

用于膜蒸馏的 PVA-*m*CNT/PTFE 中空纤维 Janus 膜的制备及表征

刘 忆¹, 刘昕扬¹, 蒋兰英^{1,2*}, Jaafar Juhana^{3,4}

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083; 2. 国家重金属污染防治中心, 长沙 410083;
3. 马来西亚理工大学 化工和能源学院, 新山 81310;
4. 马来西亚先进膜技术研究中心, 新山 81310)

摘要: 通过真空抽滤在聚四氟乙烯(PTFE)疏水膜表面沉积羧基化多壁碳纳米管(*m*CNT)层, 随后在其上进行聚乙烯醇(PVA)涂覆与戊二醛(GA)交联, 制备了以 PVA-*m*CNT 复合材料为亲水层的中空纤维 Janus 膜。扫描电子显微镜(SEM)观测显示, PVA-*m*CNT 复合涂层致密, 厚度为 70~80 μm , 表面有微纳级粗糙结构; 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析验证了该层化学结构及交联的成功构建; 接触角测试证实了其亲水性。直接接触式膜蒸馏(DCMD)处理 3.5%(质量分数)NaCl 盐水的运行结果表明, PVA-*m*CNT/PTFE 复合膜平均通量为 7.09 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 相比 PVA/PTFE 复合膜和 PTFE 基膜有一定程度升高; 所有膜的初始脱盐率均 >99.9%, 但 Janus 膜的脱盐率在测试的后半程会降至低过 PTFE 基膜的脱盐率。处理含 500 $\mu\text{L}/\text{L}$ 大豆油的 NaCl 盐水时, PTFE 基膜的通量在第一天 DCMD 开始后的 4 h 接近零; PVA/PTFE 膜和 PVA-*m*CNT/PTFE 膜的通量分别在第二天和第三天降至零。所有膜通量下降均伴随脱盐率下降。

关键词: 碳纳米管; 中空纤维 Janus 膜; 膜蒸馏; 脱盐; 抗油污

中图分类号: TQ028; X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0051-15

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.006

直接接触式膜蒸馏(DCMD)是一种新兴的膜分离技术^[1-2]。DCMD过程中, 进料液与渗透液分别与疏水膜的两侧直接接触, 进料液在膜表面蒸发, 并在膜两侧温差导致的蒸汽压差作用下穿过膜孔进入渗透侧。作为膜技术的一种, DCMD空间效率高; 与其他脱盐膜分离技术相比, DCMD具有可采用低品位热能、系统设计和操作相对简单的优势。在海水淡化、生物制药、冶金工程、废水处理等领域都有

DCMD的应用场景^[3-6]。

膜是DCMD过程的关键组成, 其分离性能在根本上决定了膜蒸馏的效率。早期使用的膜蒸馏膜大多是由聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚丙烯(PP)制备的单一疏水多孔膜, 在DCMD运行中容易形成膜污染和膜润湿^[7], 导致分离性能下降且不易恢复。随着材料科学及表界面理论的发展, 超疏膜、全疏膜等新型多孔膜得到了开发, 比早

收稿日期: 2025-03-28; 修改稿收到日期: 2025-06-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52534005); 湖南省教育厅重点项目(22A0003)

第一作者简介: 刘 忆(2000-), 女, 湖南常德人, 硕士研究生, 主要研究方向为膜蒸馏。* 通讯作者, E-mail: jianglany-ingsme@csu.edu.cn

引用本文: 刘 忆, 刘昕扬, 蒋兰英, 等. 用于膜蒸馏的 PVA-*m*CNT/PTFE 中空纤维 Janus 膜的制备及表征[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(5): 51-65.

Citation: Liu Y, Liu X Y, Jing L Y, et al. Preparation and characterization of PVA-*m*CNT/PTFE hollow fiber Janus membrane for membrane distillation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 51-65.

期的疏水膜具有更好的抗污染、抗润湿效果^[8-11]。Janus 膜是膜蒸馏领域的另一类新膜,其两侧具有不同性质,通常指一侧亲液而另一侧疏液^[12]。Janus 膜借助亲水层可有效抵抗进料中的油类、细菌、表面活性剂等污染,近年来得到了密切关注^[12-13]。中国科学院侯德印课题组^[14]通过在聚 PTFE 基膜上涂敷聚丙烯腈(PAN)纤维,随后分别通过乙二胺(EDA)和 NaOH 处理得到了亲水表层。所得两种 Janus 膜在含油盐水的脱盐过程中均表现出稳定的性能。Lou 等^[15]使用非溶剂诱导相分离(NIPS)法将单宁酸(TA)/FeCl₃ 配合物和 PVDF 附着到 PTFE 膜表面,获得了 Janus 膜。在处理高盐含油废水的 DCMD 实验中,这些 Janus 膜展现了良好的抗污染能力。Chen 等^[16]在 Janus 膜的聚多巴胺(PDA)/聚乙烯亚胺(PEI)共混亲水层表面进一步接枝 Na⁺ 离子功能化碳量子点,以提升膜表面亲水性。得到的致密 Janus 膜在处理含 0.4 mmol/L 十二烷基苯磺酸钠(SDS)的溶液以及稳定的油水乳液(含 0.03 g/L SDS 和 1 g/L 油)时均能保持稳定的性能。纳米材料近年来在膜分离领域得到了广泛关注,也为提升膜蒸馏分离性能提供了新的路径。Li 等^[17]和 Han 等^[18]分别采用抽吸法和喷涂法制备了亲水层含有碳纳米管(CNT)的 Janus 平板膜。这些膜的 DCMD 通量相较于 PVDF 疏水基膜分别增加了 7% 和 8%。研究者指出,CNT 是一类具有良好导热性的材料,能有效地削弱边界层的温差极化,抵消了由亲水层带来的致密化而造成的影响,是含 CNT 的 Janus 膜呈现良好通量的原因之一^[19]。

与平板膜相比,中空纤维膜具有单位装填率高的优势。当前有关中空纤维 Janus 膜的研究较少。中国科学院大连化学物理研究所李明等^[20]配制了亲水性 *N*-乙炔吡咯烷酮-*co*-甲基丙烯酸甲酯[P(NVP-*co*-MMA)]与疏水 PVDF 共混铸膜液,利用 NIPS 过程的偏析效应实现亲水性聚合物向中空纤维内表面富集,制备出了具有非对称浸润性的中空纤维 Janus 膜。这些中空纤维膜外侧水接触角超过 135°,内侧水接触角约为 55°,DCMD 过程的脱盐率 > 98%,渗透通量约为 35 kg/(m²·h),是疏水膜的两倍多。在 Yang 等^[21]的研究中,PDA/PEI 共混亲水材料以溶液涂覆的方式被沉积在 PP 中空纤维膜的内表面。所制得的 Janus 膜相对于 PP 基膜的 DCMD 通量得到了显著提升,在油水分离方面展现了良好潜力。这两项研究中^[20-21],研究者将 Janus

膜相对基膜在通量方面的优势归因于亲水层降低了蒸汽传质阻力。Yang 等^[22]采用乙醇辅助真空过滤法将含有纳米氧化石墨烯(GO)颗粒、聚乙烯醇(PVA)和交联剂硫代琥珀酸(SSA)的亲水材料抽吸到 PP 膜表面,得到了中空纤维 Janus 膜。DCMD 测试结果显示 Janus 膜的抗油污性能良好,通量和脱盐率在 600 h 内都非常稳定,但通量相对于原始基膜下降。

本研究利用真空抽滤纳米颗粒悬浮液的方法将 CNT 纳米颗粒附着至 PTFE 中空纤维基膜上,随后引入亲水 PVA 加强 CNT 颗粒之间以及 CNT 层与 PTFE 基膜之间的界面结合,制得中空纤维 Janus 复合膜。CNT 悬浮液的黏度低,相较于纳米颗粒与聚合物共混溶液更容易被抽滤,因此更适用于对无额外支撑的 PTFE 中空纤维膜进行表面纳米颗粒涂层。此外,以 CNT 抽滤作为亲水层制备的第一步,还可以使 CNT 在亲水层中达到更高的负载量,更好地发挥其导热性等功能。本研究考察了疏水基膜形貌、PVA 浓度、亲水层组成等因素对中空纤维 Janus 复合膜的结构、润湿性和膜的 DCMD 分离性能的影响,并探讨相关机理。

1 实验材料和方法

1.1 材料

使用中国科学院大连化学物理研究所提供的两批 PTFE 中空纤维膜作为疏水基膜。其中,基膜 A 内径约 860 μm,外径约 1 560 μm,厚度约 350 μm;基膜 B 内径约 610 μm,外径约 1 030 μm,膜厚度约 210 μm。聚乙烯醇(PVA,分析纯)和大豆油(试剂纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;羧基化多壁碳纳米管[(以下简写成 *m*CNT),-COOH 质量分数 ~ 3.9%]和无水乙醇(分析纯,99.5%),上海麦克林生化科技股份有限公司;戊二醛(GA)、浓盐酸(HCl 溶液,质量分数 37%,优级纯)和氯化钠(NaCl,分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 膜的制备

1.2.1 配制亲水层溶液

称取一定量的 *m*CNT 加入至适量无水乙醇中,配制质量分数 0.2% 的 *m*CNT 分散液。该溶液用超声处理 30 min,使 *m*CNT 在无水乙醇中均匀分散。将 PVA 粉末加入至去离子水中,在 65 °C 水浴锅中恒温搅拌 4 h,以确保 PVA 完全溶解;控制 PVA 的加入量,获得质量分数分别为 1%、2%、4%

和 8% 的 PVA 溶液。使用去离子水将 GA 稀释至 3% (质量分数) 以获得交联液。将所配制 PVA 溶液和 GA 溶液按体积比 1:1 混合, 用磁力搅拌器搅拌 30 min, 得到 PVA 和 GA 的混合溶液。

1.2.2 制备中空纤维 Janus 膜

PVA/PTFE 复合膜 (B_{PVA}): 将未使用过的 PTFE 中空纤维基膜放在无水乙醇中浸泡 1 h, 以去除膜丝表面的杂质。膜丝取出后在空气中悬挂晾干 4 h。浸泡时膜丝呈半透明状, 干燥后恢复成原膜的白色不透明状态; 清洗前后膜丝的形状和尺寸没有变化。处理过的膜丝在两端高温熔融密封后浸没在 PVA/GA 混合溶液中, 加入 4.4 g/L 盐酸作为催化剂, 55 °C 下交联 1.5 h 后取出悬挂晾干 12 h 备用。

