



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114432914 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 06

(21) 申请号 202210364831.1

C02F 1/44 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.08

B01D 67/00 (2006.01)

(71) 申请人 生态环境部华南环境科学研究所
地址 510530 广东省广州市黄埔区瑞和路
18号

B01D 61/36 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

C02F 1/04 (2006.01)

(72) 发明人 于云江 李良忠 刘畅 马瑞雪
阳宸煜 史国峰 张蕾 卢伦

(74) 专利代理机构 广州高炬知识产权代理有限公司 44376

专利代理师 孙明科

(51) Int. Cl.

B01D 71/76 (2006.01)

B01D 71/26 (2006.01)

B01D 71/42 (2006.01)

B01D 71/44 (2006.01)

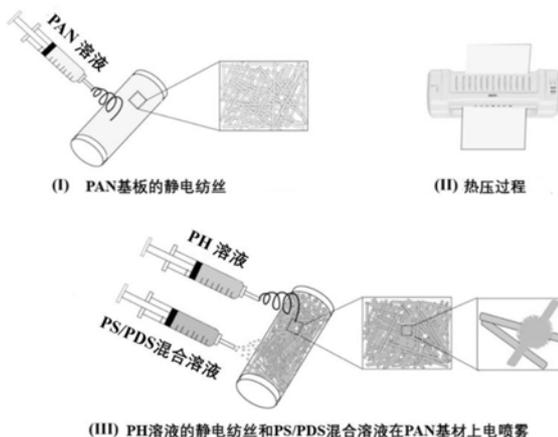
权利要求书3页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

一种用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜及其制备方法,该纳米纤维Janus膜包括相互层叠连接的亲水性纳米纤维层、疏水性纳米纤维层、多个电喷涂PS/PDMS混合溶液形成的喷雾珠粒;亲水性纳米纤维层与疏水性纳米纤维层经热压,使各纤维层中的纳米纤维与喷雾珠粒局部接触、相互连接,成为内部及表面均具有大量气穴的一体化的纳米纤维Janus膜;疏水性纳米纤维及该层中各纳米纤维之间的喷雾珠粒、纳米纤维上的工程珠串结构,共同形成薄疏水层,以及朝向所述纳米纤维Janus膜外侧表面的多级表面粗糙度。本发明重点制备形成特定的多层3D网络弹性孔隙结构的Janus膜材料,其综合性能高。



1. 一种用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,其特征在于,其包括相互层叠连接的亲水性纳米纤维层、疏水性纳米纤维层、多个电喷涂PS/PDMS混合溶液形成的喷雾珠粒;

亲水性纳米纤维层为电纺PAN纳米纤维层,该层的下表面即纳米纤维Janus膜的内侧表面,为具有超亲水性和高度多孔结构的超亲水表面,该层的上表面通过喷雾珠粒与疏水性纳米纤维层连接;

所述的疏水性纳米纤维层为电纺PH纳米纤维层,其下表面与亲水性纳米纤维层连接;

所述的喷雾珠粒,为表面带有大量纳米级介孔的空心球状结构;所述电喷涂PS/PDMS混合溶液形成的多个喷雾珠粒,在形成珠粒的过程中分别被PH、PAN纳米纤维层中的无定型纳米纤维构成的3D网络锚定,非连续的分布在不同的纳米纤维之间,或者连续的分布同一条纳米纤维上,形成工程珠串结构;

所述的喷雾珠粒及其形成的工程珠串,随机分布在多条无定型PA、PH纳米纤维之间,为多条PA、PH纳米纤维提供弹性支撑、连接,并使各条PA、PH纳米纤维之间及其形成的层间保持间隙,形成各条、各层纳米纤维间的弹性支撑、连接与间隔结构;

所述的亲水性纳米纤维层与疏水性纳米纤维层经热压,使各纤维层中的纳米纤维与喷雾珠粒局部接触、相互连接,成为厚度方向内部及表面均具有大量气穴的一体化的纳米纤维Janus膜;

其中,疏水性纳米纤维及该层中各纳米纤维之间的喷雾珠粒、纳米纤维上的工程珠串结构,共同形成薄疏水层,以及朝向所述纳米纤维Janus膜外侧表面的多级表面粗糙度;

所述的PAN为聚丙烯腈,PS为聚苯乙烯,PDMS为聚二甲基硅氧烷,PH为聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯);

该纳米纤维Janus膜,在盐水膜蒸馏MD处理过程中,其厚度方向的内外部存在的大量气穴为传质提供更大的水-气界面面积,使该纳米纤维Janus膜在液膜界面下方捕获更多的空气,使空气的传热能力低于聚合物骨架,有效地减少热损失和温度极化,增强驱动力,提高纳米纤维Janus膜的水通量。

2. 根据权利要求1所述用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,其特征在于,

所述朝向所述纳米纤维Janus膜外侧表面的多级表面粗糙度,为薄疏水层外侧表面的多级表面粗糙度,其是由所述薄疏水层的PH纳米纤维与喷雾珠粒及工程珠串结构,共同构建出的多级层叠的表面粗糙度:其中PH纳米纤维及其缝隙形成一级表面粗糙度,工程串珠结构在该一级表面粗糙度的基础上形成二级表面粗糙度,喷雾珠粒及其表面众多的纳米孔结构,在该二级表面粗糙度的基础上形成局部覆盖在疏水性层表面、并向外侧表面方向凸起的三级表面粗糙度,在纳米纤维Janus膜的外侧表面具有多级层叠表面粗糙度和超疏水性。

3. 根据权利要求1或2所述用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,其特征在于,所述纳米纤维Janus膜的孔隙率 $\geq 77.6\%$;所述薄疏水层外侧表面的多级表面粗糙度 $R_a \geq 800$ nm,水接触角(WCA)值 $\geq 148^\circ$ 。

4. 根据权利要求1所述用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,其特征在于,其在直接接触式膜蒸馏DCMD过程中,该纳米纤维Janus膜外侧表面所具有的多级层叠表面粗糙度和超疏水性,以及内部由无定型纳米纤维、喷雾珠粒及工程珠串结构相互稳定连接的形成多层弹性3D网络孔隙结构,使该纳米纤维Janus膜具有优异的热稳定性、较强的防污能力、

耐碱性及耐用性。

5. 一种权利要求1-4任意一项所述用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜的制备方法,其特征在于,其包括如下步骤:

S1:制备亲水性纳米纤维层:在铝箔表面粘连静电纺丝PAN溶液,得到众多无定型 PAN 纳米纤维,该PAN纳米纤维的平均直径为 266 nm ,层叠后得到亲水性纳米纤维层,该亲水性纤维层的表面具有超亲水性和高度多孔结构;

S2:制备喷雾珠粒及工程珠串:

向亲水性纳米纤维层的上表面电喷涂PS/PDMS混合溶液,在亲水性纳米纤维层的上表面上形成多个空心球状的PS/PDMS喷雾珠粒及工程珠串;

S3:制备薄疏水层:在亲水性纳米纤维层上表面上,进行静电纺丝PH溶液,制备得到单层电纺PH纳米纤维;伴随着静电纺丝PH溶液的进行,同步对该单层电纺PH纳米纤维进行电喷涂 PS/PDMS 混合溶液,在该单层电纺PH纳米纤维上形成多个PS/PDMS喷雾珠粒及工程珠串;多次重复静电纺丝PH溶液和同步电喷涂 PS/PDMS 混合溶液,形成具备多层结构、外表面上具有多级粗糙度的薄疏水层,其中随机分布的喷雾珠粒对各电纺PH纳米纤维之间及各层PH纳米纤维之间,进行弹性支撑、连接和间隔;

S4:整体热压:将亲水性纳米纤维层、喷雾珠粒及工程珠串、薄疏水层进行整体热压,使各纤维层中及层间的纳米纤维与喷雾珠粒,局部相互接触、熔融,稳定连接,成为一体化的纳米纤维Janus膜。

6. 根据权利要求5所述纳米纤维Janus膜的制备方法,其特征在于,所述的步骤S1,具体包括如下步骤:

S11:制备静电纺丝液:将聚丙烯腈PAN粉末溶解在二甲基甲酰胺中,得到10 wt%的聚丙烯腈PAN溶液;

