

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.09.009

改性GO芳香族聚酰胺复合纳滤膜制备及分离性能

胡文博^{1,2}, 陈卫^{1,2}, 丁明梅^{1,2}, 陈杰³, 王安琪^{1,2}, 蓝晓萌^{1,2}

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 江苏诺莱智慧水务装备有限公司, 江苏 南通 226000)

摘要: 为提高纳滤膜分离特性、拓展其在水处理中的适用性,以聚砜(PSf)为膜基材,以由4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)改性的聚对苯二甲酰对苯二胺(m-PPTA)和氧化石墨烯(GO)为共混材料,采用相转化法制得基膜后,再通过界面聚合法制备改性氧化石墨烯芳香族聚酰胺复合纳滤膜(m-PPTA/PSf-GO),研究改性材料占比对膜表面形貌、内部结构及其分离性能的影响。结果表明:当m-PPTA占比为6%并均匀分布时,膜表面出现明显凸起,有助于支撑层与聚酰胺层紧密结合;引入GO可使膜亲水性增强、内部海绵状空隙增多,有利于水分子的转移;当GO占比为0.005%时,m-PPTA/PSf-GO对分别含MgSO₄、Na₂SO₄水样的水通量和截留率最佳,依次为68.7、71.0 L/(m²·h·MPa)和91.3%、94.8%。该共混改性方法简便,m-PPTA和GO的引入可有效提高复合纳滤膜的分离性能。

关键词: 复合纳滤膜; 改性芳香族聚酰胺; 氧化石墨烯(GO); 相转化法; 界面聚合

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)09-0057-08

Preparation of Graphene Oxide-doped Aromatic Polyamide Composite Nanofiltration Membrane and Its Separation Performance

HU Wen-bo^{1,2}, CHEN Wei^{1,2}, DING Ming-mei^{1,2}, CHEN Jie³, WANG An-qi^{1,2}, LAN Xiao-meng^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China*; 2. *College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China*; 3. *Jiangsu Nollet Intelligent Water Equipment Co. Ltd., Nantong 226000, China*)

Abstract: To improve the separation characteristics of nanofiltration membrane and expand its applicability in water treatment, the modified graphene oxide-doped aromatic polyamide composite nanofiltration membrane (m-PPTA/PSf-GO) was prepared by interfacial polymerization method after the basement membrane was prepared by phase conversion method. In the preparation process, polysulfone (PSf) was used as the membrane substrate, and graphene oxide (GO) and polyterephthaloyl p-phenylenediamine modified by 4,4'-diaminodiphenyl ether (4,4'-ODA) were used as the blending materials. Then, the effects of the proportion of modified materials on the surface morphology, internal

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(522029211)

通信作者: 陈卫 E-mail: cw5826@hhu.edu.cn

structure and separation performance of the membrane were investigated. When the proportion of the modified polyterephthaloyl *p*-phenylenediamine (m-PPTA) was 6% and distributed uniformly, the surface of the membrane protruded obviously, which was conducive to the supporting layer to bond closely with the polyamide layer. The introduction of GO enhanced the membrane hydrophilicity and increased the internal spongy void, which was conducive to the transfer of water molecules. When the proportion of GO was 0.005%, m-PPTA/PSf-GO had the best water flux and retention rates in filtration of MgSO_4 and Na_2SO_4 water samples. The water flux was $68.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ and $71.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, and the retention rates were 91.3% and 94.8%, respectively. The blending modification method was simple, and the introduction of m-PPTA and GO effectively improved the separation performance of the composite nanofiltration membrane.

Key words: composite nanofiltration membrane; modified aromatic polyamide; graphene oxide (GO); phase conversion method; interfacial polymerization

纳滤(NF)具有操作压力小、能耗低以及对高价离子分离效率高的优点,因此在海水淡化、去除水中新兴污染物等方面受到了广泛关注^[1]。渗透性和选择性是评价纳滤膜的重要指标,同时膜材料的适用性和研制工艺的复杂程度,也是制约纳滤技术发展和应用的关键^[2-3]。薄膜复合膜(TFC)是纳滤膜的类型之一,由无纺布、多孔支撑层和选择性活性层构成^[4]。通过优化基底层和功能层的结构,获得综合性能优异的复合纳滤膜是提升其性能和应用能力的研究热点。

TFC的功能层由膜基底表面的多胺和聚酰基氯化物发生界面聚合(IP)而得,是对去除污染物起主导作用的活性层^[5-7]。目前的研究主要采用界面聚合法,通过添加纳米材料如氧化石墨烯(GO)^[8]、氧化锌(ZnO)^[9]、二氧化钛(TiO_2)^[10]、碳纳米管(CNTs)^[4]和金属有机骨架(MOFs)^[11]等至水相或有机相溶液中,制备改性聚酰胺类纳滤膜,以提升其分离性能和抗氯性。Kaminska等^[12]以聚醚砜(PES)为膜基材,以单壁碳纳米管(SWCNT)为改性材料,制备出亲水性及电荷性增强的纳米复合膜。