***m*CNT/PTFE 复合膜 (B_{mCNT}):** 采用与制备 B_{PVA} 膜相同的方法去除 PTFE 膜丝表面杂质。高温熔融密封膜丝的一端, 另一端的外壁用环氧树脂环绕一圈, 室温下静置 12 h 使环氧树脂凝固密封。将环氧树脂端连接真空抽滤装置, 膜丝其余部分浸没在 0.2% (质量分数) 的 *m*CNT 分散液中。在室温下对膜丝抽滤 5 min, 同时补充 *m*CNT 溶液, 使溶液液面高度保持不变。抽滤结束后截去环氧树脂密封端, 改用高温熔融密封, 并在室温下静置备用。

PVA-*m*CNT/PTFE 复合膜 ($B_{PVA-mCNT}$): 将 B_{mCNT} 膜丝完全浸没在 PVA/GA 混合液中进行交联; 交联及晾干步骤与制备 B_{PVA} 膜时的一致。

不同 Janus 膜的编号及其制备所用溶液如表 1 所示。

表 1 不同中空纤维 Janus 膜的制备条件

Table 1 Preparation conditions of different hollow fiber Janus membranes % (质量分数)

中空纤维膜	<i>m</i> CNT	PVA	GA
B_{PVA-1}	—	1	3
B_{PVA-2}	—	2	3
B_{PVA-3}	—	4	3
B_{PVA-4}	—	8	3
B_{mCNT}	0.2	—	3
$B_{PVA-mCNT}$	0.2	4	3

1.3 测试及表征

1.3.1 DCMD 性能测试

中空纤维膜 DCMD 实验装置如图 1 所示, 主要由原料液循环和渗透液循环两部分组成。原料液有两种, 分别是 3.5% (质量分数, 下同) NaCl 水溶液和含 500 μ L/L 大豆油的 3.5% (质量分数) NaCl

水溶液。实验过程中使用恒温磁力搅拌器对料液罐中料液进行加热搅拌, 料液通过蠕动泵输送至膜组件, 料液流速 10.5 L/h, 入口处温度为 65 °C。渗透侧液体经恒温冷却器冷却后被蠕动泵送至膜组件, 料液流速 10.5 L/h, 入口温度 15 °C; 经过中空纤维膜腔后再回到渗透液收集瓶形成渗透液循环。渗透液收集瓶预先装有一定量去离子水, 收集瓶内液体质量用电子天平实时监测, 每隔 1 h 记录天平的数据; 两组连续数据的差值被认为是 DCMD 过程在相对应时间段内渗透产水 (产液) 质量。经验证, 收集瓶内液体在测试期间几乎没有蒸发, 不会影响产液收集量测定。用电导率仪测量渗透侧液体的电导率, 按标准曲线换算成盐浓度^[23-24]。膜组件实物如图 1 右上角图片所示; 有效膜丝长 20 cm, 基膜 A 和 B 的外表面有效膜面积分别为 0.003 9 m² 和 0.002 6 m²。用于 DCMD 的 Janus 膜 B_{PVA-3} 、 B_{mCNT} 和 $B_{PVA-mCNT}$ 由于相对 PTFE 基膜增加了一定厚度的外层, 其外表面有效膜面积分别是 0.002 64 m²、0.002 97 m² 和 0.002 97 m²。

每组 DCMD 实验每天的持续时间为 8 h。在长效性测试中, 每天运行完毕后取下膜组件, 用去离子水冲洗组件管道中膜丝的外表面 5 次 (每次 200 mL), 组件排空水分后静置, 直至第二天重新开启测试。每天均会重新配制进料液。

DCMD 过程的渗透通量 (J) 计算公式如下:

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

式中: J 为渗透通量, kg/(m² · h); Δm 为 DCMD 渗透产水量, kg; A 为膜组件有效膜面积, m²; Δt 是相邻两次记录膜蒸馏数据的时间间隔, h。

膜的脱盐率 R (%) 由下式计算:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_f 和 C_p 分别表示进料和产液的盐浓度, g/L。 C_f 是进料液配制的浓度, C_p 的计算公式如下^[23-24]:

$$C_p = \frac{C_{t+1} \times V_{t+1} - C_t \times V_t}{V_{t+1} - V_t} \quad (3)$$

式中: C_t 和 C_{t+1} 分别为取样时间段前后两个时间点渗透侧收集瓶中无机盐浓度, g/L; V_t 和 V_{t+1} 分别为取样时间段前后两个时间点渗透侧收集瓶内液体体积, L。因此, 等式右侧分母为单位时间内产液体积 (L), 分子为单位时间内产液中盐的质量 (g)。

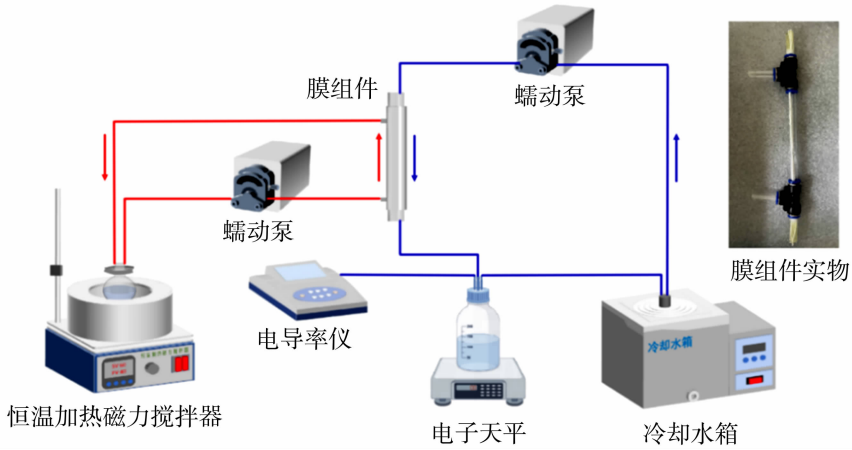


图 1 实验所用 DCMD 装置示意图
Fig.1 Schematic of the DCMD device

1.3.2 表征

使用 Wilhelmy 法 (DCAT21, 德国 Dataphysics) 测量中空纤维膜的接触角 (前进角和后退角), 以此描述膜表面润湿性。测试过程中, 仪器将纤维垂直浸入和拉出液体, 并同时测量纤维接触或离开液面时因毛细作用产生的润湿力, 然后基于力的平衡方程推算出动态接触角。每组膜丝重复测量三次, 取平均值作为最终结果。

采用扫描电镜 (SEM, Nanolab G3 UC, FEI) 对中空纤维 Janus 复合膜的表面和截面形貌进行表征。所有样品在测试前其表面均在高真空条件 (10^{-6} Pa) 下镀膜 0.2 nm 厚度的铂膜, 以增加膜表面导电性, 减少电子束的穿透, 获取更高质量图像。

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet iS50, 赛默飞) 表征中空纤维 Janus 膜表面化学结构和组成。

2 实验结果与讨论

2.1 基膜及涂层条件的选择

用 SEM 观测到的两组 PTFE 基膜的表面和截面形貌如图 2(a1)、2(a2) 和图 2(b1)、2(b2) 所示。两种基膜的表面均具有微孔。基膜 A 的孔隙率很低, 孔径较小且孔的分布不均匀, 截面也比较致密。基膜 B 的表面孔隙率很高, 孔隙呈长条形, 且孔径更大, 在膜表面的分布也相对更均匀。

对基膜 A 和基膜 B 进行了 DCMD 测试, 结果如图 2(c1)、2(c2) 所示。基膜 A 过于致密的膜结构使其通量非常低, 平均值仅 $0.85 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。基膜 B 的通量远高于基膜 A, 平均值达到 $6.89 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。两组膜产液的电导率随时间变化不大, 在 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 上下波动, 脱盐率基本稳定在 99.99%

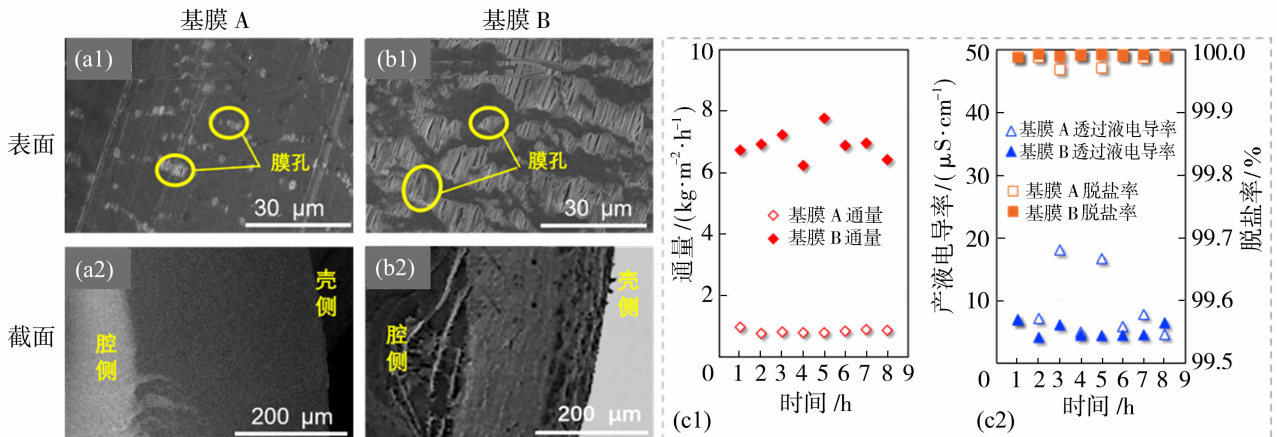


图 2 基膜 A [(a1)、(a2)] 和基膜 B [(b1)、(b2)] 的形貌及其用于 DCMD 处理 3.5% NaCl 水溶液的性能 [(c1)、(c2)]
Fig.2 Morphology of substrate A [(a1)、(a2)] and B [(b1)、(b2)] and their performance in treating 3.5% NaCl aqueous solution by DCMD [(c1)、(c2)]