S22:在铝箔表面粘连静电纺丝,得到的众多PAN纳米纤维,形成单层聚丙烯腈PAN纤维薄膜,即为PAN电纺的亲水性纳米纤维层。

7. 根据权利要求5所述纳米纤维Janus膜的方法,其特征在于,所述的步骤S2,具体包括如下步骤:

S21:制备PDMS溶液:将二甲基硅氧烷预聚物首先在超声处理下分散到四氢呋喃中 30 分钟,然后在超声处理下,将二甲基甲酰胺添加到上述混合物中;将固化剂滴加到上述均质溶液中后,在65°C下以600 rpm/min磁力连续搅拌4 h;

S22:制备PS溶液:在搅拌下将聚苯乙烯聚合物溶解到溶液中,得到PS溶液;

S23:制备电喷涂 PS/PDMS 混合溶液:将上述制备好的PDMS和PS溶液进行超声搅拌处理,得到PS/PDMS 混合溶液;

S24:制备喷雾珠粒及工程珠串:按照设定的工艺参数,向PAN电纺亲水性纳米纤维层的上表面电喷涂 PS/PDMS 混合溶液,电喷涂的PS/PDMS产生的喷雾珠粒,随机在亲水性纳米纤维层的纳米纤维上或者纳米纤维之间形成多个PS/PDMS喷雾珠粒或工程珠串;通过调节步骤S23中PS/PDMS 混合溶液的配比及浓度,对步骤24的喷雾珠粒及工程珠串的形态及尺度进行调节。

8. 根据权利要求5所述纳米纤维Janus膜的方法,其特征在于,所述的步骤S3,具体包括如下步骤:

S31:制备电纺PH溶液:在50°C下将PH粉末溶解在混合溶剂中,制备得到PH溶液;

制备PDMS溶液:将二甲基硅氧烷预聚物首先在超声处理下分散到四氢呋喃中 30分钟得到混合物,然后在超声处理下,将二甲基甲酰胺添加到所述混合物中,得到均质溶液;将固化剂滴加到所述均质溶液中后,在65°C下以600 rpm/min磁力连续搅拌4 h,得到PDMS溶液;

制备PS溶液:在搅拌下将聚苯乙烯聚合物溶解到溶液中,得到PS溶液;

制备电喷涂 PS/PDMS 混合溶液:将上述制备好的PDMS和PS溶液进行超声搅拌处理,得到PS/PDMS 混合溶液;

S32:制备单层电纺PH纳米纤维层:按照设定的工艺参数,在亲水纳米纤维层的上表面上,进行静电纺丝 PH溶液,得到多条无定型PH纳米纤维,形成单层电纺PH纳米纤维;

S33:同步制备喷雾珠粒及工程珠串:按照设定的工艺参数,在步骤S32进行的同时,向单层PH电纺纳米纤维的上表面上电喷涂 PS/PDMS 混合溶液,电喷涂的PS/PDMS产生的多个珠粒随机在PH电纺纳米纤维上或者各纳米纤维之间,形成多个PS/PDMS喷雾珠粒或者工程珠串,该喷雾珠粒及工程珠串将各纳米纤维之间及各层纳米纤维之后相互弹性连接、支撑和间隔;其中,通过调节PS/PDMS 混合溶液的配比及浓度,对喷雾珠粒及工程珠串的形态及尺度进行调节;

S34:制备薄疏水层:重复步骤S32、S33到设定的次数、且不少于2次,即得到相互层叠的纳米纤维夹杂喷雾珠粒的多层结构和具有多级表面粗糙度的薄疏水层。

9. 根据权利要求8所述纳米纤维Janus膜的制备方法,其特征在于,

所述步骤S31中溶解PH粉末的溶剂比为:二甲基甲酰胺:丙酮= 4:1;PS/PDMS混合溶液中,PS与PDMS浓度均为7 wt%,以得到高孔隙率、多表面粗糙度和连接稳定、结构坚固并富有弹性的纳米纤维Janus膜。

一种用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及膜蒸馏脱盐技术领域,本发明涉及一种用于盐水膜蒸馏处理的新型纳米纤维Janus膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 水资源匮乏以及水污染问题是人类社会可持续发展的重要阻碍之一。因而,开发一种高效、便捷的水处理技术一直是一个热门的研究课题。膜分离技术因其低污染、低能耗等优势被广泛应用于水的净化以及海水淡化等领域中。

[0003] 近年来,三维多孔膜材料(Janus膜)由于两侧具有不对称的性质,展现出优异的水定向运输性能及极大的实际应用价值而备受关注。Janus膜是一种新兴的具有液体单通道性能的分膜,所谓Janus膜是指两侧性质具有悬殊差异的分膜材料,通常这种差异表现在膜两侧的化学浸润性质不同,因此在表面化学势的驱动下,可以使得液体在三维多孔膜材料横截面层间发生各向异性运输。基于在相对两侧具有不对称表面润湿性的 Janus 膜,因其在 DCMD(直接接触式膜蒸馏) 过程中的有前景的应用潜力而引起越来越多的关注。Janus 膜的厚亲水层有利于提供额外的热传导阻力并缩短 DCMD 过程中的蒸汽传输距离,而 Janus 膜上的薄疏水层将起到隔离进料和冷却剂溶液的屏障层的作用,但允许水蒸气透过膜。因此,与传统的疏水膜相比,Janus 膜能够更好地平衡水蒸气通量和传导热的损失,实现更好的 DCMD 性能。在定向渗透过程中疏水面与亲水面均必不可少,协同式的 Janus膜则需要两面同时存在方可发挥功能。但是,由于Janus 膜中的亲水膜层与疏水膜层的界面相容性差,目前的Janus 膜的结构稳定性较差,有效使用时间较短(在诸多报道中其寿命仅有数小时),而且水通量较低,大大限制了其规模化应用。

[0004] 随着界面太阳能蒸汽发电技术的发展,太阳能直接脱盐技术因其成本低、环境友好的优势被认为是一种很有潜力的技术。膜蒸馏(MD)作为一种热驱动的膜工艺被认为是传统脱盐技术(如多级闪蒸)的可行且经济的替代方案,因为它易于操作且可利用低品位热量(例如,废热和太阳能),与反渗透等压力驱动的膜脱盐技术相比,MD 工艺具有更低的能耗和膜污染倾向。然而,由于缺乏具有优异蒸汽渗透性、较高的脱盐率、高热稳定性和良好抗污染能力的高效膜,仍然是MD工艺在海水淡化中广泛实际应用的主要障碍。

[0005] 虽然,Janus膜在许多领域,特别是在海水淡化、饮用水处理和废水处理中表现出很好的应用前景。然而,现有的Janus膜及其制备方法仍然存在一些不足,且对Janus膜的制备方法工艺复杂,工艺参数控制要求高,难以实现工业化。目前现有的janus膜的制备方法主要有两大类:一是将具有两种不同性质的膜结合在一起;二是对已有的膜材料进行修饰。但这两种方法都难以实现界面连接结构稳定、润湿性好以及孔隙度、表面粗糙度可控调节等,因此需要探索并开发出一种新的janus结构及制备janus膜的新方法。在目前可用的Janus 膜制造技术中,静电纺丝被认为是最有前途的方法,因为它具有批量生产适应性、膜的微观结构和性能(例如厚度、孔隙率和疏水性)的精确可控性以及易于掺入其他功能材料的优点。例如,中国发明专利申请CN201910478828.0公开的一种具有自动导湿功能柔性

Janus静电纺丝纤维膜的制备方法,其以甲基丙烯酸甲酯MMA、甲基丙烯酸缩水甘油酯GMA和丙烯酸丁酯BA为单体,通过溶液聚合方法得到具有化学反应活性和柔性高分子链的PGMA-co-PMMA-co-PBA无规聚合物基体,然后通过静电纺丝技术得到纤维膜;最后通过化学修饰手段对其两表面分别进行疏水和亲水化功能修饰,得到具有自动导湿功能的柔性Janus静电纺丝纤维膜。但是,采用该方法制备的过程复杂,需要使用的化学改性,该材料表面浸润性较低,使用范围有限。