纳滤膜基底结构改性采用相转化法,基底材料主要有醋酸纤维素(CA)、聚砜(PSf)、聚偏氟乙烯(PVDF)、芳香族聚酰胺类^[13]、聚苯并咪唑(PBI)、聚苯胺(PANI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)等^[14],其中芳香族聚酰胺因其优异的耐热性和力学性能受到广泛关注^[15]。芳香族聚酰胺类中的聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA),其耐热性、环境稳定性和力学稳定性均优于聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)^[16]。然而PPTA

的难溶性和刚性棒状结构,使其在制膜时往往需增加溶于浓硫酸并形成液晶态的过程。为拓展PPTA在膜技术中的应用,有研究者在采用低温溶液缩聚法合成PPTA时,将其与膜基材共混缠绕形成铸膜液^[17]。有研究表明,在刚性骨架中引入柔性基团可以提高PPTA在铸膜液中的稳定性^[18]。而4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)以其生成的产物稳定和价格较合适等优势,常被作为合成PPTA铸膜液的改性剂^[19-22]。此外,GO具有结构独特、柔性高、比表面积大、机械强度高、性能优异,可在纳滤膜中建立一定的空间结构,以提高其输水性^[23-24]。杨梅等^[25]通过相转化法制备的以GO改性的PMIA膜(PMIA/GO),其内部的指状孔结构可提高膜的分离性能。

笔者以PSf为基材、4,4'-ODA为PPTA单体的改性剂,引入GO作为亲水改性材料,在低温溶液缩聚过程中,探究各组分占比对膜表面形貌、结构和强度等的影响,建立合成长链PPTA分子并能缠绕PSf形成稳定铸膜液及其改性基膜的方法;通过界面聚合法获得具有致密功能层的改性芳香族聚酰胺复合纳滤膜(m-PPTA/PSf-GO),研究其亲水性和分离性能,以期对纳滤膜改性进而促进纳滤技术应用提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 试验试剂

试验试剂主要包括聚砜(PSf)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、无水硫酸镁(MgSO_4)、无水氯化锂(LiCl)、正己烷(C_6H_{14})、无水氯化钠(NaCl)、无水吡啶(PIP)、1,3,5-苯三甲酰氯

(TMC)、吡啶(Py)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、对苯二胺(PPD)、对苯二甲酰氯(TPC)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、聚乙二醇(PEG)。

1.2 m-PPTA/PSf-GO 研制

1.2.1 共混铸膜液制备

采用低温缩聚法原位合成 m-PPTA、PSf 和 GO 的共混铸膜液。在三口烧瓶中,称取适量 GO 于 DMAC 溶液中超声分散 3 h,充入 N_2 10 min,少量多次加入 PSf 和 LiCl(1.6%),于 60 °C 搅拌溶解。在室温下加入一定量 PPD、4,4'-ODA、Py 搅拌溶解后,将体系温度降至 -10~0 °C。将 PPD 与 TPC 物质的量比为 1:1.007 的 TPC 溶于适量 DMAC 中,分 3 次加入体系,高速搅拌约 1 h 后将溶液温度升至 65 °C。加入适量 PVP 粉末持续搅拌 3 h 后,得到铸膜液。整个过程在 N_2 保护下进行。

在铸膜液中不添加 GO 的前提下,对 m-PPTA 进行单质分离。取适量 m-PPTA 和 PSf 共混铸膜液,加入大量 DMAC 溶液,充分稀释后 m-PPTA 脱离与 PSf 的相互缠绕状态而逐渐析出,搅拌后抽滤,再将滤饼用 DMAC 溶解后抽滤,如此 3 次后得到 m-PPTA 单质,将其在 120 °C 干燥后,待测备用。

1.2.2 复合纳滤膜制备

将上述研制的铸膜液置于 50 °C 真空干燥箱中脱泡 12 h,制备改性基膜。首先将玻璃板置于自动刮膜机上,调整刮膜棒与玻璃板间距为 0.2 mm,用刮膜棒将适量铸膜液在玻璃板上刮制成改性基膜,之后立即浸入常温的凝固液中,5 min 后改性基膜固化成型。将其取出并置于纯水中浸泡,洗去多余的溶剂,后置于去离子水中浸泡,每隔 8 h 换一次水。

通过界面聚合法在改性基膜表面合成超薄的聚酰胺层。首先将自制基膜晾干放入平板支架中,倒入 0.75% 的 PIP 溶液,静置 5 min 后将 PIP 溶液倒出,并用橡胶滚轮去除多余的溶液。再倒入 0.038% 的 TMC 溶液,静置 2 min,以便发生 IP 反应,而后将 TMC 溶液倒出,并用去离子水去除残留的试剂。将制备好的膜在 80 °C 条件下加热 3 min,制得 m-PPTA/PSf-GO,将其保存在去离子水中待用。