以上。相较之下,基膜 B 比基膜 A 更适合用于膜蒸馏。

图 3 显示基膜 B 涂覆不同浓度 PVA 后用 SEM 观测到的外表面形貌(上排)和横截面形貌(下排)。随着 PVA 涂覆浓度的增加,改性膜表面越来越致密。涂覆 4%(质量分数,下同)PVA 的 B_{PVA-3} 膜表面[图 3(c1)]较为平滑致密,基膜表面的孔隙被完全覆盖。涂覆 8%PVA 的膜 B_{PVA-4} ,其表面[图 3(d1)]呈现出规则的溶胀和鼓包形貌。提高 PVA

溶液浓度,PVA 层厚度也逐渐增加。所有 Janus 膜的 PVA 层与基膜的结合通过肉眼观测都是较完整的。由于 PTFE 层韧性很强、不易掰断,而 PVA 层相对柔软,导致在制备 SEM 横截面样品时 PVA 层被拉扯变形并与 PTFE 层分离。涂覆 4%和 8% PVA 的 Janus 膜,其 PVA 层可能由于力学性能更强,与 PTFE 基膜分离程度不大。

综上,选择基膜 B 和 4%的 PVA 溶液用于后续 Janus 复合膜的制备。

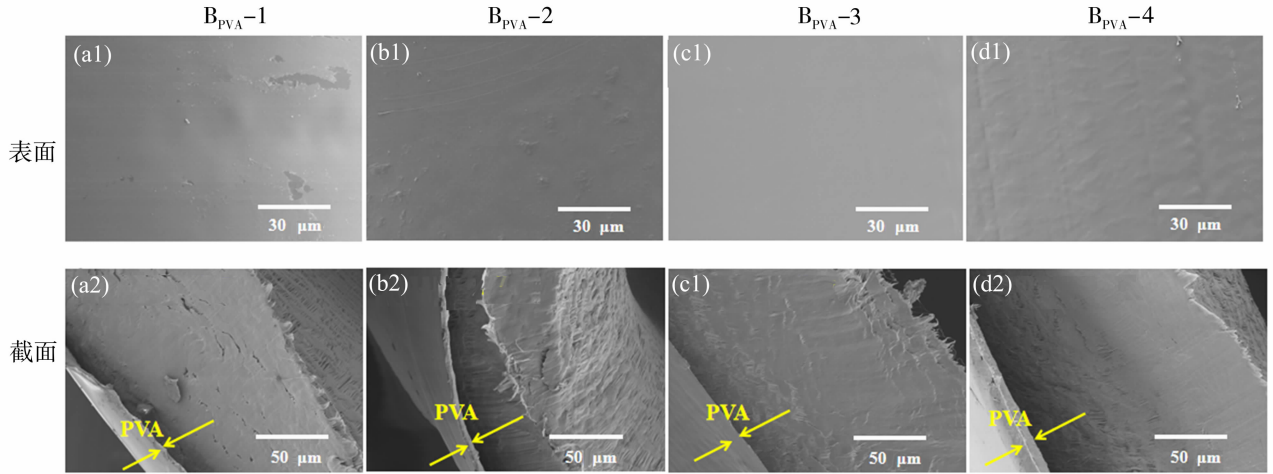


图 3 在基膜 B 上分别用 1%(a)、2%(b)、4%(c)和 8%(d)PVA 溶液涂覆所得 Janus 膜的外表面及横截面 SEM 形貌
Fig. 3 External surface and cross-section SEM morphology for Janus membranes obtained by coating 1%(a), 2%(b), 4%(c) and 8%(d) PVA solution, respectively, on substrate B

图 4 显示了基膜 B 在抽滤 *m*CNT 乙醇悬浮液过程中不同时间点的外表面特征。涂层时间较短时,可以观察到膜表面呈现黑白相间的外观,如图 4(b)所示;黑色部分是 *m*CNT,白色部分是 PTFE。膜表面在抽滤 3 min 时才完全被 *m*CNT 覆盖,如图 4(c)所示。采用真空抽滤将 *m*CNT 附着至基膜表面时,膜丝在乙醇分散液中呈竖直状态,*m*CNT 颗粒只能借助抽吸产生的拖拽力向膜表面迁移和黏附。基膜表面孔隙分布不均,无孔隙或是孔隙较小表面垂直方向上悬浮液中的 *m*CNT 由于缺乏足够拖拽力,无法在此处有效沉积,而是在拖拽液流作用

下迁移并靠近孔隙较多、较大的位置。因此,抽滤时间很短时,膜表面的 *m*CNT 分布不均匀。随着抽滤时间延长,在大孔处先期沉积的 *m*CNT 层形成抽滤阻力,使沿膜面分布的拖拽力逐渐变得均匀,此时 *m*CNT 颗粒开始在膜表面均匀沉积,并将其完全覆盖;但由于抽滤时间较长,*m*CNT 层也变得很厚。抽滤 30 s 时,*m*CNT 没有完全覆盖住基膜,在将其取出置于空气中后,*m*CNT 层的乙醇迅速干燥,*m*CNT 的边缘部分以及小块聚集体容易卷翘和脱落,导致如图 4(b)所示的零散、破损状态。因此,最终选择 *m*CNT 涂覆抽滤时长 > 3 min。



图 4 基膜 B 原膜 (a),以及用基膜 B 抽滤 *m*CNT 的乙醇悬浮液 30 s (b) 和 3 min (c) 后其表面外观图
Fig. 4 External surface appearance of substrate B in its original state (a), and after vacuum filtration of *m*CNT suspension in ethanol for 30 s (b) and 3 min (c)

2.2 Janus 膜的表征

2.2.1 Janus 复合膜的形貌

图 5 显示了 PVA/PTFE 复合膜 (B_{PVA-3})、 $mCNT$ /PTFE 复合膜 (B_{mCNT}) 和 PVA- $mCNT$ /PTFE 复合膜 ($B_{PVA-mCNT}$) 的表面和截面 SEM 图像。 B_{PVA-3} 膜表面没有观测到图 2 (b1) 所示基膜 B 的长条形孔隙。仅使用 $mCNT$ 涂层的 B_{mCNT} 膜表面有 $mCNT$ 堆积形成的粗糙纳米网络, 基膜 B 的孔隙特征也被完全掩盖。 $B_{PVA-mCNT}$ 膜表面没有 $mCNT$ 堆积的典型特征, 而是更加致密和精细的结构, 其粗糙度介于 B_{PVA-3} 和 B_{mCNT} 之间。图 5 下排截面 SEM 图片显示, B_{PVA-3} 膜外表面 PVA 层厚度在 10~15

μm ; B_{mCNT} 和 $B_{PVA-mCNT}$ 涂层厚度在 70~80 μm 左右, 是原始基膜 B 厚度 (在实验材料部分介绍) 的约 30%。此外, 与 B_{mCNT} 膜相比, $B_{PVA-mCNT}$ 膜的亲水层与基膜在界面结合更加紧密。

PVA 溶液的流动性使其易于铺展并填充 $mCNT$ 堆积的间隙; 因此, 在 $mCNT$ 层表面进一步用 PVA 处理得到的 $B_{PVA-mCNT}$ 膜相对 B_{mCNT} 表面更致密和平缓。 $B_{PVA-mCNT}$ 膜的涂层厚度与 B_{mCNT} 膜的相比无明显差别, 表明 PVA 在 $mCNT$ 层表面没有大量累积。此外, PVA/GA 溶液可渗透至 PTFE 与 $mCNT$ 的层间界面, 随后交联形成的凝胶网状结构作为两层间的黏附剂, 使二者结合紧密。

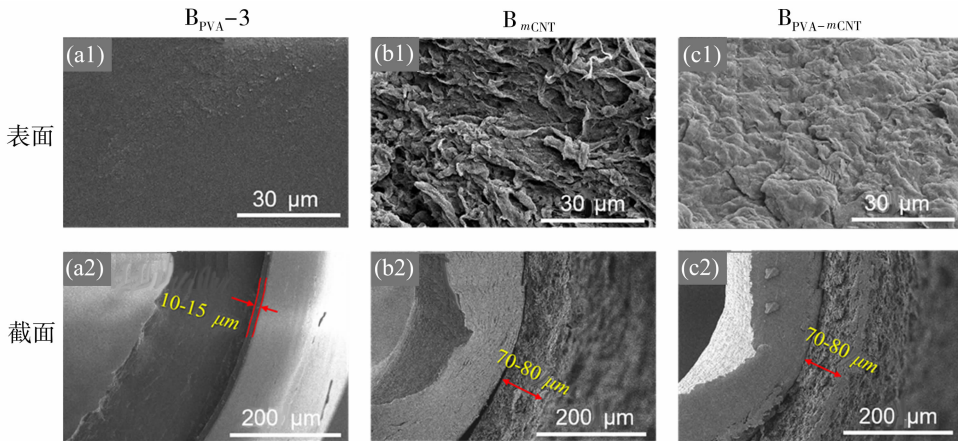


图 5 在基膜 B 上分别涂覆 PVA(4%) (a)、 $mCNT$ (b) 以及涂覆两者 (其中 PVA 浓度 4%) (c) 所得 Janus 膜的表面及横截面形貌图

Fig. 5 Morphology of surface and cross section for Janus membrane obtained by coating PVA (4%) (a), $mCNT$ (b) and both (there into, PVA is 4%) (c), respectively, on substrate B

2.2.2 FTIR

图 6 为 PTFE 基膜 B 以及复合膜 B_{PVA-3} 、 B_{mCNT} 和 $B_{PVA-mCNT}$ 的 FTIR 谱图。对于 PTFE 基膜, 在 1 202 cm^{-1} 和 1 147 cm^{-1} 处的特征峰分别归因于 CF_2 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动; 638 cm^{-1} 、534 cm^{-1} 和 500 cm^{-1} 处为 CF_2 变角振动。与基膜 B 相比, 复合膜 B_{PVA-3} 呈现系列新的特征峰。3 293 cm^{-1} 处是由强的分子间和分子内氢键以及 OH 拉伸振动引起的; 2 941 cm^{-1} 处为 CH_2 的 C-H 伸缩振动; 1 422 cm^{-1} 处可能为 C-OH 的面内弯曲振动; 1 330 cm^{-1} 处可能为 CH_2 面外摇摆振动; 1 094 cm^{-1} 处可能为 C-O-C 伸缩振动或 C-OH 伸缩振动。这些特征峰表明 PTFE 表面有一层 GA 交联的 PVA^[25]。 B_{mCNT} 膜仅有单一的 $mCNT$ 涂层, 其 FTIR 谱图仍可看到位于 1 203 cm^{-1} 和

