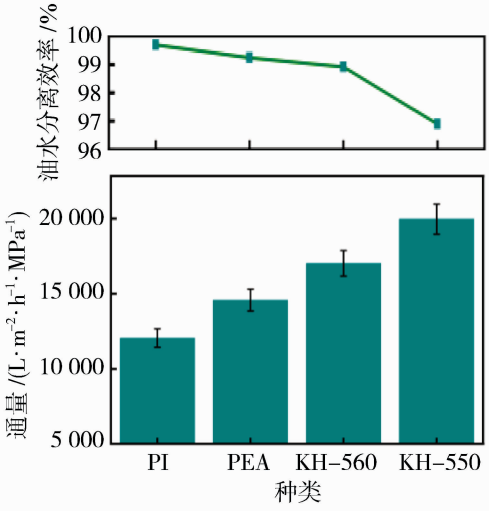
(b) 原膜和改性膜的动态接触角



(c) 改性膜顶部水滴润湿情况和底部油滴黏附情况



(d) 不同单体涂覆的水下接触角



(e) 不同单体涂覆 PI膜时的通量和油水分离效率

图 3　改性膜的接触角及水通量

Fig. 3　Contact angles and water flux of modified membranes

的关键因素之一，具体表现为水接触角低至(8±1)°，显示出极佳的亲水性，再次验证了纳米纤维膜的平均有效孔径与单体浓度有着明显的负相关性。

2.3　不同浓度多巴胺与 KH-550 改性超亲水纳米纤维膜

固定缓冲溶液 pH 值为 8.5、涂覆时间为 6 h，多巴胺溶液添加量的范围为 0.1～0.5 g，探究不同多巴胺浓度对膜表面亲水性和乳液分离性能的影响，如图 6 所示。

多巴胺溶液的浓度对 PI 多孔膜纯水接触角的影响如图 6(a)所示，多巴胺浓度的升高导致了改性膜纯水接触角的降低。当多巴胺的添加量从 0.1 g

上升到 0.2 g 时,接触角由(21±1)°降低到(8±1)°。当多巴胺的添加量继续上升至 0.5 g 时,接触角由(8±1)°又升高到(18±1)°。基于分子吸附动力学理论分析可知,改性体系中多巴胺的浓度梯度变化对表面涂覆过程呈现显著调控效应,在一定浓度范围内,膜表面的亲水性与多巴胺浓度呈正相关关系;当到达一定的临界点后,涂覆层将会被聚多巴胺分子覆盖达到饱和,使得接触角升高且趋于稳定[24]。如图 6(b)所示,膜通量和油水分离效率也会随之发生变化。