1.3 理化性状表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析引入 m-PPTA 和 GO 后 m-PPTA/PSf-GO 的化学结构;采用 X 射线衍射仪(XRD)分析 m-PPTA 的晶体结构及 4,4'-ODA 对 PPTA 结构的影响;以 X 射线光电子能

谱仪(XPS)分析 m-PPTA/PSf-GO 表面的元素;采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察膜的形貌结构;采用水接触角(WCA)测试膜表面亲疏水性;采用 Zeta 电位仪测量膜的表面电性。

1.4 膜性能测试

在 25 °C 下,采用有效膜面积约为 36 cm² 的错流装置,以水通量和盐截留率反映改性纳滤膜的分离性能。试验前,将待测膜在纯水预压 0.5 h 后,以 0.35 MPa 操作压力下过滤水的体积随时间的变化来确定水通量,计算如下所示:

$$J_w = \frac{V}{A \times t \times P} \quad (1)$$

式中: J_w 为水通量, L/(m²·h·MPa); V 为透过水的体积, L; A 为膜有效面积, m²; t 为测试时间, h; P 为操作压力, MPa。

配制分别含有 $MgSO_4$ 、 Na_2SO_4 、NaCl 的水样(浓度均为 2 000 mg/L),采用电导率仪测定膜对盐的截留率,按式(2)计算。配制含有不同分子质量(200、400、600、800 u)的 PEG 水样(浓度为 200 mg/L),采用显色剂氯化钡和碘标液通过紫外分光光度计测定截留率,分析 m-PPTA/PSf-GO 的截留分子质量。

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

式中: R 为截留率, %; C_p 为滤液中目标物的浓度, mg/L; C_f 为原水样中目标物的浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 m-PPTA 与 m-PPTA/PSf 理化性状分析

2.1.1 m-PPTA 晶体结构

m-PPTA 单体的形貌特征见图 1。m-PPTA 主要为不规则圆形和棒状结构,其尺寸在 1~4 μm 之间,较小的尺寸有利于通过界面聚合形成聚酰胺层,且有助于水分子的转移。

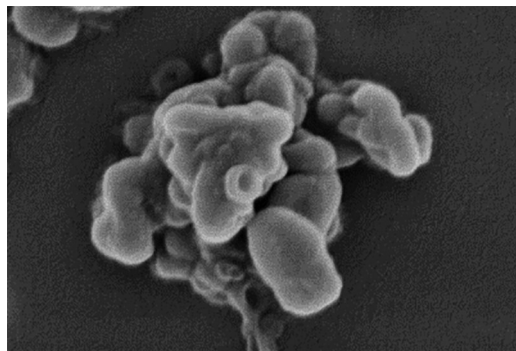


图1 m-PPTA单体的SEM照片

Fig.1 SEM photos of m-PPTA monomer

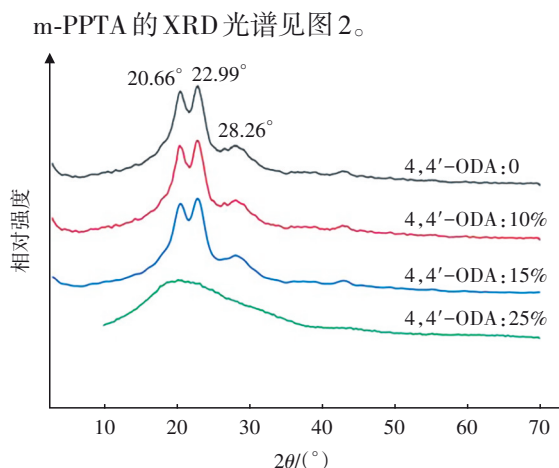


图2 m-PPTA的XRD光谱

Fig.2 XRD spectra of m-PPTA

由图2可知,原PPTA单体的结晶度约为56.8%,加入4,4'-ODA改性剂可以使m-PPTA单体在20.66°、22.99°、28.26°附近的衍射峰变得弥散,峰强降低。这是由于引入了一O—结构,致使m-PPTA分子链柔性增强,晶体的规整性降低,结晶度下降^[18-21]。此外,当4,4'-ODA在m-PPTA单体中物质的量比超过25%时,对降低峰强的效果较为明显。

2.1.2 m-PPTA占比对m-PPTA/PSf的影响

当m-PPTA在m-PPTA与PSf共混颗粒中占比不同、且不添加GO时,考察m-PPTA/PSf基膜表面水接触角的变化。当m-PPTA占比为0、2%、4%、6%、8%时,接触角分别约为81.8°、74.8°、71.3°、70.3°、69.1°,即随着m-PPTA在共混铸膜液中占比的增加,水接触角明显降低,表明膜表面亲水性增强,且亲水性在m-PPTA占比为6%~8%时趋于稳定。