1 146 cm^{-1} 左右的 CF_2 的特征峰, 但强度相对单一的 PTFE 膜显著下降。3 209 cm^{-1} 处的峰与 $mCNT$ 上 COOH 的 -OH 伸缩振动匹配。至于 $B_{PVA-mCNT}$ 膜, 由于 $mCNT$ 和 PVA 的双重作用, 其表面化学结构已经看不到 CF_2 的特征。所有经过涂层的膜表面均具有一 OH 官能团, 膜的亲水性得到增强。

2.2.3 接触角

水和膜表面之间的接触角是膜润湿性的量度, 较高的水接触角通常意味着固体表面更难被水润湿^[26]。图 7 显示了不同中空纤维膜的前进接触角和后退接触角, 所有膜的前进接触角都高过后退接触角。液/固界面取代气/固界面的过程中形成的是前进接触角, 气/固界面取代液/固界面的过程中形成的是后退接触角。基膜表面有大量孔隙, 而复合膜表面粗糙、有纳微尺度的突起和凹陷, 这些结构会

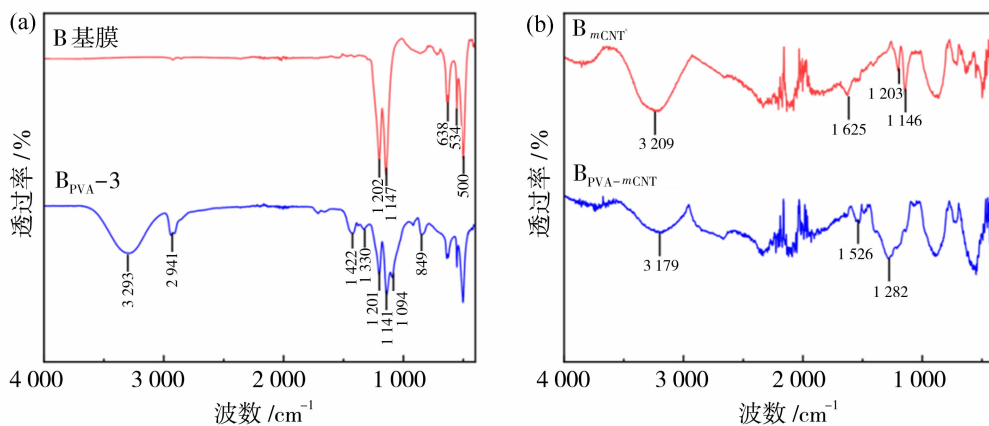


图6 基膜 B 以及 Janus 复合膜 B_{PVA-3}、B_{*m*CNT} 和 B_{PVA-*m*CNT} 的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR Spectra of substrate B as well as Janus composite membranes B_{PVA-3}, B_{*m*CNT} and B_{PVA-*m*CNT}

裹挟一定量的空气。当纤维膜丝快速竖直浸入水中时,空气不能被水及时排走,而是形成“空气+膜”的复合结构,其与水接触会产生较高的接触角。后退接触角是膜在水中浸没一段时间后测得的,水分子在这期间与膜材料进行更充分的接触,可能推走了膜面所携带的空气,使接触角发生改变,更有效地呈现膜材料的本征特性。

如图 7 所示,基膜 B 的前进接触角为 112.1°,后退接触角为 93.8°,说明该膜是疏水的,与膜材料的低表面能相对应。Janus 膜 B_{PVA-3}、B_{*m*CNT} 和 B_{PVA-*m*CNT} 的前进接触角分别为 91.7°、111.9°和 86.5°;后退接触角分别为 53.6°、69.3°和 57.6°。显然,三组 Janus 膜外表面都是亲水的。PVA 分子链上有大量 OH 基团,其均匀涂覆赋予 B_{PVA-3} 膜外表面亲水性。*m*CNT 表面的 COOH 也是极性基团,可电离形成有更强水化能力的离子化结构^[27-28]; *m*CNT 堆积形成的粗糙纹理可进一步强化材料的

润湿性^[29]。但 *m*CNT 的 COOH 改性程度较低(表 1),因此仅有 *m*CNT 涂层的 B_{*m*CNT} 膜虽然亲水,其亲水程度不及 B_{PVA-3} 膜。至于复合膜 B_{PVA-*m*CNT},其接触角更接近 B_{PVA-3} 膜。有研究显示^[30],负载亲水改性 CNT 的 PVA 复合材料接触角远低于单一 PVA 材料^[30]。本研究中 *m*CNT 对 PVA-*m*CNT 复合材料接触角的影响不是很明显,可能是被中空纤维接触角较大测量误差所掩盖。

2.3 Janus 复合膜的 DCMD 性能

2.3.1 DCMD 处理盐水

图 8 显示了将复合膜 B_{PVA-3} 和复合膜 B_{PVA-*m*CNT} 用于 DCMD 处理 NaCl 水溶液(3.5%,质量分数,下同)的渗透通量和产液电导率(一天 8 h 内的变化)。*m*CNT/PTFE 复合膜 B_{*m*CNT} 在开始 DCMD 测试后,可能由于其表面的 *m*CNT 层缺乏与 PTFE 基膜间的界面黏合,且 *m*CNT 颗粒间仅有物理接触,而没有化学键合,该层迅速成块脱落,不具备对单一 *m*CNT 层如何影响 DCMD 性能进行合理评价的可能。

如图 8 所示,B_{PVA-3} 膜和 B_{PVA-*m*CNT} 膜都保持了较稳定的通量,平均通量分别为 6.76 kg/(m²·h) 和 7.09 kg/(m²·h)。与基膜 B 的平均水通量 6.89 kg/(m²·h) [图 2(c1)]相比,B_{PVA-3} 膜的平均水通量稍有下降,而 B_{PVA-*m*CNT} 膜的水通量有一定程度的提升。两组 Janus 膜 DCMD 产液电导率在初期(前 4 h)与使用基膜 B 时[图 2(c2)]相比基本持平,都在 5 μS/cm 左右,随后开始逐渐升高,到测试结束时接近 20 μS/cm。对应地,它们对无机盐的脱盐率在测试的初期处于 99.96%~99.99%,后期下降至 99.96%~99.97%,低于同一测试阶段基膜 B

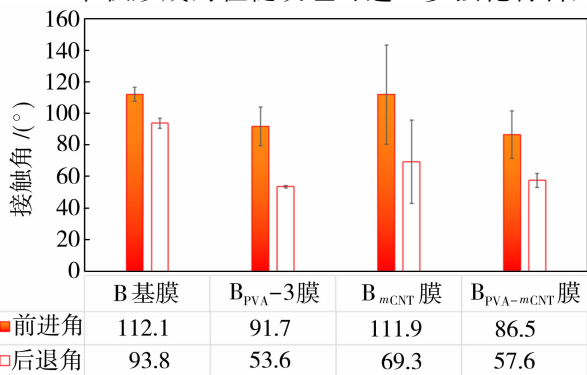


图7 膜的前进和后退接触角(测试液体:水)

Fig. 7 Forward and backward contact angles of membranes (testing liquid: water)

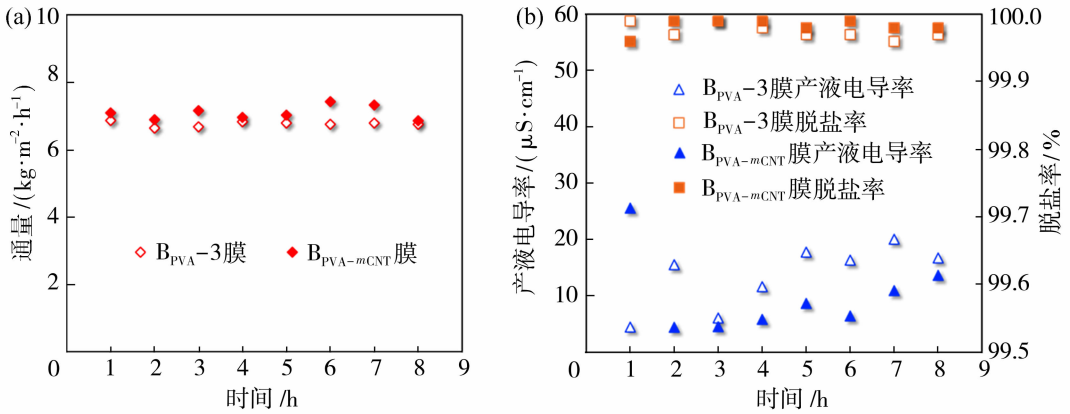


图 8 B_{PVA-3}膜和 B_{PVA-mCNT}膜 DCMD 处理盐水的性能
(进料: 3.5% NaCl 水溶液; 热侧入口温度: 65 °C; 冷侧入口温度: 15 °C)

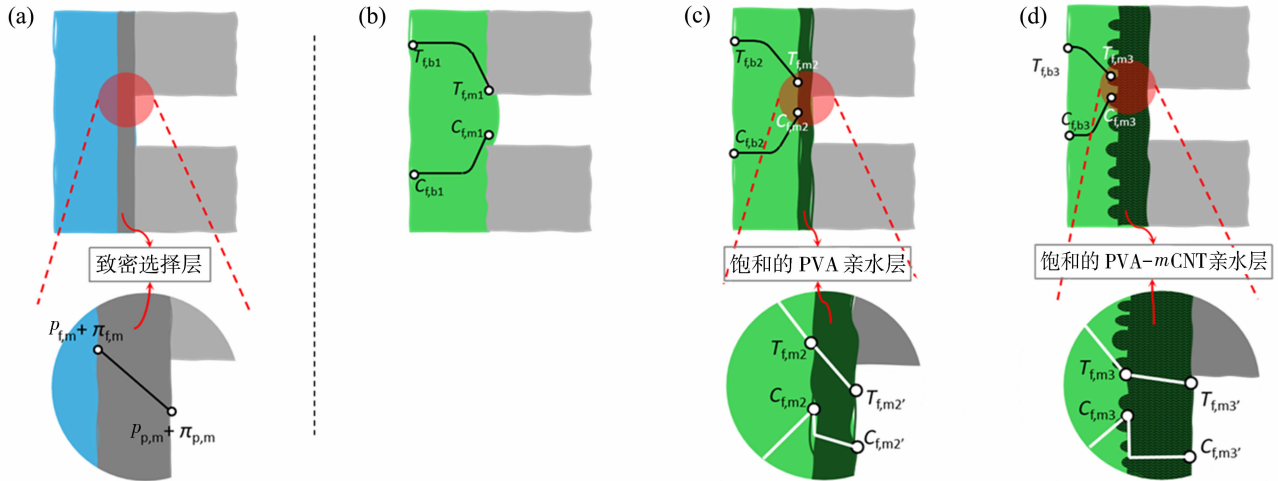
Fig. 8 Performance of B_{PVA-3} and B_{PVA-mCNT} membranes in treating saline by DCMD