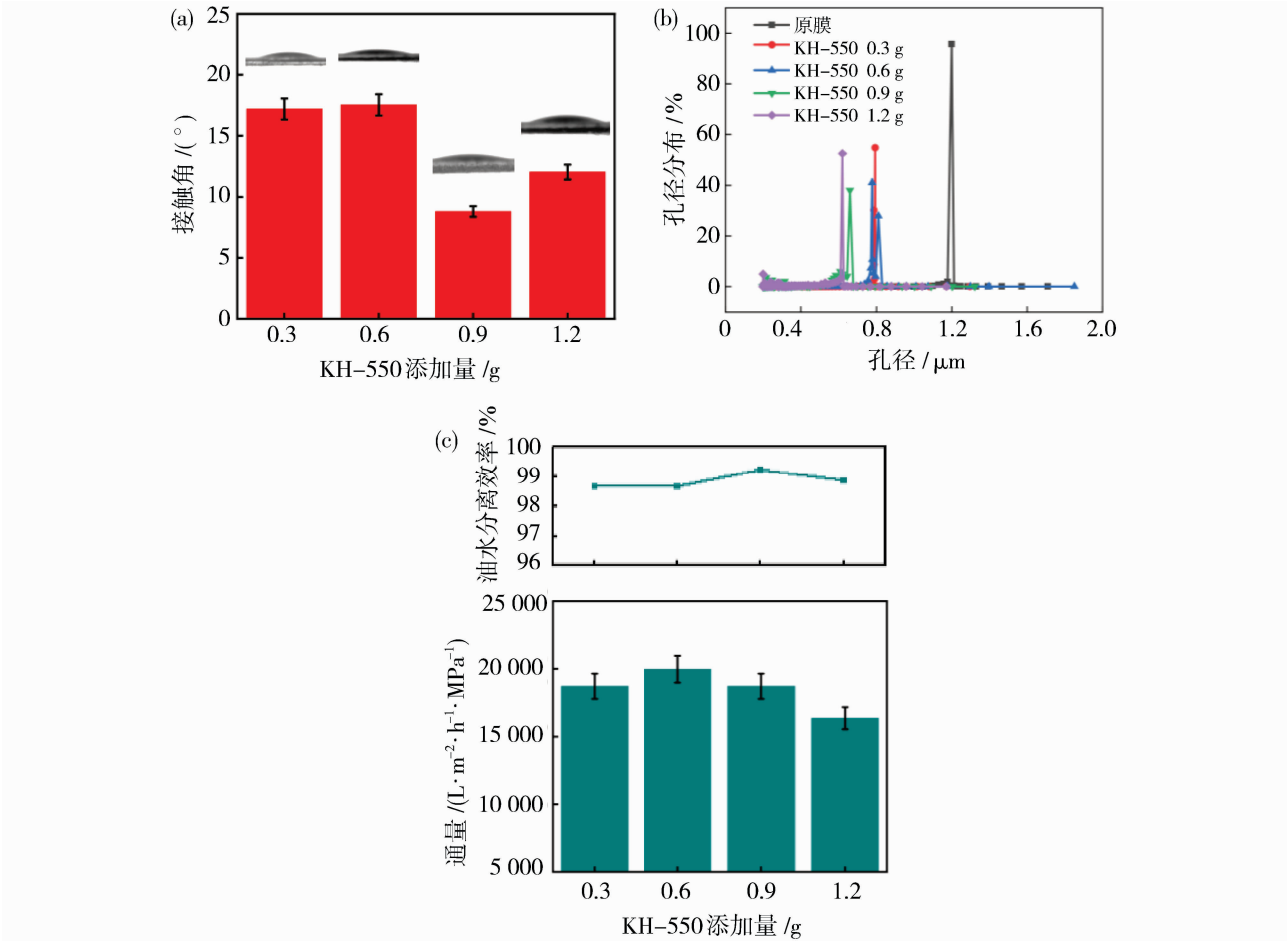
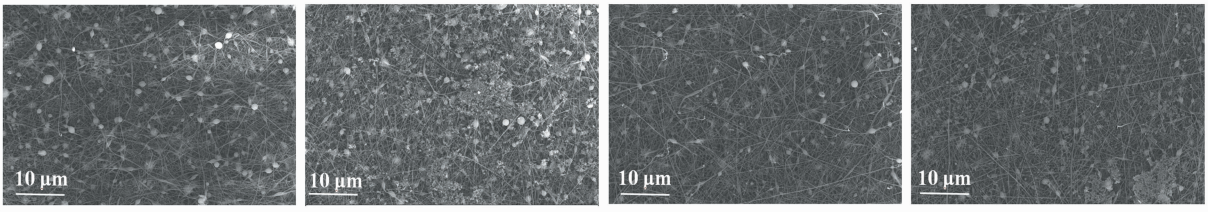


图 4　多巴胺与不同添加量 KH-550 共涂覆对 PI 膜亲水性的影响(a);膜的孔径分布(b);PI 膜的水通量和油水分离效率与 KH-550 添加量的关系(c)

Fig. 4　The effect of *co*-coating of dopamine with varying addition amounts of KH-550 on the hydrophilicity of PI membranes (a); pore size distribution of mebranes (b); relationship between water flux and oil-water separation efficiency of PI membrane with KH-550 addition amounts (c)



(a) 0.3 g　(b) 0.6 g　(c) 0.9 g　(d) 1.2 g

图 5　不同 KH-550 添加量条件下亲水改性 PI 膜的 SEM 图

Fig. 5　The SEM images of hydrophilic modified PI membranes under different KH-550 addition amounts