分别采用含MgSO₄和NaCl的水样对m-PPTA占比不同的m-PPTA/PSf基膜进行水通量和截留性能测试,结果见图3。

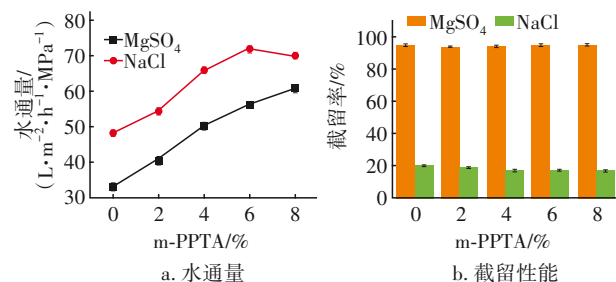


图3 m-PPTA占比对m-PPTA/PSf基膜水通量和盐截留性能的影响

Fig.3 Effect of m-PPTA proportion on water flux and salt rejection performance of m-PPTA/PSf basement membrane

当m-PPTA占比从0增加到8%时,基膜对含MgSO₄水样的水通量由32 L/(m²·h·MPa)提升到56 L/(m²·h·MPa),且对MgSO₄仍有较好的截留效果;同时膜对含NaCl水样的水通量在m-PPTA占比为6%时,达到最大值74.1 L/(m²·h·MPa),而随着m-PPTA占比的增加,其对NaCl的截留率缓慢下降。水通量的提高是由于PPTA为亲水性材料,改性单体4,4'-ODA的加入也使得m-PPTA分子更易分散于水溶液中,加快了水分子的转移速度;而当m-PPTA占比持续增加时,铸膜液黏度增大,致使m-PPTA的缩聚反应无法继续进行^[26]。因此,选取m-PPTA在共混颗粒中占比为6%的配方来进一步提高膜的分离性能。

2.2 m-PPTA/PSf-GO制备方法优化

2.2.1 表面元素及官能团分析

m-PPTA/PSf-GO表面的FTIR光谱见图4。可知,在826 cm⁻¹处出现的苯环对位取代吸收峰,1241和1581 cm⁻¹处出现的酰胺Ⅲ带和Ⅱ带吸收峰,均为芳香族聚酰胺的特征峰。1300 cm⁻¹处出现的苯醚特征峰是引入改性材料4,4'-ODA产生的C—O—C伸缩振动峰;1015、1489 cm⁻¹处的吸收峰为聚砜分子中醚键和芳砜(—SO₂—)的拉伸振动峰;3083~3052 cm⁻¹处出现了苯环上C—H的伸缩振动峰。3093和1330 cm⁻¹的吸收峰是由O—H的伸缩振动和变形振动引起的,C=O的伸缩振动在1760 cm⁻¹处,1144 cm⁻¹的吸收峰为C=O环氧基团的伸缩振动峰,均为GO的特征峰^[2,17,24-26]。

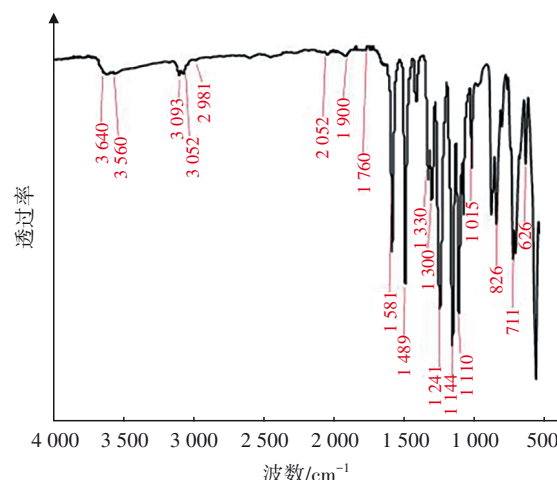


图4 m-PPTA/PSf-GO表面的FTIR光谱

Fig.4 FTIR spectra of m-PPTA/PSf-GO surface

由 m-PPTA/PSf-GO 表面的 XPS 光谱可知,膜主要吸收峰位于 292.7、406.7 和 538.7 eV 处,分别对应碳(C 1s)、氮(N 1s)和氧(O 1s),表明 m-PPTA 和 GO 共混于膜基材后,在膜中均匀分布。且 FTIR 可透过聚酰胺功能层检测出膜表面的 m-PPTA 和 GO,证实了 m-PPTA 分子的合成及 GO 的共混。