发明内容

[0006] 针对现有技术的上述不足,本发明的目的在于提供一种用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜、制备方法及应用,通过引入PDMS改性,同步进行混合静电纺丝和喷涂形成表面及内部由无定型纳米纤维、喷雾珠粒及工程珠串结构,相互稳定连接的多层弹性3D网络孔隙结构,在薄疏水层上构建出独特的多级粗糙度,增强膜材料的整体稳定性、表面疏水性,得到更好的耐用性和抗污染能力;充分利用该纳米纤维Janus膜的3D网络结构和内外部孔隙、多级粗糙度表面等优势,以提高材料的耐用性、耐碱性、抗污染能力,并提高水通量和脱盐效率。

[0007] 本发明提供的纳米纤维Janus膜制备方法,重点是克服现有制备技术工艺复杂、使用的材料和设备较多,不易于产业化,而且制备的材料不能形成特定的多层3D网络弹性结构,导致材料耐用性能不高、应用受到限制等问题。

[0008] 为实现前述目的,本发明采用的技术方案为:

一种用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,其特征在于,其包括相互层叠连接的亲水性纳米纤维层、疏水性纳米纤维层、多个电喷涂PS/PDMS混合溶液形成的喷雾珠粒;

亲水性纳米纤维层为电纺PAN纳米纤维层,该层的下表面即纳米纤维Janus膜的内侧表面,为具有超亲水性和高度多孔结构的超亲水表面,该层的上表面通过喷雾珠粒与疏水性纳米纤维层连接;

所述的疏水性纳米纤维层为电纺PH纳米纤维层,其下表面与亲水性纳米纤维层连接;

所述的喷雾珠粒,为表面带有大量纳米级介孔的空心球状结构;所述电喷涂PS/PDMS混合溶液形成的多个喷雾珠粒,在形成珠粒的过程中分别被PH、PAN纳米纤维层中的无定型纳米纤维构成的3D网络锚定,非连续的分布在不同的纳米纤维之间,或者连续的分布同一条纳米纤维上,形成工程珠串结构;

所述的喷雾珠粒及其形成的工程珠串,随机分布在多条无定型PA、PH纳米纤维之间,为多条PA、PH纳米纤维提供弹性支撑、连接,并使各条PA、PH纳米纤维之间及其形成的层间保持间隙,形成各条、各层纳米纤维间的弹性支撑、连接与间隔结构;

所述的亲水性纳米纤维层与疏水性纳米纤维层经热压,使各纤维层中的纳米纤维与喷雾珠粒局部接触、相互连接,成为厚度方向内部及表面均具有大量气穴的一体化的纳米纤维Janus膜;

其中,疏水性纳米纤维及该层中各纳米纤维之间的喷雾珠粒、纳米纤维上的工程珠串结构,共同形成薄疏水层,以及朝向所述纳米纤维Janus膜外侧表面的多级表面粗糙度;

所述的PAN为聚丙烯腈,PS为聚苯乙烯,PDMS为聚二甲基硅氧烷,PH为聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯);

该纳米纤维Janus膜,在盐水膜蒸馏MD处理过程中,其厚度方向的内外部分存在的大量气穴为传质提供更大的水-气界面面积,使该纳米纤维Janus膜在液膜界面下方捕获更多的空气,使空气的传热能力低于聚合物骨架,有效地减少热损失和温度极化,增强驱动力,提高纳米纤维Janus膜的水通量。

[0009] 所述朝向所述纳米纤维Janus膜外侧表面的多级表面粗糙度,为薄疏水层外侧表面的多级表面粗糙度,其是由所述薄疏水层的PH纳米纤维与喷雾珠粒及工程珠串结构,共同构建出的多级层叠的表面粗糙度:其中PH纳米纤维及其缝隙形成一级表面粗糙度,工程串珠结构在该一级表面粗糙度的基础上形成二级表面粗糙度,喷雾珠粒及其表面众多的纳米孔结构,在该二级表面粗糙度的基础上形成局部覆盖在疏水性层表面、并向外侧表面方向凸起的三级表面粗糙度,在纳米纤维Janus膜的外侧表面具有多级层叠表面粗糙度和超疏水性。

[0010] 所述纳米纤维Janus膜的孔隙率 $\geq 77.6\%$;所述薄疏水层外侧表面的多级表面粗糙度 $R_a \geq 800 \text{ nm}$,水接触角(WCA)值 $\geq 148^\circ$ 。

[0011] 一种用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜的制备方法,其特征在于,其包括如下步骤:

S1:制备亲水性纳米纤维层:在铝箔表面粘连静电纺丝PAN溶液,得到众多无定型PAN纳米纤维,该PAN纳米纤维的平均直径为 266 nm ,层叠后得到亲水性纳米纤维层,该亲水性纤维层的表面具有超亲水性和高度多孔结构;

S2:制备喷雾珠粒及工程珠串:

向亲水性纳米纤维层的上表面电喷涂PS/PDMS混合溶液,在亲水性纳米纤维层的上表面上形成多个空心球状的PS/PDMS喷雾珠粒及工程珠串;

S3:制备薄疏水层:在亲水性纳米纤维层上表面上,进行静电纺丝PH溶液,制备得到单层电纺PH纳米纤维;伴随着静电纺丝PH溶液的进行,同步对该单层电纺PH纳米纤维进行电喷涂PS/PDMS混合溶液,在该单层电纺PH纳米纤维上形成多个PS/PDMS喷雾珠粒及工程珠串;多次重复静电纺丝PH溶液和同步电喷涂PS/PDMS混合溶液,形成具备多层结构、外表面上具有多级粗糙度的薄疏水层,其中随机分布的喷雾珠粒对各电纺PH纳米纤维之间及各层PH纳米纤维之间,进行弹性支撑、连接和间隔;

S4:整体热压:将亲水性纳米纤维层、喷雾珠粒及工程珠串、薄疏水层进行整体热压,使各纤维层中及层间的纳米纤维与喷雾珠粒,局部相互接触、熔融,稳定连接,成为一体化的纳米纤维Janus膜。

[0012] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

1. 本发明提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,通过引入PDMS改性,同步进行混合静电纺丝和喷涂形成表面及内部由无定型纳米纤维、喷雾珠粒及工程珠串结构,相互稳定连接的多层弹性3D网络孔隙结构,在薄疏水层上构建出独特的多级粗糙度,在盐水MD等过程中,增强膜材料的整体稳定性、表面疏水性,得到更好的耐用性和抗污染能力,并提高水通量和脱盐效率,是一种高产量、高稳定性以及多功能化的Janus膜材料。

[0013] 本发明提供的纳米纤维Janus膜与现有技术的其他膜材料相比,该使用PDMS改性

后的Janus膜,在薄疏水层的表面及内部均形成了随机分布的大量表面带有介孔的空心喷雾珠粒及工程珠串结构,使得该薄疏水层的外表面粗糙度增加,薄疏水层的最大平均表面粗糙度(Ra)为812nm,最大接触角(WCA)值为147.2°,远高于其他膜材料。

[0014] 2. 本发明提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,通过同步进行混合静电纺丝和喷涂而形成多层3D纳米纤维网络,广泛分布在各纳米纤维上及各层间的喷雾珠粒(喷雾珠粒)具有空心、弹性结构,其作为各纳米纤维之间及层间的间隔物、支撑物、连接物,潜在地扩大各相邻PH纳米纤维之间的距离,降低疏水层的堆积密度,增加孔隙率(在材料内部及表面上形成大量气穴),增加薄疏水层的弹性和厚度,并提高各纳米纤维及层间的连接强度;纳米纤维Janus膜具备的更高孔隙率、表面粗糙度和坚固连接结构的薄疏水膜,使该膜材料在MD过程中可以在液膜界面下方捕获更多空气,大量气穴的存在不仅可以为传质提供更大的水-气界面面积,而且由于空气的传热能力低于聚合物骨架,因此可以有效地减少热损失和温度极化,使驱动力的增强,可极大的加强Janus膜的水通量,能够达到27.7 L/m²h。