(Feed: 3.5% NaCl solution; hot side inlet temperature: 65 °C; cold side inlet temperature: 15 °C)

的脱盐率(~99.99%)。

在其他类型的膜分离,如反渗透、渗透汽化、气体膜分离、纳滤的研究中发现,膜表面致密层厚度的增加会显著降低膜的通量^[31]。本研究中 B_{PVA-3} 和 B_{PVA-mCNT} 两组复合膜均在 PTFE 膜进料侧一面涂覆了致密的亲水结构,但它们通量的变化不符合其他膜的上述通量变化规律。如图 9(a)所示,对于反渗透等膜分离,其驱动力是膜选择层两侧表面处的化学势差;随着选择层的增厚,进料组分在过膜传递时遇到的阻力会增加,通量下降^[32]。使用单一 PTFE

基膜 B 的 DCMD 中[图 9(b)],仅有疏水层参与传质。使用 Janus 膜的 DCMD 中[图 9(c)和 9(d)],两层结构均参与传质。DCMD 的渗透侧无真空或气扫,与进料接触的亲水层可基于 COOH、OH 等与水分子的强极性相互作用而吸水饱和,蒸汽仅存在于疏水层^[33]。亲水层 PVA 材料在溶胀状态可允许其内水分子的高效渗透;mCNT 的管状结构及其堆叠形成的网络可使 PVA-mCNT 共混矩阵对液态水传递的阻力比单一的聚合物更低^[34-35]。因此,不论是哪种 Janus 膜,水分子传质快慢都可能由疏



p —水压; π —渗透压; T —温度; C —浓度;下标 f—进料侧;下标 p—渗透侧;下标 m—膜相

图 9 不同膜的传质驱动力的比较: 反渗透(a); 传统 MD(b); Janus 膜 MD(c); 含 mCNT 的 Janus 膜 MD(d)

$$(T_{f,m1} \cong T_{f,m2} < T_{f,m3}; C_{f,m1} \cong C_{f,m2} > C_{f,m3}; T_{f,m2}' < T_{f,m3}'; C_{f,m2}', C_{f,m3}' < C_{f,m1})$$

Fig. 9 Comparison of transport driving force for different membranes; reverse osmosis (a); traditional MD (b); MD using Janus membrane (c); MD using Janus membrane with mCNT (d)

$$(T_{f,m1} \cong T_{f,m2} < T_{f,m3}; C_{f,m1} \cong C_{f,m2} > C_{f,m3}; T_{f,m2}' < T_{f,m3}'; C_{f,m2}', C_{f,m3}' < C_{f,m1})$$

水层的蒸汽传递,或者说亲水层/疏水层界面的温度和盐浓度($T_{f,m2'}$ 或 $T_{f,m3'}$ 和 $C_{f,m2'}$ 或 $C_{f,m3'}$)主导。单一基膜的驱动力由进料/膜表面界面处温度和浓度决定($T_{f,m1}$ 和 $C_{f,m1}$)。Janus 膜亲水层内表面吸附水的饱和蒸气压由于毛细现象会低于游离水的^[36-37];但亲水层的致密结构会截留无机盐,在一定时间内亲水层内表面结构中水的盐度较低($C_{f,m2'}$, $C_{f,m3'} < C_{f,m1}$),部分抵消了饱和蒸气压降低的影响,有利于提升 Janus 膜疏水层的蒸汽压差。综上,Janus 膜相对基膜而增加的致密亲水层不一定带来通量的下降。

对比 B_{PVA-3} 膜和 $B_{PVA-mCNT}$ 膜,后者 PVA-*m*CNT 亲水层厚度是前者 PVA 亲水层的 6~7 倍,其通量反而略高。如图 9(d) 所示,相对单一 PVA,*m*CNT 的存在增加了膜表面粗糙度,使流经膜面的进料形成湍流,可减弱料液/膜界面温差极化($T_{f,m3} > T_{f,m2}$),并借 *m*CNT 的高导热性使 $B_{PVA-mCNT}$ 膜相对 B_{PVA-3} 膜在液/汽界面的温度更高($T_{f,m3'} > T_{f,m2'}$)。湍流也会降低浓差极化($C_{f,m3} < C_{f,m2}$),并结合 *m*CNT 上 COOH 电离产生的电荷对无机盐进行排斥,使 $B_{PVA-mCNT}$ 膜液/汽界面无机盐浓度相对 B_{PVA-3} 膜更低($C_{f,m3'} < C_{f,m2'}$)。这两点都有利于 $B_{PVA-mCNT}$ 膜拥有更高的蒸气压驱动力和通量。

PVA 的导热系数为 $0.152 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[38];羧基化改性单根 CNT(多壁或单壁)的导热系数为 $100 \sim 1\,500 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[39-40]。本研究中 $B_{PVA-mCNT}$ 膜亲水层的 *m*CNT 堆积致密,颗粒间形成了有效接触且孔隙率低[见图 5(b1)、5(b2)所示 B_{mCNT} 膜形貌]。取 *m*CNT 与 PVA 的体积比 8:2,根据最合适的共混复合材料导热系数模型计算^[41],可得 PVA-*m*CNT 的导热系数在 $80 \sim 1\,200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 范围,远高于单一 PVA 材料,有可能部分抵消亲水层厚度对传热的影响。

使 B_{PVA-3} 膜和 $B_{PVA-mCNT}$ 膜的通量分别略低于和高于基膜 B 的另一个原因是亲水层材料对基膜的穿透程度。用抽滤对基膜表面涂覆 *m*CNT 时,可能将部分 *m*CNT 拖入基膜表层膜孔中。因此,最后形成的 PVA-*m*CNT 亲水层会占据基膜表层孔隙,使疏水层的实际厚度降低,导致 $B_{PVA-mCNT}$ 的通量升高。单一 PVA 涂层没有用到真空抽滤,因此 PVA 层不太可能渗透至基膜表层,即 B_{PVA-3} 的疏水层厚度与基膜的一致,不会降低对蒸汽的传质阻力。

B_{PVA-3} 膜和 $B_{PVA-mCNT}$ 膜的脱盐率相较于基膜 B 在初始阶段不相上下,但随时间推移逐渐下降至低于基膜 B。Janus 膜的致密亲水层对 NaCl 不是完美截留,NaCl 仍然会到达亲水层/疏水层界面。水在疏水层大量蒸发,因而 NaCl 在亲水层/疏水层界面会形成内浓差极化。界面累积的无机盐将通过润湿、结晶等膜蒸馏相关机制进入渗透液。由于亲水层结构内的物料不受进料液扰动的影响,无机盐的反扩散难以发生,内浓差极化随 DCMD 运行持续上升。因此, B_{PVA-3} 膜和 $B_{PVA-mCNT}$ 膜的脱盐率在运行后期出现了下降。

2.3.2 DCMD 处理含油盐水

使用了含大豆油($500 \mu\text{L}/\text{L}$)和 NaCl(3.5%,质量分数,以下同)的油盐混合乳液作为进料进行 DCMD 测试,以了解不同膜的抗油污性能。图 10 显示测试得到的膜通量,图 11 显示产液电导率和膜对 NaCl 的脱盐率。

如图 10 和图 11 所示,基膜 B 的渗透通量在第一天的第 4 h 接近零,对应的产液电导率达 $9\,415 \mu\text{S}/\text{cm}$,脱盐率跌至 81.9%,表明基膜 B 在 4 h 内丧失了膜蒸馏能力。Janus 膜 B_{PVA-3} 第一天的初始水通量是 $6.52 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,在测试结束时是 $4.17 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,下降 36%;DCMD 产液电导率初始值为 $34.6 \mu\text{S}/\text{cm}$,第 8 h 达到 $1\,077 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。与 B_{PVA-3} 膜相比, $B_{PVA-mCNT}$ 膜第一天的 DCMD 渗透通量仅下降 12%左右,产液电导率仅上升到 $73.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。在第一天运行结束后,按照实验部分所述步骤对 B_{PVA-3} 膜和 $B_{PVA-mCNT}$ 膜分别进行了第二天和第三天的 DCMD 测试,结果也显示在图 10 和图 11 中。 B_{PVA-3} 膜和 $B_{PVA-mCNT}$ 膜在第二天的初始通量分别是 $2.50 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $5.49 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,与第一天的初始通量相比偏低。 B_{PVA-3} 膜通量在第二天一开始就不断下降,运行 7 h 后通量几乎为零;产液电导率最终上升至 $27\,205 \mu\text{S}/\text{cm}$,对应脱盐率为 52.3%。 $B_{PVA-mCNT}$ 膜在第二天的性能相较膜 B_{PVA-3} 仍然更为稳定;测试结束时,通量为 $4.98 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,电导率 $45.5 \mu\text{S}/\text{cm}$,脱盐率 99.92%。第三天开始, $B_{PVA-mCNT}$ 膜的初始通量是 $5.05 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,初始脱盐率为 99.32%;在运行 3 h 之后,通量呈现显著下降,产液电导率则急剧增加。水通量在第 5 h 接近零,完全丧失脱盐功能;此时对应的电导率为 $67\,243 \mu\text{S}/\text{cm}$,超过了进料液的电导率。

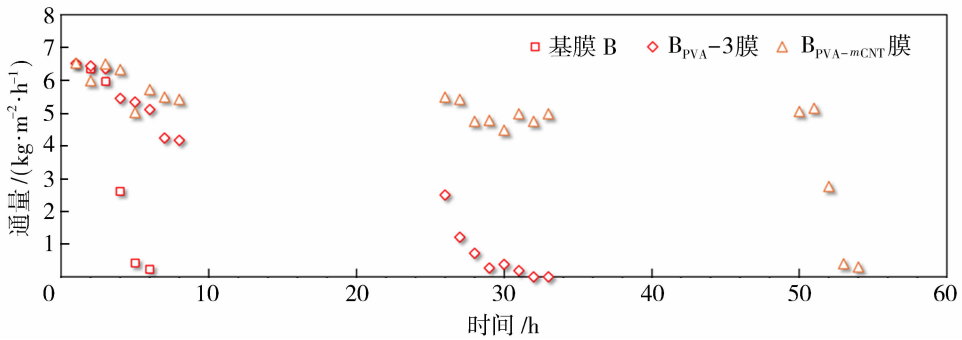


图 10 基膜 B、B_{PVA-3} 膜和 B_{PVA-mCNT} 膜在 DCMD 处理含油盐水的长效测试中的通量
(进料: 含 500 μL/L 大豆油的 3.5% NaCl 水溶液; 热侧入口温度: 65 °C; 冷侧入口温度: 15 °C)