2.2.2 形貌与结构分析

图 5 为 m-PPTA/PSf-GO 的表面和截面 SEM 照

片。原复合纳滤膜表面相对光滑,而在引入 m-PPTA 共混后,许多球形、棒状颗粒密集地分布在膜中,且在界面聚合过程中,m-PPTA 有利于膜表面聚酰胺层的覆盖,使得膜表面出现明显突起^[27]。SEM 截面照片中 m-PPTA/PSf-GO 的内部由海绵状空隙组成,并且随着 GO 占比的增加,空间疏散性加强,这种多孔结构使得其对水的传递阻力大大降低。

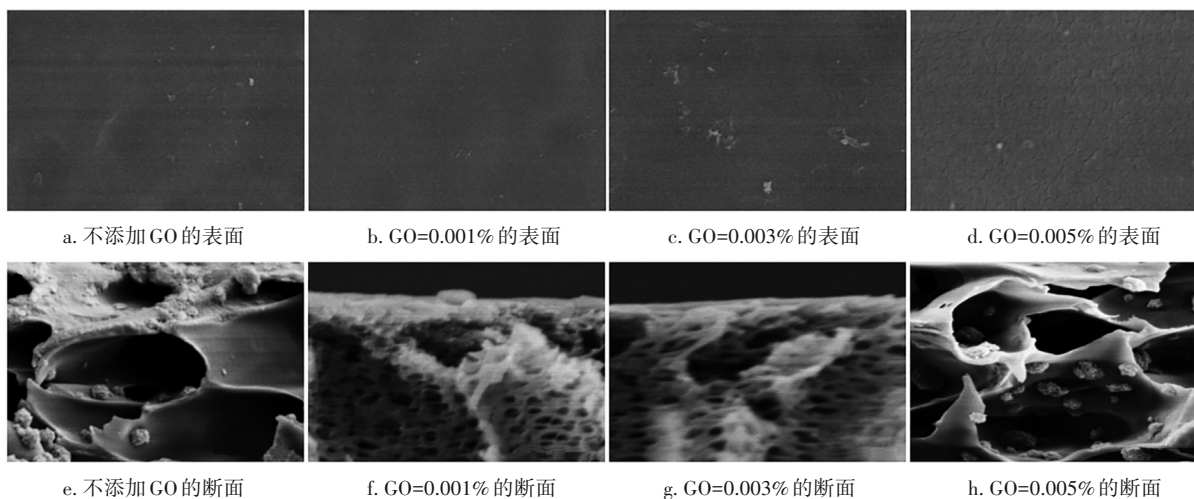


图5 m-PPTA/PSf-GO 的 SEM 照片

Fig.5 SEM photos of m-PPTA/PSf-GO

以 AFM 反映 GO 占比对 m-PPTA/PSf-GO 表面粗糙度的影响,结果见图6。可知,当添加 GO 后,由于聚酰胺层对共混的纳米材料存在较高的敏感性,使得膜表面更为粗糙。而当 GO 占比达到 0.003% 时,由于 GO 对 PIP 与 TMC 之间交联作用的影响,使膜表面粗糙度下降,水通量降低。

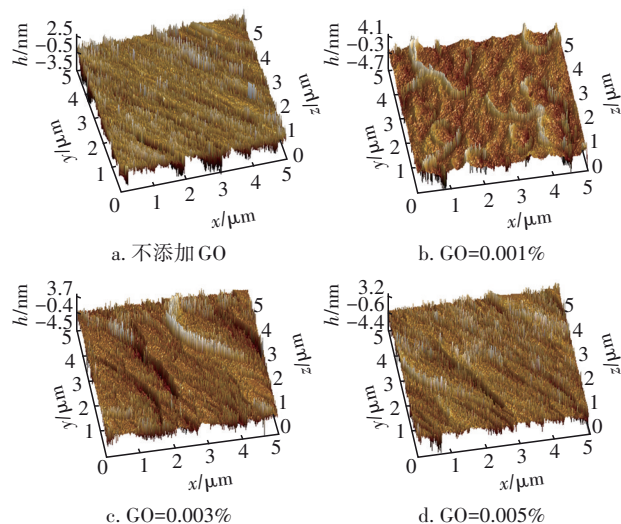


图6 m-PPTA/PSf-GO 的表面粗糙度

Fig.6 Surface roughness of m-PPTA/PSf-GO

GO 占比对改性 GO 芳香族聚酰胺基膜和界面聚合后复合膜的水接触角存在影响。随着 GO 占比的增加,改性基膜和复合膜表面的水接触角均降低,膜亲水性增强(GO 为 0.006%、0.003%、0.005%、0.008% 时,两种膜的接触角分别为 60.7°、56.1°、53.8°、53.3° 和 54.0°、53.7°、43.3°、38.8°)。这是由于将 GO 共混在膜中可以使膜的亲水基团以及表面粗糙度增加,使其显示出更优异的亲水性,便于水分子的渗透和扩散。