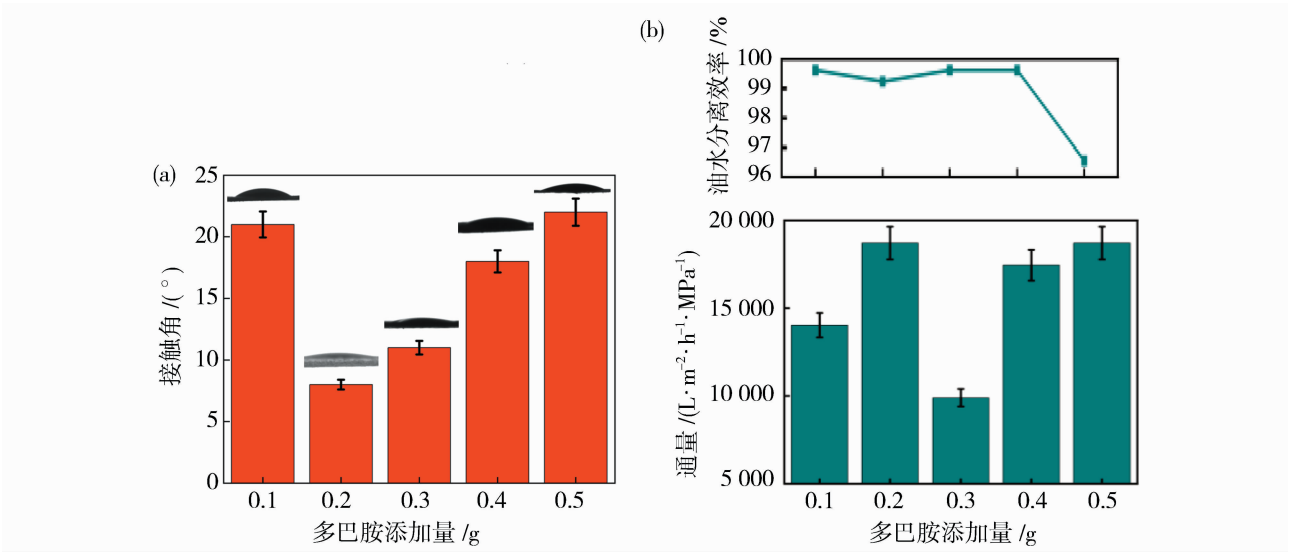


图 6　PI 膜的亲水性与多巴胺添加量的关系(a)；PI 膜的水通量和油水分离效率与多巴胺添加量的关系(b)

Fig. 6　The relationship between the hydrophilicity of PI membranes and the dopamine addition amounts (a); the relationship between the water flux and oil-water separation efficiency of PI membranes and the dopamine addition amounts (b)

图 7 为不同多巴胺添加量的 PI 膜的 SEM。由图 7 可以看出，溶液浓度的增加直接导致了 PI 纳米纤维表面覆盖的粗糙微球结构消失，使得膜表面发生了微观形貌的变化。当多巴胺溶液添加量为 0.2 g 时，能够形成较为均匀的粗糙结构，并且聚多巴胺成功地在膜表面富集，这种结构转变促使纳米纤维膜展现出超亲水特性。然而，当多巴胺溶液添加量升高至过高水平，特别是达到 0.5 g 及以上时，膜表面的亲水性显著下降，并伴随有团聚现象的出现。随着多巴胺浓度的进一步增加，团聚现象也更加明显，并导致了表面形貌和亲水性的变化，同时也对纳米纤维膜对乳液的渗透效果和分离效率产生了影响。总的来说，乳液的分离性能会随着膜表面的粗糙结构减少而降低。值得注意的是，在多巴胺添加量为 0.2 g 的条件下，纳米纤维膜展现出了最佳的渗透性和分离效率，其中乳液通量高达 18 705 L/(m² · h · MPa)，同时油水分离效率也达到了 99.4%的高水平。综上所述，本研究确定了多巴胺溶液的最佳添加量为 0.2 g，这一浓度下制备的纳米纤维膜在乳液分离应用中表现出最优异的性能。