[0015] 3. 本发明提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,通过喷雾珠粒对各纳米纤维及层间的协调作用,提高了材料的总体弹性和连接稳定性,因此大幅提升了该膜材料的循环使用性能,大大延长了材料的使用寿命。经过实际测试,本发明的Janus膜在连续使用20小时后,膜材料没有明显的污垢沉积在膜表面或孔堵塞,该Janus膜WCA值仅减小了4.2°,污染物与膜表面之间的表面斥力增强、并始终保持在较高的水平上,与其他膜材料相比,本发明独特的内外部3D结构,以及薄疏水膜外表面存在向外凸起的PDMS喷雾珠粒(及工程珠串)相结合,可以有效减轻膜有机污染,耐碱性,使材料在较长时间的使用过程中,保持稳定的水通量和脱盐率。

[0016] 4. 本发明提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜的制备方法,重点是采用同步的静电混合纺丝和喷涂,并引入PDMS,使Janus膜由于增强的表面疏水性,和疏水层上独特的多级粗糙度而具有更好的性能稳定性和抗污染能力,以简化采用的材料种类、减少制备工艺步骤,克服了现有制备技术工艺复杂、使用的材料和设备较多,不易于产业化,而且所制备的材料能形成特定的内外部多层3D网络弹性结构,解决了因膜材料综合性能不高而限制产业化应用的问题。本发明采用的静电纺丝同步混合静电喷涂技术,能够有效地在疏水层上构建多级粗糙度。在一级结构(纳米纤维)构建上二级结构(空心的喷雾珠粒及工程珠串),并且在二级结构的基础上再构建出三级结构(大量的纳米孔),通过构建独特的膜内外部的3D网络结构和多级表面粗糙度,以显著提高材料的综合性能。本发明提供的多级表面粗糙度,增大了薄疏水层的表面粗糙度,在MD等过程中,其配合表面间的有效接触面积减小,压强增大,摩擦阻力增大,正常状况下必然会导致膜材料磨损的速度加快。本发明通过对表面引入PDMS改性,同时通过喷雾珠粒形成的多层3D网络弹性结构,提高了材料的耐磨性和弹性,有效降低了膜磨损速度,延长了其有效使用寿命。

[0017] 5、本发明提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜的制备方法,通过在超亲水 PAN(ENs)基材表面同步静电纺丝 PH 和电喷涂 PS 和聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)的混合溶液,制备出一种具有独特3D网络结构、具备良好 DCMD 性能的新型 Janus 膜。本发明通过添加低表面能 PDMS 以降低膜的表面能,在喷雾珠粒上构建三级结构(大量纳米微孔),为膜材料提供更好的防污和抗润湿能力。PDMS的加入可以使Janus膜由于增强的表面

疏水性和疏水层上独特的多级粗糙度而具有更好的性能稳定性和抗污染能力,使其能够满足直接接触膜蒸馏 (DCMD) 工艺的各种综合需求。

[0018] 本发明在制备过程中,通过改变 PS 和 PDMS 的重量比和浓度,可以获得优化的具有串珠结构的薄疏水层的微观结构和综合性能。在使用 PS/PDMS 重量比为 1:1 的电喷雾溶液构建薄疏水层结构时,得到的 Janus 膜在 40℃ 的温差下达到了 24.9 L/m²h 的最高水通量,是掺入纯 PS 颗粒(无PDMS)膜的 1.38 倍。

[0019] 6. 本发明提供的制备方法,通过改变 PS 和 PDMS 的浓度,可优化薄疏水层的3D网络结构和性能,得到了外侧表面可观察到大量纳米级孔隙和更均匀的表面形态的膜。通过实际测试可知,分布由PS/PDMS 喷雾珠粒结构的 Janus 膜,比纯PH膜具有更高的孔隙率,并且采用 PH-7PS/7PDMS喷雾珠粒结构的薄疏水层的 Janus 膜获得了77.6%的最高孔隙率和表面粗糙度的坚固疏水膜,该膜可以在MD过程中可以在液膜界面下方捕获更多空气,可以有效地减少热损失和温度极化。

[0020] 7、本发明提供的纳米纤维Janus膜的应用于盐水MD过程中,可充分利用该纳米纤维Janus膜的3D网络结构和内外部孔隙、多级粗糙度表面等结构和PDMS改性后的性能优势,以提高材料的耐用性、耐碱性、抗污染能力,并提高水通量和脱盐效率,使其能够广泛应用于膜蒸馏MD过程及直接接触膜蒸馏 DCMD过程,并且在长时间的使用过程中,能够保持主要性能的稳定。经过实际测试,其在连续使用20小时后薄疏水层的表面形貌和 WCA 值均保持稳定,薄疏水层的表面形貌基本上没有变化,WCA值仅减小了4.2°,解决了现有同类型膜的有效使用寿命短的问题。

[0021] 8、本发明提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜及其制备方法,该材料体系采用巧妙的工艺构建出独特的微观结构,其采用的“层-层”制备方法便捷高效、工艺参数易于控制,易于产业化制造和应用;其采用的原材料易得,种类少,且该材料对于环境友好、易于制备、成本低廉,使用寿命长,有利于产业化应用。

[0022] 9、经过实际测试发现,采用本发明制备的Janus 膜,在海水淡化的MD、DCMD过程中,综合性能好,表现出优异的耐用性、热稳定性、结构稳定性和较强的防污能力,在高温处理海水方面具有广阔的应用潜力。采用本发明制备的Janus膜,使用3.5 wt% 氯化钠(NaCl)溶液作为进料溶液时,该Janus膜在40℃的温差下实现了 27.7 L/m²h 的水通量和接近 100% 的脱盐效率,水通量是现有技术同类膜的三倍以上。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例用于盐水膜蒸馏处理的 Janus ENs 膜的制备方法的示意图;

图2为本发明实施例通过静电纺丝PH和具有不同PS/PDMS重量比的电喷雾混合溶液制备的薄疏水层的表面形态对比示意图,其中图a1-a3分别对应PH-3PS,图b1-b3分别对应PH-3PS/1.5PDMS,图c1-c3分别对应PH-3PS/3PDMS;图d1-d3分别对应PH-3PS/6PDMS;

图3本发明实施例用于盐水膜蒸馏处理的Janus 膜,在使用不同 PS/PDMS 浓度的电喷雾溶液制备的疏水层的表面形态对比示意图:其中图a1-a3分别对应PH-3PS/3PDMS、图b1-b3分别对应PH-5PS/5PDMS、图c1-c3分别对应PH-7PS/7PDMS,图d1-d3分别对应 PH-9PS/9PDMS;

图4是本发明实施例通过具有不同 PS/PDMS 重量比的电喷雾溶液制备的 Janus

膜的薄疏水层的 WCA 值 (图a) 和 DCMD 性能 (图b) 对比示意图;

图5是本发明实施例制备的纯 PH、PH-3PS 和 PH-3PS/3PDMS 疏水层的 XPS (图a) 和 FTIR (图b) 光谱对比图。

[0024] 图6为本发明实施例通过具有不同 PS/PDMS 浓度的电喷雾溶液制备的具有薄疏水层的 Janus 膜的 DCMD 性能对比示意图;

图7为本发明实施例制备的具有 PH-7PS 和 PH-7PS/7PDMS 疏水层的 Janus 膜在 21 小时的操作持续时间内的标准化通量(图a)和盐截留率(图b)对比图,分别使用去离子水和 3.5 wt% NaCl 溶液作为冷却剂和进料溶液,温差为 40℃。

[0025] 图8为本发明实施例使用含有 100 mg/L HA 的 3.5 wt% NaCl 溶液作为进料溶液,以具有 PH-7PS 和 PH-7PS/7PDMS薄疏水层的 Janus 膜的标准化通量(图a)和馏出物电导率(图b)的对比示意图。

[0026] 图9为本发明实施例DCMD 操作和去离子水冲洗后 PH-7PS (图a1-a3) 和 PH-7PS/7PDMS (图b1-b3) 疏水层的表面形貌和 WCA 值对比图。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图及实施例,对本发明的技术方案进行详细说明。

[0028] 实施例:

本实施例的目的是,制备出多种不同组分、配比的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜。

[0029] 本实施例提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,其包括相互层叠连接的亲水性纳米纤维层、疏水性纳米纤维层、多个电喷涂PS/PDMS混合溶液形成的喷雾珠粒;