2.2.3 GO 对 Zeta 电位与截留分子质量的影响

图 7 为 GO 占比对 m-PPTA/PSf-GO 表面 Zeta 电位的影响。可知,当 pH>4.4 时,所有膜均带负电,且随着 GO 占比增加,更多的亲水基团出现在 m-PPTA/PSf-GO 表面上,使其 Zeta 电位降低,膜表面负电性得以加强,对二价甚至高价态离子的截留能力增强。

图 8 为不同 GO 占比时 m-PPTA/PSf-GO 对不同分子质量 PEG 的截留情况。可知,随着 GO 占比的增加,m-PPTA/PSf-GO 的截留分子质量从 364 u 逐渐增加到 396 u。这主要是由于 GO 的添加使膜内

部结构疏散性增强,且羧基对界面聚合反应起到一定的延缓作用^[4],致使聚酰胺层密集不彻底,膜孔径缓慢增加。

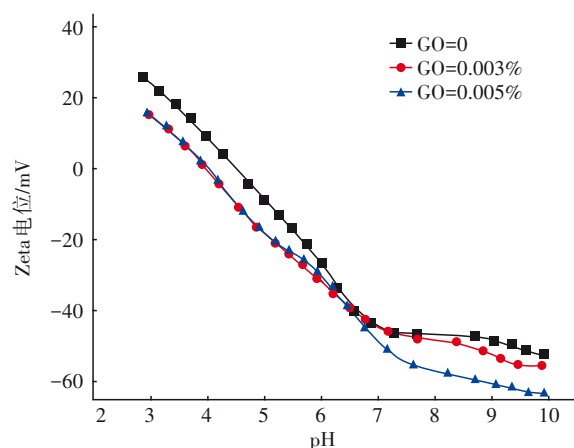


图7 GO占比对m-PPTA/PSf-GO表面Zeta电位的影响

Fig.7 Effect of GO proportion on Zeta potential of m-PPTA/PSf-GO

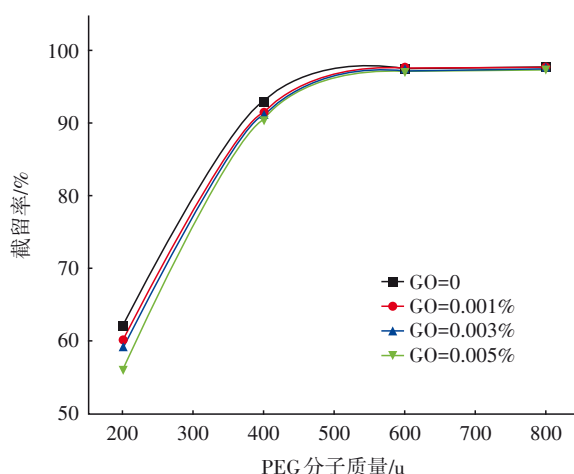


图8 GO占比对m-PPTA/PSf-GO截留分子质量的影响

Fig.8 Effect of GO proportion on molecular weight cut-off of m-PPTA/PSf-GO

2.2.4 GO对m-PPTA/PSf-GO分离性能的影响

由水通量和盐截留率两个方面研究GO共混对m-PPTA/PSf-GO分离性能的影响,结果见图9。可知,在添加GO后,m-PPTA/PSf-GO处理含 MgSO_4 水样的水通量由 $53 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 增加到 $78 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$;进一步增加GO用量,水通量下降,但仍高于未添加GO的m-PPTA/PSf。膜水通量的提高主要是由于GO中含有较多的亲水基团以及其复杂的空间结构可在膜中产生许多微孔;而更高占比的GO在增强膜亲水性的同时,减少了水渗透的可用面积,导致膜孔堵塞,水通量下降。

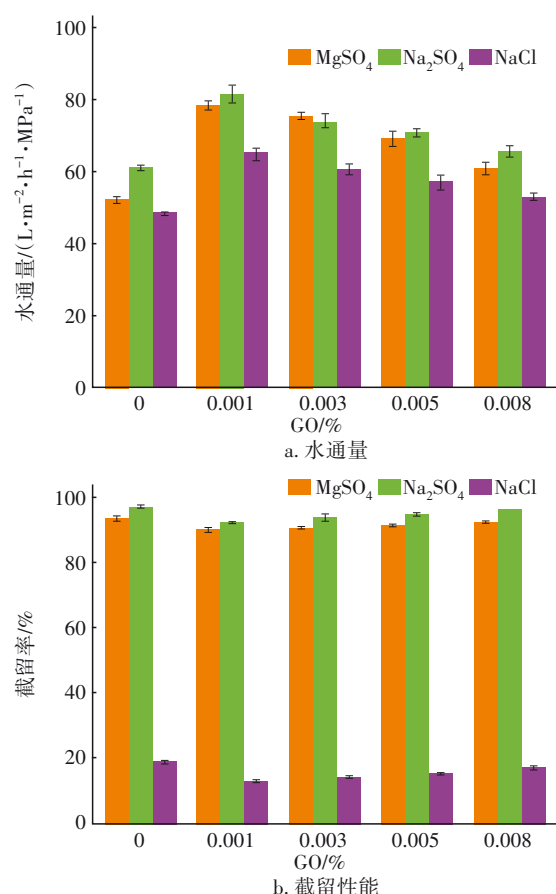


图9 GO占比对m-PPTA/PSf-GO水通量和截留性能的影响

Fig.9 Effect of GO proportion on water flux and rejection performance of m-PPTA/PSf-GO