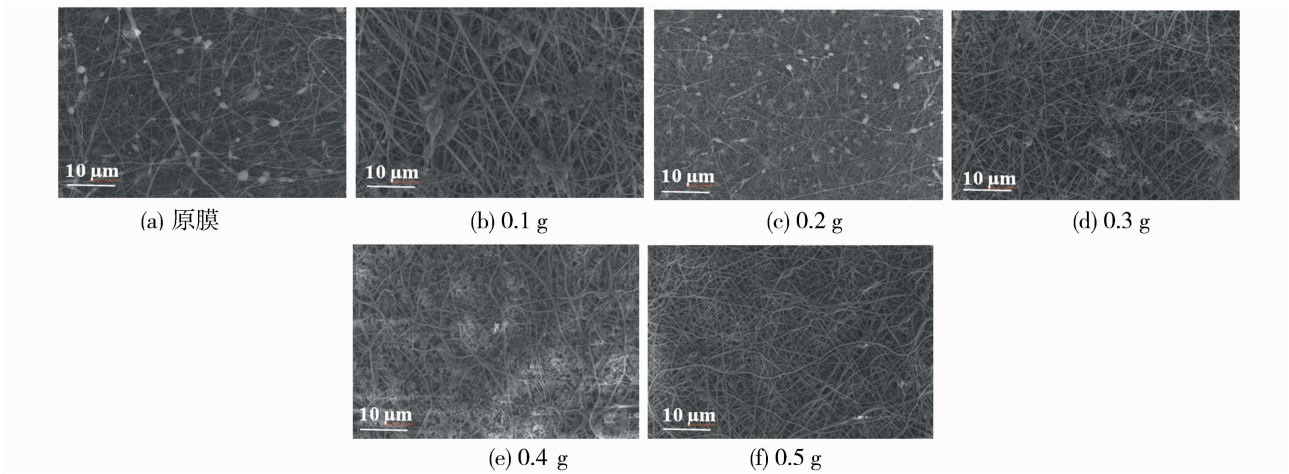


图 7　不同多巴胺添加量亲水改性 PI 膜的 SEM 图

Fig. 7　The SEM images of hydrophilic modified PI membranes with different dopamine addition amounts

2.4　涂覆时间对超亲水纳米纤维膜性能的影响

为了探究共涂覆时间对膜的影响情况,考虑在最佳共涂覆纳米纤维膜的基础上,固定多巴胺溶液的添加量为 0.2 g,缓冲溶液的 pH 值为 8.5,改变其共涂覆时间(3 h、6 h、9 h、12 h、15 h、24 h)。图 8(a)为不同涂覆时间对 PI 膜亲水性的影响,图 8(b)为不同涂覆时间对 PI 膜水通量和油水分离效率的影响,图 9 为 PI 膜的 SEM 表征。由图 8(a)可知,在涂覆 9 h 内,涂覆时间增加,使得多巴胺改性膜的接触角由(27±3)°降低到(8±1)°。涂覆时间到 9 h 后,接触角便基本保持不变。如图 8(b)所示,膜通量和油水分离效率同时也会随之发生变化。从图 9 可以看出,PI 原膜表面随着涂覆时间的发展逐渐被聚多巴胺均匀覆盖。