亲水性纳米纤维层为电纺PAN纳米纤维层,该层的下表面即纳米纤维Janus膜的内侧表面,为具有超亲水性和高度多孔结构的超亲水表面,该层的上表面通过喷雾珠粒与疏水性纳米纤维层连接;

所述的疏水性纳米纤维层为电纺PH纳米纤维层,其下表面与亲水性纳米纤维层连接;

所述的喷雾珠粒,为表面带有大量纳米级介孔的空心球状结构;所述电喷涂PS/PDMS混合溶液形成的多个喷雾珠粒,在形成珠粒的过程中分别被PH、PAN纳米纤维层中的无定型纳米纤维构成的 3D 网络锚定,非连续的分布在不同的纳米纤维之间,或者连续的分布同一条纳米纤维上,形成工程珠串结构;

所述的喷雾珠粒及其形成的工程珠串,随机分布在多条无定型PA、PH纳米纤维之间,为多条PA、PH纳米纤维提供弹性支撑、连接,并使各条PA、PH纳米纤维之间及其形成的层间保持间隙,形成各条、各层纳米纤维间的弹性支撑、连接与间隔结构;

所述的亲水性纳米纤维层与疏水性纳米纤维层经热压,使各纤维层中的纳米纤维与喷雾珠粒局部接触、相互连接,成为其厚度方向上内部及表面均具有大量气穴的一体化的纳米纤维Janus膜;

其中,疏水性纳米纤维及该层中各纳米纤维之间的喷雾珠粒、纳米纤维上的工程珠串结构,共同形成薄疏水层,以及朝向所述纳米纤维Janus膜外侧表面的多级表面粗糙度;

所述的PAN为聚丙烯腈,PS为聚苯乙烯,PDMS为聚二甲基硅氧烷,PH为聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯);

该用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,在盐水膜蒸馏MD处理过程中,其厚度方向的内外部分存在的大量气穴为传质提供更大的水-气界面面积,使该纳米纤维Janus膜在液膜界面下方捕获更多的空气,使空气的传热能力低于聚合物骨架,有效地减少热损失和温度极化,增强驱动力,提高纳米纤维Janus膜的水通量。

[0030] 所述朝向所述纳米纤维Janus膜外侧表面的多级表面粗糙度,为薄疏水层外侧表面的多级表面粗糙度,其是由所述薄疏水层的PH纳米纤维与喷雾珠粒及工程珠串结构,共同构建出的多级层叠的表面粗糙度:其中PH纳米纤维及其缝隙形成一级表面粗糙度,工程串珠结构在该一级表面粗糙度的基础上形成二级表面粗糙度,喷雾珠粒及其表面众多的纳米孔结构,在该二级表面粗糙度的基础上形成局部覆盖在疏水性层表面、并向外侧表面方向凸起的三级表面粗糙度,在纳米纤维Janus膜的外侧表面具有多级层叠表面粗糙度和超疏水性。

[0031] 本发明提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,其是以一静电纺丝聚丙烯腈 PAN溶液的亲水性纳米纤维层为基材,在该基材的上表面上静电纺丝一层PH溶液形成疏水性纳米纤维层;在该疏水性纳米纤维层的上表面上及纳米纤维缝隙中,设有多个由电喷雾PS/PDMS 混合溶液而形成的、分布在该疏水性纳米纤维层表面及其纳米纤维空隙中、并被该疏水性纳米纤维层的 3D 网络锚定的多个喷雾珠粒;所述喷雾珠粒的珠粒,为具有众多纳米孔的棉球状,分布在疏水性层的纳米纤维上或多个纳米纤维的缝隙中,形成局部覆盖在疏水性层上表面上并向外侧凸起的多个工程珠串结构;所述的亲水性纳米纤维层、疏水性纳米纤维层及喷雾珠粒,经热压使结合面局部熔融、连接为一体化的纳米纤维Janus膜;所述疏水性纳米纤维与工程珠串结构及珠粒,构建出薄疏水层及其多级层叠的表面粗糙度:其中疏水性纳米纤维及其缝隙形成一级表面粗糙度,喷雾珠粒的串珠结构在一级表面粗糙度的基础上形成二级表面粗糙度,喷雾珠粒的珠粒的众多纳米孔结构结构在二级表面粗糙度的基础上形成三级表面粗糙度;该纳米纤维Janus膜的下表面为超亲水性纳米纤维层,上表面为具有多级层叠表面粗糙度和超疏水性的薄疏水层。

[0032] 所述的喷雾珠粒,为外表面具有众多纳米孔的棉球状,其中形成薄疏水层的珠粒分布在疏水性层的纳米纤维上或多个纳米纤维的缝隙中,形成局部覆盖在疏水性层表面、并向外侧凸起的多个工程珠串结构;

所述纳米纤维Janus膜的孔隙率 $\geq 77.6\%$;所述薄疏水层外侧表面的多级表面粗糙度 $R_a \geq 800 \text{ nm}$,水接触角(WCA)值 $\geq 148^\circ$ 。

[0033] 一种前述用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜的制备方法,其包括如下步骤:

S1:制备亲水性纳米纤维层:在铝箔表面粘连静电纺丝PAN溶液,得到众多无定型PAN 纳米纤维,该PAN纳米纤维的平均直径为 266 nm ,层叠后得到亲水性纳米纤维层,该亲水性纤维层的表面具有超亲水性和高度多孔结构;具体包括:

S11:制备静电纺丝液:将聚丙烯腈PAN粉末溶解在二甲基甲酰胺中,得到10 wt%的聚丙烯腈PAN溶液;

S22:在铝箔表面粘连静电纺丝,得到的众多PAN纳米纤维,形成单层聚丙烯腈PAN纤维薄膜,即为PAN电纺的亲水性纳米纤维层。

[0034] S2:制备喷雾珠粒及工程珠串:

向亲水性纳米纤维层的上表面电喷涂PS/PDMS混合溶液,在亲水性纳米纤维层的上表面上形成多个空心球状的PS/PDMS喷雾珠粒及工程珠串,具体包括:

S21:制备PDMS溶液:将二甲基硅氧烷预聚物首先在超声处理下分散到四氢呋喃中30分钟,然后在超声处理下(25℃超声12分钟,继续以25℃,600rpm/min速度搅拌20分钟),将二甲基甲酰胺添加到上述混合物中;将固化剂滴加到上述均质溶液中后,在65℃下以600rpm/min磁力连续搅拌4h;

S22:制备PS溶液:在搅拌下将聚苯乙烯聚合物溶解到溶液中,得到PS溶液;

S23:制备电喷涂 PS/PDMS 混合溶液:将上述制备好的PDMS和PS溶液进行超声搅拌处理(60℃超声30min,继续以25℃,600rpm/min速度搅拌30分钟),得到PS/PDMS 混合溶液;通过调节PS/PDMS 混合溶液的配比及浓度,对喷雾珠粒及工程珠串的形态及尺度进行调节;

S24:制备喷雾珠粒及工程珠串:按照设定的工艺参数,向PAN电纺亲水性纳米纤维层的上表面电喷涂 PS/PDMS 混合溶液,电喷涂的PS/PDMS产生的喷雾珠粒,随机在亲水性纳米纤维层的纳米纤维上或者纳米纤维之间形成多个PS/PDMS喷雾珠粒或工程珠串。

[0035] S3:制备薄疏水层:在亲水性纳米纤维层上表面上,进行静电纺丝PH溶液,制备得到单层电纺PH纳米纤维;伴随着静电纺丝PH溶液的进行,同步对该单层电纺PH纳米纤维进行电喷涂 PS/PDMS 混合溶液,在该单层电纺PH纳米纤维上形成多个PS/PDMS喷雾珠粒及工程珠串;多次重复静电纺丝PH溶液和同步电喷涂 PS/PDMS 混合溶液,形成具备多层结构、外表面上具有多级粗糙度的薄疏水层,其中随机分布的喷雾珠粒对各电纺PH纳米纤维之间及各层PH纳米纤维之间,进行弹性支撑、连接和间隔;

S31:制备电纺PH溶液:在50℃下将PH聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯粉末溶解在80mL混合溶剂(二甲基甲酰胺:丙酮= 4:1)中,制备的得到聚偏二氟乙烯-共六氟丙烯PH溶液;