Fig. 10 Flux in long-term performance test of substrate B, B_{PVA-3} and B_{PVA-mCNT} membranes in treating oily saline by DCMD
(Feed: 3.5% NaCl aqueous solution containing 500 μL/L soybean oil; hot side inlet temperature: 65 °C; cold side inlet temperature: 15 °C)

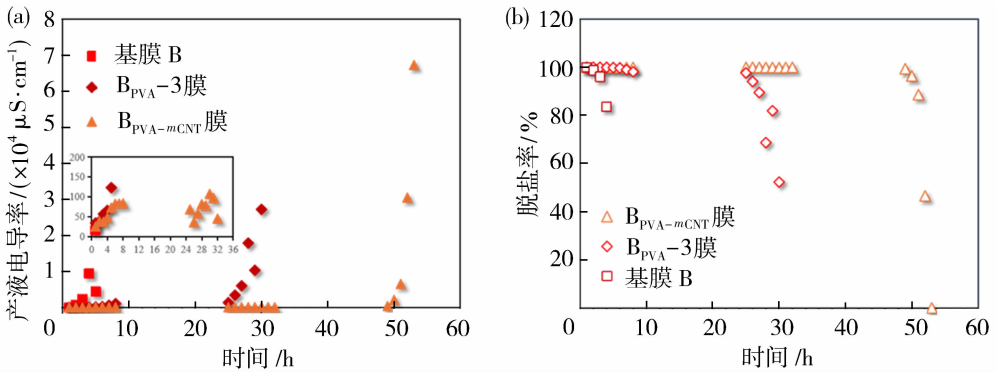


图 11 基膜 B、B_{PVA-3} 膜和 B_{PVA-mCNT} 膜在 DCMD 处理含油盐水的长效测试中的产液电导率与脱盐率
(进料: 含 500 μL/L 大豆油的 3.5% NaCl 水溶液; 热侧入口温度: 65 °C; 冷侧入口温度: 15 °C)

Fig. 11 Permeate conductivity and desalination rate in long-term performance test of substrate B, B_{PVA-3} and B_{PVA-mCNT} membranes in treating oily saline by DCMD (Feed: 3.5% NaCl aqueous solution containing 500 μL/L soybean oil; hot side inlet temperature: 65 °C; cold side inlet temperature: 15 °C)

Janus 膜 B_{PVA-3} 和 B_{PVA-mCNT} 相对单一疏水 PTFE 基膜 B 在处理含油盐水时的性能总体上更稳定, 主要原因是水分子在亲水层表面构筑了水合层, 防止料液中的油滴与膜表面直接接触。B_{PVA-mCNT} 膜比 B_{PVA-3} 膜分离性能更稳定的原因之一是 B_{PVA-mCNT} 膜中 mCNT 表面共价结合的 COOH 离解成 COO⁻, 与水分子形成了比偶极-偶极相互作用更强的电荷-偶极相互作用, 水分子与亲水层结合更牢固^[27-28]; 原因之二是 PVA-mCNT 层表面有多级粗糙结构, 减少了油污与膜表面的有效接触, 其凹陷处还可以更好地锁住水分子^[42]。

图 12 显示了三组膜在处理含油盐水前后的外观及 SEM 图片。图 12(a1) 显示, 基膜 B 在处理含油盐水后膜丝表面被一层黄色油渍覆盖。将该膜用

去离子水清洗并在空气中干燥后进行 SEM 观察, 所得膜表面形貌如图 12(a2) 所示。与图 2(b1) 所示基膜 B 的初始形貌相比, 处理过含油盐水的基膜表面多处附着有油污(深黑色点)。浸没于水包油液体中时, 疏水材料与油类物质会形成较强的疏水-疏水相互作用^[28,43]。因此, 用 PTFE 基膜 B 进行 DCMD 处理含油盐水时, 油滴会优先在膜表面附着并占据膜孔, 阻止水以蒸汽形式通过。油滴本身会在毛细管作用力下穿过膜孔^[44], 构成产液的一部分。但油滴量少, 处于液态(沸点 230~250 °C)且黏度大, 透过速率远低于蒸汽, 使 PTFE 膜通量整体呈现明显下降趋势。油类接触并渗透穿过疏水膜时, 会以乳液形式将一部分盐水带到渗透侧, 导致 PTFE 膜的脱盐率下降。

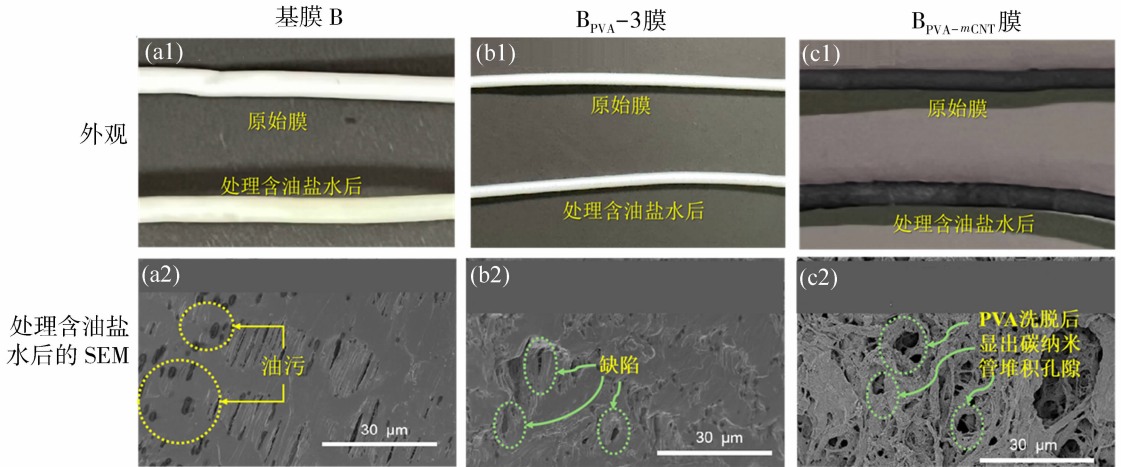


图 12 基膜 B(a)、 B_{PVA-3} 膜(b)和 $B_{PVA-mCNT}$ 膜(c)用于 DCMD 处理含油盐水前、后外表面的外观和 SEM 图片

Fig. 12 Outer surface appearance and SEM image for substrate B (a), B_{PVA-3} (b) and $B_{PVA-mCNT}$ (c) membranes before and after treating oily saline by DCMD

在第二天和第三天的膜蒸馏运行结束后,分别对 B_{PVA-3} 膜和 $B_{PVA-mCNT}$ 膜的表面进行观测,并拍摄照片如图 12(b1) 和 12(c1) 所示。比较发现, B_{PVA-3} 膜在 DCMD 实验前、后其外观无明显差别,在 DCMD 测试后其表面没有看到明显的油污。 B_{PVA-3} 膜与基膜 B 在 DCMD 前、后的差异形成鲜明对比,证实了亲水层的抗油污性能。如图 12(c1) 所示, $B_{PVA-mCNT}$ 膜由于是黑色,不易于用肉眼判断其在 DCMD 前、后的外观变化。

将两组 DCMD 测试后的 Janus 膜用去离子水清洗静置干燥后进行 SEM 表征,形貌分别如图 12(b2)和图 12(c2)所示。与图 5(a1)所示 B_{PVA-3} 膜在 DCMD 前的形貌相比,经过长时间膜蒸馏后其 PVA 亲水层表面不再致密和完整,而是出现了微米级小孔;同样, $B_{PVA-mCNT}$ 膜在 DCMD 测试后其表面也不再致密,出现了大量孔洞,露出 *m*CNT 堆积网络结构。出现这些孔洞的原因可能是 PVA 交联不均匀,加上 PVA 在高温下的溶胀,未交联处被洗脱;PVA 与 *m*CNT 在异相界面处结合不牢则是 PVA-*m*CNT 层形成孔洞的另一原因。水能裹挟油滴穿过这些孔构成的通道到达 PTFE 基膜,导致基膜污染和 Janus 膜失效。由于 $B_{PVA-mCNT}$ 膜亲水层厚度在 70~80 μm ,PVA 由外至内逐步脱落并在亲水层形成连贯通道需要更长时间,因此其膜蒸馏性能可维持更久。至于脱盐率,Janus 膜由于存在前面提到的 NaCl 在亲水层/疏水层界面的内浓差极化,且随时间不断增强,因此界面处盐水浓度会不断升高,甚至超过进料液的,并被油滴带至渗透侧,使 Ja-

nus 膜产液电导率在运行最终时非常高。

2.3.3 与其他 Janus 膜的比较

表 2 整理了代表性文献中基膜和 Janus 膜的膜蒸馏性能和抗污染性能。处理盐水时,所有 PTFE 基膜都呈现了稳定且优异的无机盐脱盐率,而 PVDF 基膜的脱盐率会下降,且伴随通量下降,这可能是 PVDF 较低的疏水性使膜更容易润湿所致。大部分 Janus 膜的通量相对基膜下降,但亲水层有 CNT 的几组膜其通量有不同程度的上升,CNT 的导热性是公认的一个原因。处理含油盐水时,所有疏水基膜的通量和脱盐率都会随时间快速下降,原因是油污堵塞了膜孔^[16];脱盐率的下降被认为是膜孔中的油使膜孔周围的料液表面张力下降,更容易穿透膜孔^[15]。Janus 膜均表现出稳定的通量和脱盐率;少数膜的通量有小幅度的下降,是油污的浓差极化所致^[17],具有可逆性。