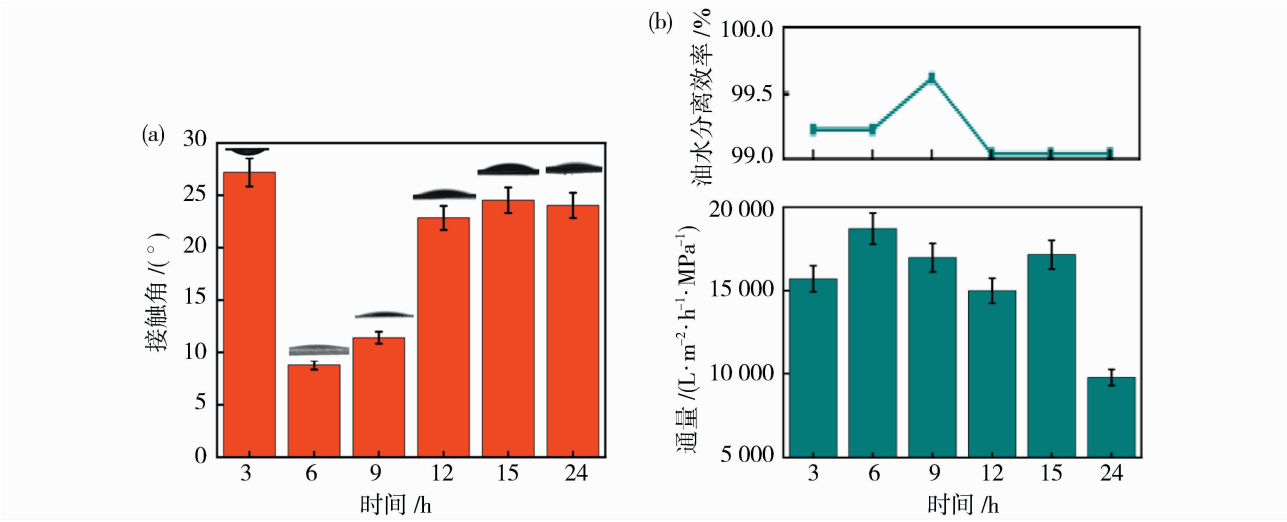


图 8　PI 膜的亲水性与涂覆时间的关系 (a);PI 膜的水通量和油水分离效率与涂覆时间的关系(b)

Fig. 8　The relationship between the hydrophilicity of PI membranes and the coating duration (a) ;the relationship between the water flux and oil-water separation efficiency of the PI membrane and the coating duration (b)

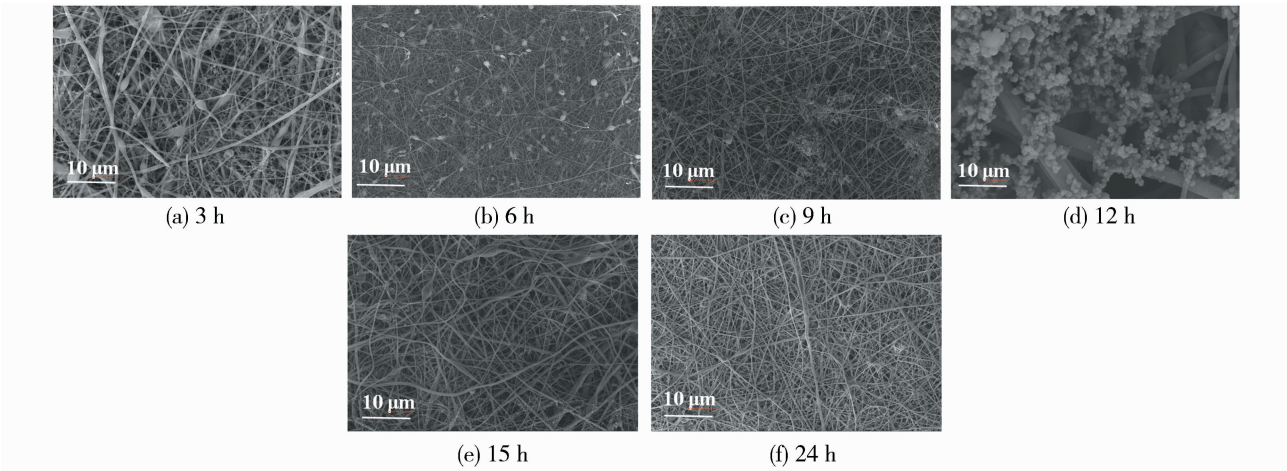


图 9　不同涂覆时间条件下亲水改性 PI 膜的 SEM 图

Fig. 9　The SEM images of hydrophilic modified PI membranes under different coating durations

2.5　PI 膜的乳液分离性能和抗污染性能

如上所述,当 KH-550 添加量为 0.9 g,多巴胺添加量为 0.2 g,涂覆时间为 6 h,PI 膜的亲水性和油水分离效率都得到了改善。以不同乳液作为处理对象,测试 PI 膜的通量和油水分离效率,以评估 PI 膜的乳液分离性能。将制备好的纳米纤维膜对正辛烷、甲苯、正己烷、氯仿的水包油乳液进行乳液分离实验,渗透通量见图 10(a),分离效率见图 10(b)。可以看出,改性膜对于正己烷、氯仿水包油乳液的油水分离效率相比原膜都得到了提升。

改性前后 PI 纳米纤维膜的耐污染性能如图 10(c)所示。由图 10(c)可以看出,膜的抗污染性能与

纯水通量恢复率呈正相关，与衰减系数呈负相关。实验结果表明，当多巴胺缓冲溶液 pH 值为 8.5、KH-550 用量为 0.9 g、多巴胺添加量为 0.2 g、涂覆时间达 6 h，多巴胺在氧化条件下发生自聚反应生成聚多巴胺，显著降低了膜的衰减系数，同时提升了抗污染性能。这一现象主要归因于两个关键因素：膜表面形貌和亲水性。聚多巴胺在原膜表面形成均匀涂层，导致膜孔径减小，同时增强了表面亲水性，从而提高了膜的整体性能。因而，膜的抗污染能力提高，衰减系数降低。