其中,溶解PH聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯粉末的溶剂比为:二甲基甲酰胺:丙酮=4:1;PS/PDMS混合溶液中,PS与PDMS浓度均为7 wt%,以得到高孔隙率、多表面粗糙度和连接稳定、结构坚固并富有弹性的纳米纤维Janus膜;

制备PDMS溶液:将二甲基硅氧烷预聚物首先在超声处理下分散到四氢呋喃中 30分钟得到混合物,然后在超声处理下(25℃超声12分钟,继续以25℃,600rpm/min速度搅拌20分钟),将二甲基甲酰胺添加到上述混合物中,得到均质溶液;将固化剂滴加到上述均质溶液中后,在65℃下以600 rpm/min磁力连续搅拌4h,得到PDMS溶液;

制备PS溶液:在搅拌下将聚苯乙烯聚合物溶解到溶液中,得到PS溶液;

制备电喷涂 PS/PDMS 混合溶液:将上述制备好的PDMS和PS溶液进行超声搅拌处理(60℃超声30min,继续以25℃,600rpm/min速度搅拌30分钟),得到PS/PDMS 混合溶液;

S32:制备单层电纺PH纳米纤维层:按照设定的工艺参数,在亲水纳米纤维层的上表面上,进行静电纺丝 20 wt% PH溶液,得到多条无定型PH纳米纤维,形成单层电纺PH纳米纤维;

S33:同步制备喷雾珠粒及工程珠串:按照设定的工艺参数,在步骤S32进行的同时,向单层PH电纺纳米纤维的上表面上电喷涂 PS/PDMS 混合溶液,电喷涂的PS/PDMS产生的多个珠粒随机在PH电纺纳米纤维上或者各纳米纤维之间,形成多个PS/PDMS喷雾珠粒或

者工程珠串,该喷雾珠粒及工程珠串将各纳米纤维之间及各层纳米纤维之后相互弹性连接、支撑和间隔;其中,通过调节PS/PDMS 混合溶液的配比及浓度,对喷雾珠粒及工程珠串的形态及尺度进行调节;本实施例中,各喷雾珠粒可以随机非连续的附着或者包覆在单条纳米纤维上,也可以是非连续的附着或者包覆在两条或者多条纳米纤维上,其球体部分主要存在于各纳米纤维之间的孔隙中,为各条纳米纤维提供间隔、支撑和连接;当多个喷雾珠粒随机、连续(非均匀)的附着或者包覆在同一条单条纳米纤维上,或者是连续的附着或者包覆在两条或者多条纳米纤维上,即形成工程珠串;多条工程珠串之间,可以交叉、重叠;

S34:制备薄疏水层:重复步骤S32、S33到设定的次数、不少于2次,本实施例为重复3次,即得到相互层叠的纳米纤维夹杂喷雾珠粒的多层结构(本实施例中为3层结构)和具有多级表面粗糙度的薄疏水层;该设定的次数为大于2次,具体可以根据膜所需的厚度而选择需要重复的次数,重复次数越多,得到的膜的厚度越大。

[0036] S4:整体热压:将亲水性纳米纤维层、喷雾珠粒及工程珠串、薄疏水层进行整体热压,使各纤维层中及层间的纳米纤维与喷雾珠粒,局部相互接触、熔融,稳定连接,成为一体化的纳米纤维Janus膜。

[0037] 本发明实施例中,选择使用不同质量份数和浓度比例的聚苯乙烯/聚(二甲基硅氧烷)(PS/PDMS)电喷雾所制备的薄疏水层微观结构如图2所示,其制备的薄疏水层由多层、大量随机取向的纳米纤维和聚合物珠粒(即喷雾珠粒)组成,它们分别来自 PH 的静电纺丝和 PS 或 PS/PDMS 的电喷涂。从图2和表1可以看出,WCA 测量值为 139° 的纯 PH 纳米纤维垫表现出典型的非织造结构。如图 2a 所示,不规则形状的颗粒是通过单独电喷 PS 形成的,甚至发现一些颗粒部分破碎,主要是由于聚合物溶液浓度低时喷射射流不稳定。相比之下,在电喷雾过程中,添加 PDMS 改性后,可以诱导PS形成更规则的具有较小尺寸的空心珠状颗粒(喷雾珠粒),各颗粒形状完整、外表面光滑、无破碎,而且能够在喷雾珠粒的表面上构建出大量的纳米级微孔。

如图 4a 所示,与电喷雾 PS 颗粒结合的薄疏水层的 WCA 值确定为 140.1° ,可归因于 PH 和 PS 聚合物的固有疏水性。加入PDMS改性后可以增强各层纳米纤维的疏水性,在PS/PDMS重量比为1:1时达到 147.2° 的最大WCA值。然而,随着PDMS比率的进一步增加,观察到 WCA 值的下降。PDMS 的过量积累可能会导致形成表面光滑、但是没有纳米级微孔的珠子。这将不利于在喷雾珠粒的外侧表面形成大量气穴以减少水滴与固体表面之间的接触面积。

[0038] 本发明实施例具体的制备过程为:

将5g聚丙烯腈粉末溶解在50 mL二甲基甲酰胺中,在 50°C 下、500 rpm/min磁力搅拌12 h,制备出10 wt %的聚丙烯腈溶液。在 50°C 下将20 g 聚偏二氟乙烯-共六氟丙烯粉末溶解在80 mL混合溶剂(二甲基甲酰胺:丙酮= 4:1)中来制备20 wt%聚偏二氟乙烯-共六氟丙烯溶液。电喷雾溶液的制备,二甲基硅氧烷预聚物首先在超声处理下分散到四氢呋喃中30分钟,然后在超声处理下(25°C 超声12分钟,继续以 25°C ,600rpm/min速度搅拌20分钟),将二甲基甲酰胺添加到上述混合物中。将固化剂滴加到上述均质溶液中后,在 65°C 下以600 rpm/min磁力连续搅拌4 h。最后在搅拌下将5 g的聚苯乙烯聚合物溶解到溶液中。作为具体的实施方案,整个反应体系中电喷雾溶液的具体组分及含量见下表1:

Solution	PDMS (wt%)	PS (wt%)	THF (wt%)	DMF (wt%)
3PS	0	3.0	48.5	48.5
3PS/1.5PD	1.5	3.0	47.8	47.8
3PS/3PDMS	3.0	3.0	47.0	47.0
3PS/6PDMS	6.0	3.0	45.5	45.5
5PS/5PDMS	5.0	5.0	45.0	45.0
7PS/7PDMS	7.0	7.0	43.0	43.0
9PS/9PDMS	9.0	9.0	41.0	41.0
7PS	0	7.0	46.5	46.5

表1

通过实验性能测试,得知7PS/7PDMS的组分含量制备的用于盐水膜蒸馏处理的膜材料表现出最高的水接触角(WCA)值148.5°和最大的表面粗糙度812 nm。

[0039] 作为具体的实施方案,整个反应体系中静电纺丝和电喷雾工艺参数见下表2:

Solution	Drum (rpm)	Receiving (cm)	Feed flow (mL/h)	Applied (kV)
PAN	200	15	1.0	17
PH	200	15	0.12	16
PS/PDMS	200	8	0.5	16

表2

通过扫描电镜和性能测试分析得知,使用PS/PDMS工艺得到的纳米纤维Janus膜具有最佳的综合性能。步骤S1中聚丙烯腈粉末和二甲基甲酰胺达到的配比的最佳比例为10 wt %的聚丙烯腈溶液。

[0040] 步骤S2中溶解聚偏二氟乙烯-共六氟丙烯粉末的混合溶剂,其组分及质量为二甲基甲酰胺:丙酮= 4:1。

[0041] 本发明实施例提供的用于膜蒸馏等的具有多级粗糙度的工程珠串结构电纺纳米纤维Janus膜及其的制备方法,重点是通过“层-层”结构、同步混合静电纺丝和电喷雾技术,在亲水性聚丙烯腈(PAN)电纺纳米纤维(ENs)基材表面构建具有多层喷雾珠粒及工程珠串结构的薄疏水层,从而得到一种高产量、高稳定性以及多功能化的新型Janus膜。