本研究中 PTFE 基膜的膜蒸馏性能及变化与上述其他研究发现的规律是一致的;由于基膜的通量不高,所制备 Janus 膜的通量也受到限制。含 PVA-*m*CNT 亲水层的 Janus 膜处理盐水的初始通量与基膜的相比处于持平或略有升高的状态,与 Li 等^[17]、Han 等^[18] 和 Yan 等^[19] 研究中报道的 CNT 对通量影响的变化趋势基本一致,但增幅不明显[从 6.73 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 到 7.14 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$],原因可能是本研究中 PVA-*m*CNT 层太厚,其基于导热性来降低温差极化的效果不能更有效地发挥。Janus 膜的脱盐率也会随运行而逐步下降,在 2.3.1 节进行了说明。此外,由于亲水层结构不稳定,Janus 膜

表 2 不同研究中疏水基膜及所对应 Janus 膜的膜蒸馏性能和抗污染性能比较

Table 2 Comparison of membrane distillation performance and anti-fouling performance of hydrophobic membranes and corresponding Janus membranes in different studies

疏水层材料	亲水层材料	疏水基膜性能及变化[通量(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)/脱盐率初始值(后续是否稳定)]				Janus 膜性能及变化[通量(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)/脱盐率初始值(后续是否稳定)]					参考文献
		盐水		含油盐水		盐水		含油盐水		长效性测试时长/h	
		通量	脱盐率	通量	脱盐率	通量	脱盐率	通量	脱盐率		
PTFE	-NH ₂ 和 -OH 改性 PAN	~22 (稳定)	100% (稳定)	~16 (下降)	高(电导率<10 μS/cm)(下降)	12~17	100% (稳定)	12~15 (稳定)	高(电导率<10 S/cm)(稳定)	12	14
PTFE	TA/FeCl ₃ 配合物	~30 (—)	>99.99% (—)	~30 (下降)	高(电导率<5 μS/cm)(下降)	~28 (—)	>99.99% (—)	~27.5 (稳定)	高(电导率<3 μS/cm)(稳定)	24	15
PVDF	PDA/PEI	27.0 (—)	>99.9% (—)	归一通量(下降)	>99.9% (下降)	21.0 (—)	>99.9% (—)	归一通量(稳定)	>99.9% (稳定)	12	16
PVDF	PDA/PEI/CNT	~18 (—)	—	13.6 (下降)	高(电导率<3 μS/cm)(下降)	~19 (—)	—	19.43 (下降)	高(电导率<2 μS/cm)(下降)	45	17
PVDF	羧基功能化 mCNT	32.21	—	归一通量(下降)	>99.9% (下降)	35.08	—	归一通量(下降)	>99.9% (下降)	20	18
PVDF	CNT	~18.8 (下降)	高(电导率<4 μS/cm)(下降)	—	—	28.5 (下降)	高(电导率<4 μS/cm)(稳定)	—	—	14	19
PP	PDA/PEI	~7 (稳定)	>98% (稳定)	—	—	~14 (稳定)	>99% (稳定)	—	—	72	21
PP	纳米 GO/PVA	4.9±0.2 (—)	>99.8%(—)	归一通量(下降)	高(电导率<3 μS/cm)(稳定)	4.6±0.3 (—)	>99.5% (—)	归一通量(下降)	高(电导率<2 μS/cm)(稳定)	600	22
PTFE	PVA/mCNT	6.73 (稳定)	>99.9% (稳定)	6.35 (明显下降)	>99.9% (明显下降)	7.14 (稳定)	>99.9% (下降)	6.52 (明显下降)	>99.9% (明显下降)	54	本研究

在含油盐水长效 DCMD 测试中的性能下降明显,有待后续研究加以解决。

3 结论

通过真空抽吸 mCNT 的乙醇悬浮液,结合聚乙烯醇(PVA)涂层和戊二醛(GA)交联,制备了以 PTFE 多孔膜为疏水层、致密 PVA-mCNT 为亲水层的中空纤维 Janus 膜,并开展了系列研究,结论如下:

1) 真空抽吸法可以在 PTFE 中空纤维表面构筑均匀、致密的 mCNT 层。由于基膜表面膜孔大小及位置分布不均匀,需较长抽吸时间才能使 mCNT 颗粒完全覆盖基膜表面,导致 mCNT 层及后续 PVA 涂覆形成的 PVA-mCNT 亲水层较厚,达到了 70~80 μm。

2) 尽管 PVA-mCNT/PTFE 复合膜的亲水层较厚,其在 DCMD 处理 3.5% NaCl 盐水时平均通量仍然略高于 PVA/PTFE 复合膜和 PTFE 基膜。mCNT 拥有良好的导热性,其堆叠使膜表面粗糙,其上 COOH 基团离解会产生电荷,这些因素有利于 PVA-mCNT/PTFE 复合膜在短期内拥有更高的蒸气压驱动力和通量。

3) 所有膜处理 3.5% NaCl 盐水的初始脱盐率均>99.9%,两组 Janus 膜的脱盐率在测试后半段有较明显的下降。亲水层不能完美截留 NaCl,传递

至亲水层/疏水层界面的 NaCl 会形成内浓差极化,且随 DCMD 的运行而不断加剧。界面累积的无机盐将通过润湿、结晶等机制穿过疏水层而进入渗透液,导致 Janus 膜的脱盐率下降。

4) 处理含油盐水时,Janus 膜均比 PTFE 基膜展现了更好的抗油污性能,原因之一是亲水材料与水分子通过氢键形成了水合层,阻碍了进料中的油滴与膜材料的接触。对 PVA-mCNT/PTFE 复合膜而言的另一个原因是,mCNT 使膜表面粗糙,降低了油滴与膜的实际接触面积,并更好锁住水分。

5) 在 DCMD 处理含油盐水的长效测试中,PVA/PTFE 和 PVA-mCNT/PTFE 膜的水通量分别在第二天和第三天接近零,且脱盐率也严重下降。PVA 材料在 DCMD 过程中逐渐脱落而形成孔洞,油滴穿透孔洞构成的通道到达疏水层,阻碍水的传递。油滴自身润湿、渗透和穿过疏水层,以乳化液形式将一部分进料盐水携带至冷侧,导致脱盐率的降低。

参考文献:

[1] Ismail A F, Matsuura T. Membrane separation processes theories, problems, and solutions [M]// Amsterdam: Elsevier, 2021.
 [2] Choi P J, Lee J, Jang A. Interconnection between

- renewable energy technologies and water treatment processes[J]. *Water Res*, 2025, 261: 122037.
- [3] Jiang L Y, Li N. Membrane-based separation in metallurgy: Principles and applications [M]// Amsterdam: Elsevier, 2016.
- [4] Alenezi A, Alabaiadly Y. Emerging technologies in water desalination: A review and future outlook[J]. *Energy Nexus*, 2025, 17: 100373.
- [5] Patel R V, Yadav A, Shahi V K, *et al.* Advances in membrane distillation for wastewater treatment: Innovations, challenges, and sustainable opportunities [J]. *Sci Total Environ*, 2025, 969: 178749.
- [6] Liu H B, Li B, Guo L W, *et al.* Current and future use of membrane technology in the traditional Chinese medicine industry[J]. *Sep Purif Rev*, 2021, 51(4): 484-502.
- [7] 王超, 赵一, Muhammad Mujahid, 等. 面向膜蒸馏的抗润湿、抗污染、抗结垢新型膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(1): 157-167.
- [8] Guo Q, Huang Y, Xu M D, *et al.* PTFE porous membrane technology: A comprehensive review[J]. *J Membr Sci*, 2022, 664: 121115.
- [9] Gontarek-Castro E, Castro-Muñoz R, Lieder M. New insights of nanomaterials usage toward superhydrophobic membranes for water desalination via membrane distillation: A review[J]. *Crit Rev Env Sci Tec*, 2021, 52(12): 2104-2149.
- [10] 陈慧敏, 刘公平, 金万勤. 面向膜蒸馏的全疏膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(1): 1-12.
- [11] 解保雷, 史志伟, 高永钢. 双疏膜膜蒸馏处理含有机溶剂废水的研究[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(1): 130-136.
- [12] Afsari M, Shon H K, Tijing L D. Janus membranes for membrane distillation: Recent advances and challenges[J]. *Adv Colloid Interfac*, 2021, 289: 1-22.
- [13] 张兴振, 靳健, 朱玉长. 非对称浸润性 Janus 膜的制备及应用进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(3): 148-157.
- [14] Tang M, Hou D Y, Ding C L, *et al.* Anti-oil-fouling hydrophobic-superoleophobic composite membranes for robust membrane distillation performance [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 696: 1-14.
- [15] Lou M M, Fang X F, Liu Y B, *et al.* Robust dual-layer Janus membranes with the incorporation of polyphenol/Fe³⁺ complex for enhanced anti-oil fouling performance in membrane distillation [J]. *Desalination*, 2021, 515: 115184.
- [16] Chen Y M L, Lu K J, Gai W X, *et al.* Nanofiltration-inspired Janus membranes with simultaneous wetting and fouling resistance for membrane distillation[J]. *Enviro Sci Technol*, 2021, 55(11): 7654-7664.
- [17] Li B, Hou D Y, Li C L, *et al.* Mussels-inspired design a carbon nanotube based underwater superoleophobic/hydrophobic Janus membrane with robust anti-oil-fouling for direct contact membrane distillation [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 294: 121163.
- [18] Han M Y, Dong T, Hou D Y, *et al.* Carbon nanotube based Janus composite membrane of oil fouling resistance for direct contact membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 607: 118078.
- [19] Yan K K, Jiao L, Lin S S, *et al.* Superhydrophobic electrospun nanofiber membrane coated by carbon nanotubes network for membrane distillation [J]. *Desalination*, 2018, 437: 26-33.
- [20] 李明, 孙扬, 王聪, 等. 一步法制备 Janus 中空纤维膜及其膜蒸馏性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(3): 32-40.
- [21] Yang H C, Zhong W W, Hou J W, *et al.* Janus hollow fiber membrane with a mussel-inspired coating on the lumen surface for direct contact membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2017, 523: 1-7.
- [22] Yang G, Ng D, Huang Z, *et al.* Janus hollow fibre membranes with intrusion anchored structure for robust desalination and leachate treatment in direct contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2023, 551: 116423.
- [23] Feng X, Jiang L Y, Song Y. Titanium white sulfuric acid concentration by direct contact membrane distillation[J]. *Chem Eng J*, 2016, 285: 101-111.
- [24] Hu B, Ouyang J T, Jiang L Y. Influence of flocculant polyacrylamide on concentration of titanium white waste acid by direct contact membrane distillation[J]. *Chinese J Chem Eng*, 2020, 28(9): 2483-2496.
- [25] Guo H, Zhang D, Jiang L Y. PAN/PVA composite nanofibrous membranes for separating oil-in-water emulsion[J]. *J Polym Res*, 2022, 29: 108.
- [26] Lai Y J, Oh P C, Chew T L, *et al.* Surface repellency beyond hydrophobicity: A review on the latest innovations in superomniphobic surfaces [J]. *ACS Omega*, 2025, 10(6): 5172-5192.
- [27] Gong L, Zhang J W, Wang W D. Ion-specific effect on self-cleaning performances of polyelectrolyte-functionalized membranes and the underlying