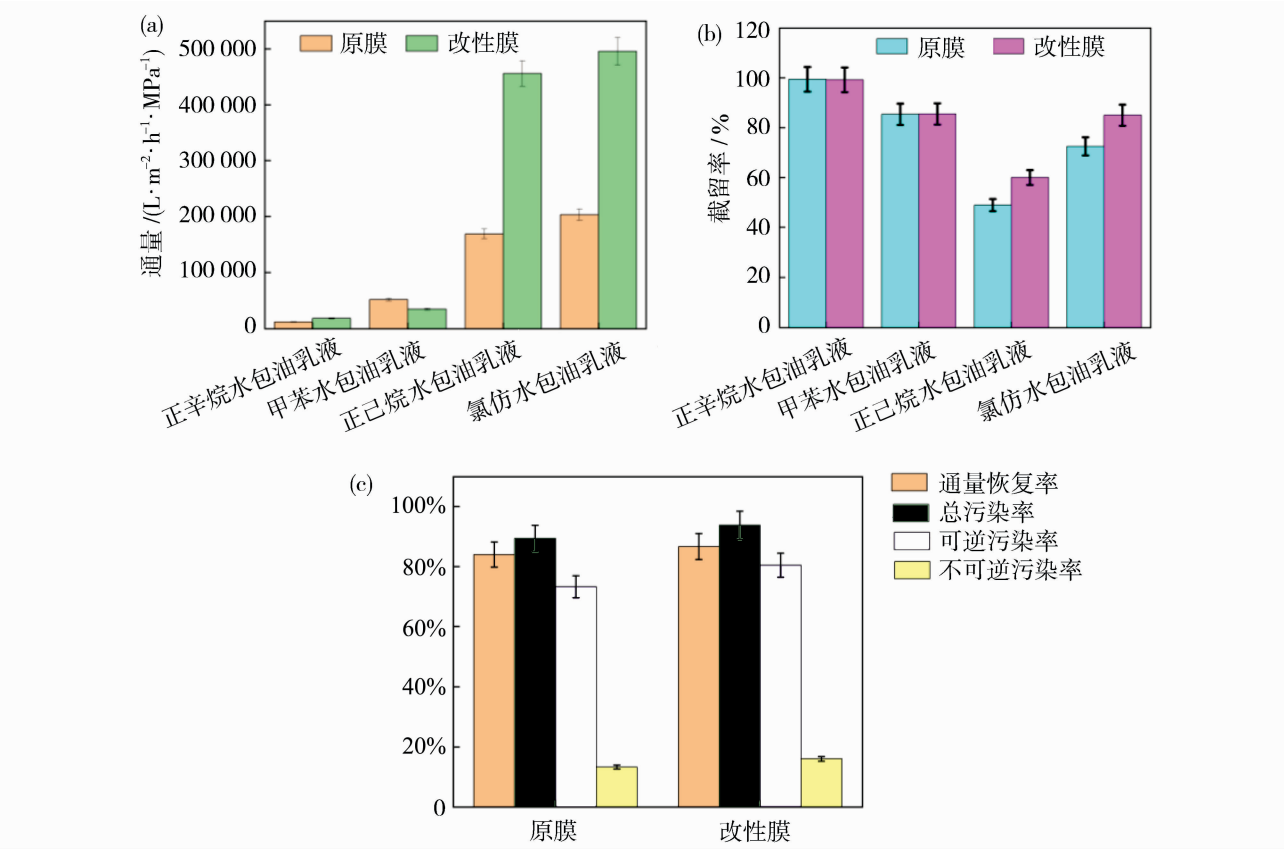


图 10　PI 膜对不同的乳液分离过程的渗透通量(a)；PI 膜对不同的乳液分离过程的油水分离效率(b)；PI 膜耐污染性能(c)

Fig. 10　The permeation flux of PI membranes for different emulsion separation (a); the oil-water separation efficiency of PI membranes for different emulsion separation (b); the contamination resistance of PI membranes (c)