[0042] 工艺流程中电喷涂的聚苯乙烯/聚(二甲基硅氧烷)(PS/PDMS)喷雾珠粒将各纳米纤维相互连接,并进一步被静电纺聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)PH形成的无定型纳米纤维锚定形成3D网络;所形成的喷雾珠粒、工程珠串结构(空心球状珠串)和相关薄疏水层的表面粗糙度和形态,可通过PS和PDMS的重量比和浓度的进行调整。

[0043] 本实施例中,采用电喷雾溶液中PS和PDMS重量比为1:1、浓度均为7 wt%的PS/PDMS混合溶液(PH-7PS/7PDMS),所制备纳米纤维Janus膜的薄疏水层表现出最高的水接触

角(WCA)值148.5°和最大的表面粗糙度812 nm。

[0044] 当使用 3.5 wt% 氯化钠 (NaCl) 溶液作为进料溶液时,本实施例PH-7PS/7PDMS 制备的纳米纤维Janus膜,在 40°C 的温差下实现了27.7 L/m²h 的水通量和接近100%的脱盐率。

[0045] 实施例2

本实施例提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜及其制备方法,重点是对实施例1中制备的各种不同薄疏水层的Janus膜进行PDMS改性效果的性能测试。

[0046] 本实施例通过 XPS 和 FTIR 分析确定纯 PH、PH-3PS 和 PH-3PS/3PDMS 疏水层上的表面元素和官能团的组成。如图 5a 所示,F 和 C 元素的特征 XPS 峰可以在所有疏水层中检测到,这主要来自 PH 纳米纤维。与纯 PH 层相比,PH-3PS 层上的 F/C 比显著降低。添加PDMS后,F/C比进一步降低,同时在结合能103.08、154.08和533.08 eV处出现新峰,分别归属于Si 2 p、Si 2 s和O 1s核心级XPS峰,确认 PDMS 在 PH-3PS/3PDMS 疏水层上的负载,因为 O 和 Si 元素是众所周知的 PDMS 特征元素。图 4b 显示了纯 PH、PH-3PS 和 PH-3PS/3PDMS 疏水层的 FTIR 光谱。1398、1182、883 cm⁻¹处的吸收峰分别归因于CH键的伸缩振动、CF键的对称伸缩和CC键的骨架振动,它们是PH骨架的主要化学基团。在 PH-3PS 层的 FTIR 光谱上观察到的 2916 和 698 cm⁻¹ 处的两个宽吸收峰分别归因于芳环上饱和和 CH 键的伸缩振动和面外弯曲振动。此外,苯环伸缩振动在 1452 cm⁻¹ 处的峰也证实了 PS 的存在。添加PDMS后,在1261、1086和802 cm⁻¹处出现新峰,分别归因于Si-CH₃键的弯曲振动、Si-O-Si键的拉伸和Si的摇摆, Si(CH₃)₂ 键为 PDMS 的改性提供了明确的证据。

[0047] 实施例3

本实施例提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜及其制备方法,重点是对实施例1中制备的各种不同薄疏水层的Janus膜进行表面浸润性能进行测试。

[0048] 本实施例测定了不同 PS/PDMS 浓度的电喷雾溶液制备的疏水层的 WCA 值,结果如表 3 所示。电喷雾混合溶液PH-7PS/PDMS制备的疏水层可获得 148.5°的最高 WCA 值,此时PS/PDMS 浓度均为 7 wt%。膜表面的疏水性在很大程度上取决于表面能和微观结构。具有低表面能的 PDMS 在喷雾珠粒的球状外表面上的积累可以增强膜的疏水性。同时,根据 AFM 分析,PH-7PS/7PDMS 疏水层的最大平均表面粗糙度 (Ra) 为 812 nm。尽管增加了 PDMS 的添加量,但 PH-9PS/9PDMS 疏水层的 WCA 值下降可能是由于表面粗糙度(717 nm)的降低引起的。如表 3 所示,带有 PS/PDMS 喷雾珠粒的 Janus 膜表现出比纯 PH 膜更高的孔隙率,并且具有 PH-7PS/7PDMS 疏水层的 Janus 膜实现了 77.6% 的最高孔隙率。3-D 纳米纤维网络中的喷雾珠粒可以作为间隔物,潜在地扩大相邻 PH 纳米纤维之间的距离,削弱疏水层的堆积密度,从而增加孔隙率。从图 3 中可以看出,PS 和 PDMS 的添加量在 3-7 wt% 之间时,可以明显促进喷雾珠粒及工程珠串的形成,导致膜孔隙率增加。

[0049] 本发明实施例是通过静电纺丝的亲水聚合物(PAN)作为Janus膜的亲水纳米纤维(ENs)层多孔基材,利用其高孔隙率和低曲折度而能够显著降低MD过程中的传质阻力。在此基础上,构建Janus 膜的具有独特3D结构的薄疏水层,形成中空纤维形式的Janus 膜。在制备过程中,可通过调节静电纺丝与精度喷雾的时间或层数控制膜的总体层厚,获得最佳性能膜所需的厚度;可通过调节PS/PDMS混合溶液的浓度,调节喷雾珠粒的直径大小、工程珠串结构的形貌与表面介孔等,以优化疏水面的表面浸润性。

[0050] 浸润性是固体表面的重要性质,是液体润湿材料表面能力的体现。膜材料表面浸润性由材料的微观结构和表面化学组成共同决定。本发明实施例通过独特的制备方法和引入PDMS材料改性,构建出材料的多层弹性微观结构,同时通过改变微观结构和表面化学组成而提高膜材料的表面浸润性,并且使其能够在较长的工作时间内,使该表面浸润性保持在较高的水平上,从而延长了膜的有效使用寿命。采用不同 PS/PDMS 浓度的电喷雾溶液制备的具有疏水层的 Janus 膜的特性,见下表3:

Janus membranes with different hydrophobic layers	WCA (°)	LEP (kPa)	Porosity (%)	Ra (nm)
PH-3PS/3PDMS	147.2 ± 1.8	53.3 ± 2.9	73.2 ± 3.1	352
PH-5PS/5PDMS	148.3 ± 0.8	45.3 ± 5.5	76.8 ± 1.2	709
PH-7PS/7PDMS	148.5 ± 0.7	41.7 ± 2.9	77.6 ± 0.9	812
PH-9PS/9PDMS	147.4 ± 1.0	24.3 ± 2.9	77.2 ± 0.8	717

表 3
实施例4

一种实施例1所制备的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,将其应用于膜蒸馏MD过程时,该膜材料厚度方向的内外部大量气穴的存在,不仅可以为传质提供更大的水-气界面面积,使该纳米纤维Janus膜在液膜界面下方能捕获更多的空气,使空气的传热能力低于聚合物骨架,有效地减少热损失和温度极化,增强驱动力,提高纳米纤维Janus膜的水通量。MD 用分离膜的最优厚度在30~60 μm ,本发明实施例可以通过控制电纺及喷雾的时间及层数,控制该Janus 膜中薄疏水层的厚度,从而调整该膜的总体厚度,使其达到最优厚度。

[0051] 本实施例使用 3.5 wt% NaCl 溶液作为进料溶液时,带有 PH-7PS 疏水层的 Janus 膜在 21 小时的运行时间内表现出水通量的明显下降。相比之下,在 21 小时连续运行期间,带有 PH-7PS/7PDMS 疏水层的 Janus 膜没有观察到显著的水通量下降。透水性的良好稳定性可归因于疏水层独特的表面特征和微观3D网络结构。添加具有低表面能的 PDMS 可以使膜具有更好的抗润湿能力,使 WCA 值从 PH-7PS 疏水层的 139.7° 显著提高 到 148.5°。此外,加入PDMS后,薄疏水层的表面粗糙度可以提高近2倍。高表面粗糙度可以在液膜界面下方产生更多的气穴,提高膜的热传导阻力,同时增加水动力剪切力,能够有效地阻止盐晶体在MD过程中在膜表面的积累过程。由于PH-7PS疏水层的抗润湿能力相对较弱,会发生更严重的盐从进料侧泄漏到冷却剂侧,导致具有PH-7PS疏水层的Janus膜的脱盐效率在操作持续时间内较低,如图 8b 所示。