- nanomechanical mechanism[J]. *J Membr Sci*, 2021, 634: 119408.
- [28] 伊斯雷尔奇维利 J N. 分子间力和表面力[M]//王晓琳, 唐元晖, 卢滇楠, 译. 北京: 科学出版社, 2014.
- [29] Ali N, Bilal M, Khan A, *et al.* Engineered hybrid materials with smart surfaces for effective mitigation of petroleum-originated pollutants [J]. *Engineering*, 2021, 7(10): 1492-1503.
- [30] Hu S Y, Zhang Y, Lawless D, *et al.* Composite membranes comprising of polyvinylamine-poly(vinyl alcohol) incorporated with carbon nanotubes for dehydration of ethylene glycol by pervaporation[J]. *J Membr Sci*, 2012, 417/418: 34-44.
- [31] 李志强, 吕娜, 蒋兰英. 商业正渗透膜的改性及其用于处理焦化废水的研究[J]. *化工学报*, 2020, 71(S1): 461-470.
- [32] Jiang Z W, Karan S, Livingston A G. Water transport through ultrathin polyamide nanofilms used for reverse osmosis[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(15): 170593.
- [33] Saliba S, Ruch P, Volksen W, *et al.* Combined influence of pore size distribution and surface hydrophilicity on the water adsorption characteristics of micro-and mesoporous silica[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2016, 226: 221-228.
- [34] Tang C Y, Zhang Q, Wang K, *et al.* Water transport behavior of chitosan porous membranes containing multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) [J]. *J Membr Sci*, 2009, 337(1/2): 240-247.
- [35] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube[J]. *Nature*, 2001, 414(6860): 188-190.
- [36] 詹志刚, 肖金生, 罗志平, 等. PEMFC 中水的饱和蒸汽压力与其中多孔介质特征关系研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2005, 5: 727-730.
- [37] Goh S W, Zhang Q Y, Zhang J S, *et al.* Impact of a biofouling layer on the vapor pressure driving force and performance of a membrane distillation process[J]. *J Membr Sci*, 2013, 438: 140-152.
- [38] Wei Q, Yang D. A self-healing polyvinyl alcohol-based composite with high thermal conductivity and excellent mechanical properties[J]. *Compos Commun*, 2023, 39: 101561.
- [39] Yang S Y, Ma C C M, Teng C C, *et al.* Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 592-603.
- [40] Samani M K, Khosravian N, Chen G C K, *et al.* Thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes[J]. *Int J Therm Sci*, 2012, 62(S1): 40-43.
- [41] Han Z D, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. *Prog Polym Sci*, 2011, 36(7): 914-944.
- [42] Zhu L, Li H, Yin Y Y, *et al.* One-step synthesis of a robust and anti-oil-fouling biomimetic cactus-like hierarchical architecture for highly efficient oil/water separation[J]. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 903-911.
- [43] Ben-Amotz D. Water-mediated hydrophobic interactions[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2016, 67(1): 617.
- [44] Zhang X H, Wei C J, Ma S Y. Janus poly(vinylidene fluoride) - graft - (TiO₂ nanoparticles and PFDS) membranes with loose architecture and asymmetric wettability for efficient switchable separation of surfactant-stabilized oil/water emulsions[J]. *J Membr Sci*, 2021, 640: 119837.

Preparation and characterization of PVA-*m*CNT/PTFE hollow fiber Janus membrane for membrane distillation

LIU Yi¹, LIU Xinyang¹, JIANG Lanying^{1,2}, JAAFAR Juhana^{3,4}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. National Center for the Control of Heavy Metal Pollution, Changsha 410083, China;

3. Faculty of Chemical and Energy Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, Johor Bahru 81310, Malaysia;

4. Malaysian Centre for Advanced Membrane Technology and Research, Johor Bahru 81310, Malaysia)

Abstract: Hollow fiber Janus membranes with polyvinyl alcohol (PVA) and carboxylated multi-walled carbon nanotubes (*m*CNTs) composite material as hydrophilic layer was fabricated via deposition of *m*CNT

on the surface of poly tetrafluoroethylene (PTFE) hydrophobic membrane by vacuum filtration, followed with PVA coating and glutaraldehyde (GA) crosslinking. Regarding PVA-*m*CNT composite layer, scanning electron microscope (SEM) revealed that it was dense with a thickness of 70~80 μm and a rough outer surface; Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) proved its chemical structure and occurrence of crosslinking; and contact angle indicated its hydrophilicity. In direct contact membrane distillation (DCMD) operation treating 3.5% (mass fraction) NaCl aqueous solution, PVA-*m*CNT/PTFE membrane had a average flux of 7.09 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, which was slightly higher than those of PVA/PTFE composite membrane and PTFE substrate. All the membranes had an original desalination rate higher than 99.9%; in the latter half of the test, however, desalination rate of Janus membranes were reduced to be lower than that of PTFE substrate. In DCMD treating saline containing 500 $\mu\text{L}/\text{L}$ soybean oil, PTFE substrate lost its flux on the 1st day after 4 h. Whereas, for PVA/PTFE and PVA-*m*CNT/PTFE composite membranes, their flux reached zero on the 2nd and 3rd day, respectively. All the flux reduction were accompanied with deteriorating desalination rate.

Key words: carbon nanotube; hollow fiber Janus membrane; membrane distillation; desalination; anti-oil fouling

浙江大学朱利平教授团队 Science Advances: 分子链编程聚酰亚胺膜实现液态烃类混合物多级分离

近日,浙江大学朱利平教授带领的研究小组设计了具有可编程分子链结构的系列氟化聚酰亚胺膜,实现了膜材料的高渗透性及按需调变的烃类混合物选择性。研究通过化学计量控制的缩聚反应精细调控聚合物链堆积与微孔结构,并采用相转化-热处理工艺制备出具有 100~250 nm 无缺陷分离层的非对称膜。该系列膜材料对碳原子数 ≤ 40 的烃类展现出可调变的渗透选择性,并可通过二级分离系统将煤油-石蜡混合物中 C10~C13 的烃类组分的相对含量从 50%富集至 97%。相关论文以“*Asymmetrical Polyimide Membranes with Programmable Polymer Chain Architectures for Liquid Hydrocarbon Fractionation*”为题发表在 Science Advances 上,论文第一作者是浙江大学博士后冯炜林,共同第一作者为浙江大学绍兴研究院研发工程师李付鹏,合作者包括浙江大学朱宝库教授、深圳理工大学李南文教授与中国科学院高能物理研究所曹兴忠教授等。

研究团队提出一种分子链编程策略,通过调控结构单元比例实现聚酰亚胺膜微孔结构的精准控制。以 6FDA 酸酐、3,5-二氨基苯甲酸(DABA)与 2,4,6-三甲基-1,3-二氨基苯(DAM)为单体,通过改变 DABA 与 DAM 单体的比例合成一系列氟化聚酰亚胺。进一步采用非溶剂诱导相分离(NIPS)耦合热处理工艺成功制备了 6FDA-DABA/DAM 非对称膜。

动态热机械分析(DMA)结果显示,6FDA-DABA/DAM 聚合物的玻璃化转变温度随刚性单元 DAM 比例的增加而上升。正电子湮灭多普勒展宽谱(DBES)表明非对称膜皮层与致密膜具有相似的微孔结构,说明 6FDA-DABA/DAM 非对称膜分离层的孔结构源于聚合物的本征微孔结构。结果还指出,不同非对称膜皮层厚度在 100~250 nm 之间,有利于在保证烃类物质分离选择性的同时,实现透过物的高渗透性。

分子动力学模拟(MD)结果表明,6FDA-DABA 片段的旋转能垒远低于 6FDA-DAM 片段,有利于链段的调整与紧密堆叠。随着 DABA 比例下降与 DAM 比例上升,干态与甲苯溶胀状态下的 6FDA-DABA/DAM 聚合物的比表面积与孔道连通性逐步增强,孔径分布向大孔方向偏移。 CO_2 气体吸附实验与 XRD 谱图也验证了该孔结构演变趋势。该部分模拟与实验结果说明了通过 DABA 与 DAM 比例可以线性、精确地调变聚合物与分离膜中的微孔结构。

分离性能测试表明,分子链编程化设计精确调变了 6FDA-DABA/DAM 聚酰亚胺膜的分离性能。由于含氟 6FDA 基团的存在,不同有机溶剂在膜中传输遵循孔流模型,渗透率与其黏度成反比关系,甲苯、己烷等烃类化合物具备高渗透率。随着分子链中 DABA 比例的增加,膜材料的选择性逐步增强,其甲苯/三异丙基苯(TIPB, 204 Da)分离因子从 1.7(A1M3-M 膜)增加至 7.2(A4M0-M 膜),烷烃截留分子量从 530 Da 降低至 350 Da,对其他烃类小分子(< 300 Da)的截留率同样增强。

研究中选用了 A4M0-M 与 A1M3-M 膜模拟复杂烃类混合物体系的多级膜分馏过程,以质量分数 5%煤油与 5%液体石蜡的混合甲苯溶液为进料液。研究表明,一级过滤过程中 A1M3-M 膜能快速脱除混合物中的大分子量组分,随后在二级过滤过程中 A4M0-M 膜能够精确滤除体系中的十七烷等石蜡组分,保留十一烷、十二烷等煤油组分。经过二级膜分离过程,溶液中煤油的相对比例从 50%富集到 93%,表明了分子链编程设计的聚酰亚胺膜在烃类混合物膜分馏过程中的应用潜力。

该研究揭示了分子链编程对聚酰亚胺膜微孔结构与渗透选择性的调变机制,为下一代高性能烃类混合物分离膜的按需设计与可控制备提供了新思路。未来将进一步探索该类聚酰亚胺膜材料的构效关系,并开发非对称 OSRO 膜的规模化制备工艺,推动该技术在烃类混合物分离过程中的实际应用。