3　结论

本研究基于聚多巴胺的黏附性，通过表面涂覆的方法对静电纺丝制备的 PI 纳米纤维膜进行改性以提高亲水性能。并且探究了在不同涂覆单体、不同多巴胺浓度、不同涂覆时间下多巴胺的氧化自聚程度以及对膜的改性效果。研究结果表明，当涂覆单体为 KH-550 且添加量为 0.9 g，多巴胺添加量为 0.2 g，涂覆时间 6 h 时，改性的 PI 纳米纤维膜为超亲水纳米纤维膜，接触角为(8±1)°，渗透通量为 18 705 L/(m² · h · MPa)，对正辛烷乳液的分离效率为 99.4%，具有较高的水通量和油水分离效率。与 PI 原膜相比，PI 超亲水纳米纤维膜的通量恢复率显著提高，具有较好的抗污染性能，应用前景广阔。

参考文献：

[1] Wang X, Yu J, Sun G, *et al*. Electrospun nanofibrous materials: A versatile medium for effective oil/water separation[J]. Materials, 2016, 19(7): 403-414.

[2] Mark A S, Paul W B, Menachem E, *et al*. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. Nature, 2008, 452 (7185): 301-310.

[3] Ling S J, Qin Z, Huang W W, *et al*. Design and function of biomimetic multilayer water purification membranes[J]. Sci Advances, 2017, 3(4): 1601939.

[4] Padaki M, Murali R S, Abdullah M S, *et al*.

Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review[J]. Desalination, 2015, 357: 197-207.

[5] You H, Jin Y Z, Chen J C, *et al*. Direct coating of a DKGM hydrogel on glass fabric for multifunctional oil-water separation in harsh environments[J]. Chem Eng J, 2018, 334: 2273-2282.

[6] Ariana M A Vítor J P, Vilar M S, *et al*. Optimization of a primary gravity separation treatment for vegetable oil refinery wastewaters[J]. Clean Technol Environ, 2014, 16(8): 1725-1734.

[7] Sato M, Sumita I. Experiments on gravitational phase separation of binary immiscible fluids[J]. J Fluid Mech, 2007, 591: 289-319.

[8] Ramaswamy B, Kar D D, De S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation[J]. J Environ Manage, 2007, 85(1): 150-154.

[9] Etchepare R H, Oliveira A, Azevedo J R. Separation of emulsified crude oil in saline water by dissolved air flotation with micro and nanobubbles[J] Sep Purif, 2017, 186: 326-332.

[10] Wang X, Wang Q H, Wang S J, *et al*. Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge[J]. Bioresour Technol, 2012,111: 308-315.

[11] Roberts P, Thomas K. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment[J]. Sci Total Environ, 2006, 356(1/2/3): 143-153.

[12] 赵元元. 聚偏氟乙烯超亲水膜的制备与油水分离性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2023.

[13] Zhang J Y, Fang W X, Zhang F, *et al*. Ultrathin microporous membrane with high oil intrusion pressure for effective oil/water separation[J]. J Membr Sci, 2020, 608: 118201- 118247.

[14] 陈新宇. 超亲水膜材料的制备及其在乳液分离中的应用[D]. 苏州:苏州大学, 2020.

[15] 李艳芳. PAM/TiO_2 改性制备三种超亲水膜及其油水分离性能[J]. 塑料, 2021, 50 (4): 43-47.

[16] Song H M, Chen C, Shui X X, *et al*. Asymmetric Janus membranes based on in situ mussel-inspired chemistry for efficient oil/water separation[J]. J Membr Sci, 2019, 573: 126-134.

[17] 唐鹏程. 防污超亲水膜的设计制备及在乳液分离和染料降解中的应用[D]. 武汉:湖北大学, 2024.

[18] 张子旭, 杨　景, 林立刚, 等. 基于纤维素凝胶层修饰的高通量分离膜及其染料/盐分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 71-77.

[19] 高鹏举. 超疏水聚酰亚胺纳米纤维膜制备及油水分离研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2022.

[20] 王振兴. 基于多巴胺的聚偏氟乙烯膜表面亲水化改性及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.

[21] 汪　祺, 邓雪松, 郑甜甜, 等. 仿蜘蛛网结构油水分离膜的制备和性能探索[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(2): 9-17.

[22] 李玉懂, 张　晶, 李妍妍, 等. 基于多巴胺亲水改性的聚丙烯中空纤维膜及油水分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 20-31.