由图9还可知,当GO占比为0.005%时,m-PPTA/PSf-GO对分别含 MgSO_4 和 Na_2SO_4 水样的水通量和截留率最佳,依次为 68.7 、 $71.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 和 91.3% 、 94.8% 。在低GO占比下,GO的添加使得膜中产生许多微孔结构,减缓了聚酰胺层的交联,使得m-PPTA/PSf-GO的空间位阻效应减弱,从而降低了对盐的截留率。而随着GO占比的增加,膜表面Zeta电位下降,负电荷增加,溶质与膜表面之间的静电排斥作用增强,且由于水渗透面积减少,膜孔堵塞,导致其对盐的截留率上升。

3 结论

① 共混改性方法简便,m-PPTA和GO的引入可以有效提高复合纳滤膜的分离性能。

② m-PPTA可以提高铸膜液的稳定性,m-PPTA在铸膜液中分散均匀,从而使膜表面界面聚合的聚酰胺层与膜交联得更为紧密,且膜内部空间疏散性增强,致使水分子快速转移,膜的水通量

提高。

③ 适量引入GO可以增大m-PPTA/PSf-GO截盐过程中的水通量,由于静电排斥和空间位阻效应,当进一步增加GO占比时,膜的水通量下降,而对盐的截留率上升。当GO占比为0.005%时,m-PPTA/PSf-GO对分别含MgSO₄、Na₂SO₄水样的水通量和截留率最佳,依次为68.7、71.0 L/(m²·h·MPa)和91.3%、94.8%。

参考文献:

- [1] FAN K, LIU Y, WANG X, *et al.* Comparison of polyamide, polyesteramide and polyester nanofiltration membranes: properties and separation performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121579.
- [2] SHI W, LI T, LI H, *et al.* An attempt to enhance water flux of hollow fiber polyamide composite nanofiltration membrane by the incorporation of hydrophilic and compatible PPTA/PSF microparticles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119821.
- [3] MICHAEL-KORDATOU I, MICHAEL C, DUAN X, *et al.* Dissolved effluent organic matter: characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications [J]. *Water Research*, 2015, 77: 213-248.
- [4] YANG W, XU H, CHEN W, *et al.* A polyamide membrane with tubular crumples incorporating carboxylated single-walled carbon nanotubes for high water flux[J]. *Desalination*, 2020, 479: 114330.
- [5] ZHOU X, WANG Z, EPSZTEIN R, *et al.* Intrapore energy barriers govern ion transport and selectivity of desalination membranes[J]. *Science Advances*, 2020, 6 (48): eabd9045.
- [6] ROH I, GREENBERG A, KHARE V. Synthesis and characterization of interfacially polymerized polyamide thin films[J]. *Desalination*, 2006, 191(1/3): 279-290.
- [7] 田家宇, 常海霖, 高珊珊, 等. 基于界面聚合技术的复合纳滤膜研究进展[J]. *净水技术*, 2020, 39(10): 86-93, 180.
TIAN Jiayu, CHANG Hailin, GAO Shanshan, *et al.* Research progress of composite nanofiltration (NF) membrane based on interfacial poly-merization technology [J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(10): 86-93, 180 (in Chinese).
- [8] KANG J, CHOI Y, KIM J, *et al.* Functionalized nanoporous graphene membrane with ultrafast and stable nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 618: 118635.
- [9] PURUSHOTHAMAN M, ARVIND V, SAIKIA K, *et al.* Fabrication of highly permeable and anti-fouling performance of Poly (ether ether sulfone) nanofiltration membranes modified with zinc oxide nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131616.
- [10] LU Y, QIN Z, WANG N, *et al.* TiO₂-incorporated polyelectrolyte composite membrane with transformable hydrophilicity/hydrophobicity for nanofiltration separation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(10): 2533-2541.
- [11] LIU H, ZHANG M, ZHAO H, *et al.* Enhanced dispersibility of metal-organic frameworks (MOFs) in the organic phase via surface modification for TFN nanofiltration membrane preparation [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(7): 4045-4057.
- [12] KAMINSKA G, BODZIEWICZ J, CALVO J, *et al.* Fabrication and characterization of polyethersulfone nanocomposite membranes for the removal of endocrine disrupting micropollutants from wastewater. Mechanisms and performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 66-79.
- [13] 王涛, 王进, 李祥, 等. 新型间位芳纶基聚哌嗪酰胺复合纳滤膜的制备及性能研究[J]. *水处理技术*, 2017, 43(8): 27-31, 39.
WANG Tao, WANG Jin, LI Xiang, *et al.* Study on preparation and characterization of polypiperazine-amide composite nanofiltration membrane with PMIA substrate [J]. *Water Treatment Technology*, 2017, 43(8): 27-31, 39 (in Chinese).
- [14] YANG S, JIANG Q, ZHANG K. Few-layers 2D O-MoS₂ TFN nanofiltration membranes for future desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 604: 118052.
- [15] 赵颖会, 顾迎春, 胡斐, 等. 芳香族聚酰胺纳米纤维复合材料研究进展[J]. *纺织学报*, 2020, 41(1): 184-189.
ZHAO Yinghui, GU Yingchun, HU Fei, *et al.* Progress review on research of aromatic polyamide nanofiber composites [J]. *Journal of Textile Industry*, 2020, 41(1): 184-189 (in Chinese).
- [16] 赖星, 王纯, 肖长发, 等. 芳香族聚酰胺分离膜制备方法及应用进展[J]. *纺织学报*, 2021, 42(10): 172-179.