[23] 杨思民, 王建强, 刘　富. 油水分离膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(3): 132-141.

[24] 常晓晶. 仿生材料多巴胺对聚偏氟乙烯超滤膜改性的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2014.

[25] Lee M W, An S, Latthe S S, *et al*. Electrospun polystyrene nanofiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for selective separation of water and low viscous oil[J]. ACS Appl Mater Inter, 2013, 5(21):10597-10604.

[26] Ma R H, Lu X L, Kong X, *et al*. A method of controllable positive-charged modification of PVDF-CTFE membrane surface based on C—Cl active site [J]. J Membr Sci, 2021, 620: 118936.

[27] Park E J, Park B C, Kim Y J, *et al*. Elimination and substitution compete during amination of poly(vinyl chloride) with ehtylenediamine: XPS analysis and approach of active site index[J]. Macromol Res, 2018, 26(10): 913-923.

[28] 黄子为, 霍虹懿, 龙　科, 等. 聚多巴胺涂覆的磺丁基醚-β-环糊精开管毛细管电色谱柱的制备及应用[J]. 分析试验室, 2024, 43(4): 497-501.

[29] Wang Z X, Lau C H, Zhang N Q, *et al*. Mussel-inspired tailoring of membrane wettability for harsh water treatment[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 2650-2657.

[30] Xu Y C, Wang Z X, Cheng X Q, *et al*. Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated *co*-deposition for textile wastewater treatment[J]. Chem Eng J, 2016, 303: 555-564.

Preparation and performance study of superhydrophilic polyimide nanofiber membranes

ZHAO Jingyu[1], *JIA Fengwei*[1], *ZHANG Yingjie*[1,2], *CHENG Xiquan*[1,2], *WANG Kai*[1,2]

(1. College of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology (Weihai), Weihai 264209, China; 2. Sino-European Institute of Membrane Technology, Weihai 264209, China)

Abstract: Membrane separation technology, as an efficient method for treating oily wastewater, has shown significant advantages in the field of oil-water separation. However, the large-scale application of this technology is limited by the performance of membrane materials, mainly manifested in insufficient permeation flux and poor anti-pollution performance. In this paper, polyimide (PI) nanofiber membranes were prepared by electrospinning technology, and then coated with γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane (KH-550) and dopamine to obtain superhydrophilic nanofiber membranes for ultrafast separation of oil-in-water emulsions. The experimental results showed that through surface hydrophilic modification and surface coating with KH-550, superhydrophilic polyimide nanofiber oil-water separation membranes with micro-nano hydrophilic structures could be effectively constructed. The surface morphology, chemical composition and wetting properties of the membrane were analyzed in detail by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), contact angle meter (CA) and other characterization methods, verifying its superhydrophilic characteristics. The contact angle of the modified membrane was 8°±1°, and it had excellent anti-pollution performance, with an underwater oil contact angle of 155°±1° and a water droplet passing time through the membrane within 0.5 s. The water flux of the membrane was 18 705 L/(m^2 · h · MPa), and the oil-water separation efficiency for *n*-octane emulsion reached 99.4%, achieving excellent superhydrophilic performance and showing strong application prospects in the separation of oil-in-water emulsions.

Key words: superhydrophilic; nanofibre membranes; oil-water separation; electrospinning

(上接第 161 页)

size analysis to reveal the accelerated mechanism of ultrasonic power on the degradation of the membrane. The results showed that low power ultrasonic (20～60 W) mainly triggered the detachment of ZrO_2 and PSf skeleton in the form of fragmentation, resulting in a gentle increase in HTO and membrane degradation, which corresponded to the stable stage of the early stage of in-situ degradation; while the high power ultrasonic (80～100 W) induced the fracture of PSf skeleton and the formation of through-hole, which resulted in the sudden decrease of gas barrier performance and the sharp increase of HTO, which was consistent with the performance of drop in the late stage of in-situ degradation. Pearson correlation analysis showed that the correlation coefficient between the ultrasonic acceleration data and the actual degradation data was 0.973, which was a strong correlation, and the degradation process of 3 200 hours required by the traditional test could be shortened to less than 1 hour, which was a fast and effective way to reproduce the characteristics of the multi-stage of composite membrane degradation in actual use.

Key words: alkaline water electrolysis; composite membrane; durability testing; ultrasonic cavitation effect; accelerated aging method