- LAI Xing, WANG Chun, XIAO Changfa, *et al.* Progress in preparation and application of aromatic polyamide separation membrane [J]. Journal of Textile Industry, 2021, 42(10): 172-179(in Chinese).
- [17] LI H, SHI W, ZHANG H, *et al.* Effects of spinning conditions on structure and properties of aramid-based hollow fiber blend separation membranes [J]. Journal of Industrial Textiles, 2019, 50(8): 233-243.
- [18] TENG C, LI H, LIU J, *et al.* Effect of high molecular weight PPTA on liquid crystalline phase and spinning process of aramid fibers [J]. Polymers, 2020, 12(5): 1206.
- [19] XING F, ZHANG M, WANG Z, *et al.* The introduction of benzimidazole and ether moieties into poly (*p*-phenylene terephthalamide): effects on its microstructure, interactions and properties [J]. RSC Advances, 2019, 9(58): 33664-33673.
- [20] 戴信飞, 曹煜彤, 尤秀兰, 等. 合成方法对共缩聚PPTA比浓对数黏度的影响 [J]. 合成纤维工业, 2005, 28(3): 28-31.
- DAI Xinfeng, CAO Yutong, YOU Xiulan, *et al.* Effect of synthesis process on reduced inherent viscosity of PPTA [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2005, 28(3): 28-31(in Chinese).
- [21] 魏恋瓔, 陈明星, 张威, 等. 芳香聚酰胺材料在膜分离领域应用研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2022, 42(1): 155-169.
- WEI Lianying, CHEN Mingxing, ZHANG Wei, *et al.* The progress of aromatic polyamide materials in the application of membrane separation [J]. Membrane Science and Technology, 2022, 42(1): 155-169 (in Chinese).
- [22] 李双江, 沈伟波, 孔海娟, 等. 低温溶液缩聚PPTA共聚物的直接湿法纺丝研究 [J]. 合成纤维工业, 2014, 37(5): 1-5.
- LI Shuangjiang, SHEN Weibo, KONG Haijuan, *et al.* Direct wet spinning process of PPTA prepared by low-temperature solution polycondensation [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(5): 1-5 (in Chinese).
- [23] JHAVERI J, MURTHY Z. Nanocomposite membranes [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 57(55): 26805-26819.
- [24] MADHAD H, MISHRA N, PATEL S, *et al.* Graphene/graphene nanoplatelets reinforced polyamide nanocomposites: a review [J]. High Performance Polymers, 2021, 33(9): 981-997.
- [25] 杨梅, 赵长伟, 杨彬, 等. 氧化石墨烯改性PMIA膜的制备及性能研究 [J]. 水处理技术, 2017, 43(7): 119-123.
- YANG Mei, ZHAO Changwei, YANG Bin, *et al.* Preparation and properties of graphene oxide modified PMIA membrane [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(7): 119-123(in Chinese).
- [26] 连向阳. 同质增强型全聚酰胺复合膜的制备与性能研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2020.
- LIAN Xiangyang. Preparation and Properties of Homogeneous Enhanced Whole Polyamide Thin Membrane Composite Membranes [D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2020 (in Chinese).
- [27] LIM S, PARK K, TRAN V, *et al.* Size-controlled graphene oxide for highly permeable and fouling-resistant outer-selective hollow fiber thin-film composite membranes for forward osmosis [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 609: 118171.

作者简介: 胡文博(1997-), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事膜材料和膜检测相关研究。

E-mail: hu13327819357@163.com

收稿日期: 2022-11-16

修回日期: 2023-03-17

(编辑: 沈靖怡)