[0052] 在MD过程中,原料溶液中的天然有机物可能沉积在疏水表面,堵塞表面孔隙,从而

导致膜润湿。HA作为广泛使用的膜污染剂的代表被用于测定制备的Janus膜的抗污染能力。如图9a所示,在使用具有PH-7PS/7PDMS疏水层的Janus膜的操作的前4小时内,仅观察到约5%的轻微水通量下降,然后水通量趋于稳定。对于具有PH-7PS疏水层的Janus膜,在最初的14小时连续DCMD试验中,水通量急剧下降,导致21小时运行后总水通量下降18%。如图9b所示,在整个测试过程中,使用带有PH-7PS/7PDMS疏水层的Janus膜的馏出物电导率可保持在 $1.6\mu\text{S}/\text{cm}$ 左右,而未经PDMS改性的Janus膜证明馏出物电导率明显增加。

[0053] 操作结束后,将污染的膜用去离子水冲洗 10 分钟,以去除膜表面松散的 HA 积聚层,并在进行形态观察之前在空气中干燥。如图9所示,没有明显的污垢沉积在膜表面或由于进料溶液中存在 HA 引起的孔堵塞。这是由于与其他压力驱动的膜脱盐工艺相比,MD工艺的膜污染倾向较低。通过WCA测量进一步评估膜污染程度。如图9的a3和b3所示,在处理含HA的盐水后,具有PH-7PS疏水层的Janus膜的WCA值从 139.7° 降低到 118.6° 。相比之下,带有 PH-7PS/PDMS 疏水层的污染 Janus 膜的残余 WCA 值高达 135.5° 。如此高的表面疏水性足以使被污染的 Janus 膜保持良好的抗润湿能力。由于污染物与膜表面之间的表面斥力增强,由此证明膜表面存在 PDMS 可以有效减轻膜有机污染。此外,由于更多的空气滞留在膜表面,因此进料溶液和具有较高粗糙度的膜表面之间的有效接触面积会更小,这将有利于最大限度地减少膜表面上的污垢沉积,延长膜的有效使用寿命。

[0054] 实施例5:

一种实施例1制备的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜的应用,将其应用于直接接触式膜蒸馏DCMD过程,该纳米纤维Janus膜外侧表面所具有的多级层叠表面粗糙度和超疏水性,以及内部由无定型纳米纤维、喷雾珠粒及工程珠串结构相互稳定连接的形成多层弹性3D网络孔隙结构,使该纳米纤维Janus膜具有优异的热稳定性、较强的防污能力、耐碱性及耐用性。

[0055] 本发明使用的聚丙烯腈PAN作为高聚合态化合物,其具有功能基团为-CN,pH耐受性范围远超过海水pH条件,此外Janus膜为双层膜,其薄疏水层为PH纳米纤维和PS/PDMS喷雾珠粒及工程珠串构成,其薄疏水层直接面对海水,而聚丙烯腈PAN成为亲水层,只会接触已脱盐的淡水,引入PDMS进行疏水侧表面改性,使双侧表面的耐碱性均提高,从而提高了膜材料的整体耐碱性,适合于产业化的海水淡化。

[0056] 经过实际测试表明,当进料浓度从 2.5% 增加到 5.5% 且温差保持在 40°C 时(高盐高热海水),采用 PH-7PS/7PDMS 制备薄疏水层的 Janus 膜的水通量仅降低了约 8.5%。水通量的轻微减少是由于水活度系数和饱和蒸汽压的降低以及浓差极化效应的存在。在测试进料浓度范围内,脱盐率可以保持在 99.9% 以上,这表明本发明提供的Janus膜是有效处理高温海水而又不影响脱盐率的良好候选材料。

[0057] 本发明通过引入PDMS进行改性、电喷涂PS/PDMS混合溶液形成的喷雾珠粒(及工程珠串结构),对各纳米纤维及各层进行连接,以及最后进行整体热压,解决了亲水层与疏水层的界面连接稳定性的问题。本实施例工程珠串所形成的多层次网络立体弹性结构,使成膜后的稳定性,显著优于单独分布和堆叠的喷雾珠粒成膜后的稳定性(在喷雾珠粒较少时)。本实施例随机分布的大量喷雾珠粒所形成工程珠串结构,结合 PH 纳米纤维网络对其的固定化(锚定),为Janus膜提供了优异的结构稳定性。试验表明,超声处理 2 小时前后本发明实施例制备的 Janus 膜的重量差异,随着 PS 和 PDMS 浓度的增加而显著减小,证明

了随着被喷雾珠粒数量的增加、互连的纳米纤维数量的增多,以及随着喷雾珠粒直径的增加、弹性作用加强,Janus膜结构的稳定性也随之增加。

[0058] 通过本实施例的试验测试结果表明,本发明提供的用于盐水膜蒸馏处理的纳米纤维Janus膜,由于其具有可比的 DCMD 性能、良好的热和结构稳定性以及低膜污染性,特别是制备的具有 PH-7PS/PDMS 疏水层的 Janus 膜,在 DCMD 应用中显示出较大的综合性能优势,在生物流体控制、废水处理以及海水淡化等领域具有极大的应用前景。

[0059] 需要说明的是,在本发明其他实施例中,在本发明记载的步骤、组分、配比、工艺参数的范围内,进行具体选择所得到的用于盐水膜蒸馏处理的Janus 膜的其他不同方案,均可以达到本发明所记载的技术效果,故本发明不再将其一一列出。

[0060] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制。任何熟悉本领域的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围情况下,都可利用上述揭示的方法和技术内容对本发明技术方案作出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。凡是依据本发明之组分、配比及工艺所作的等效变化,均应涵盖于本发明的保护范围内。

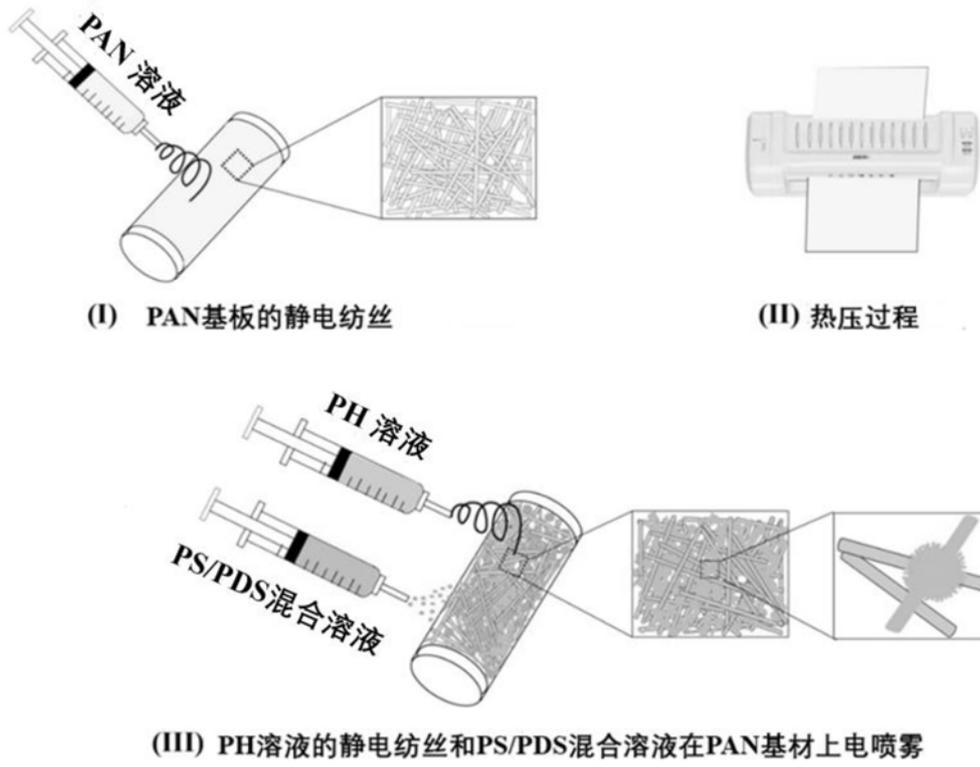


图1

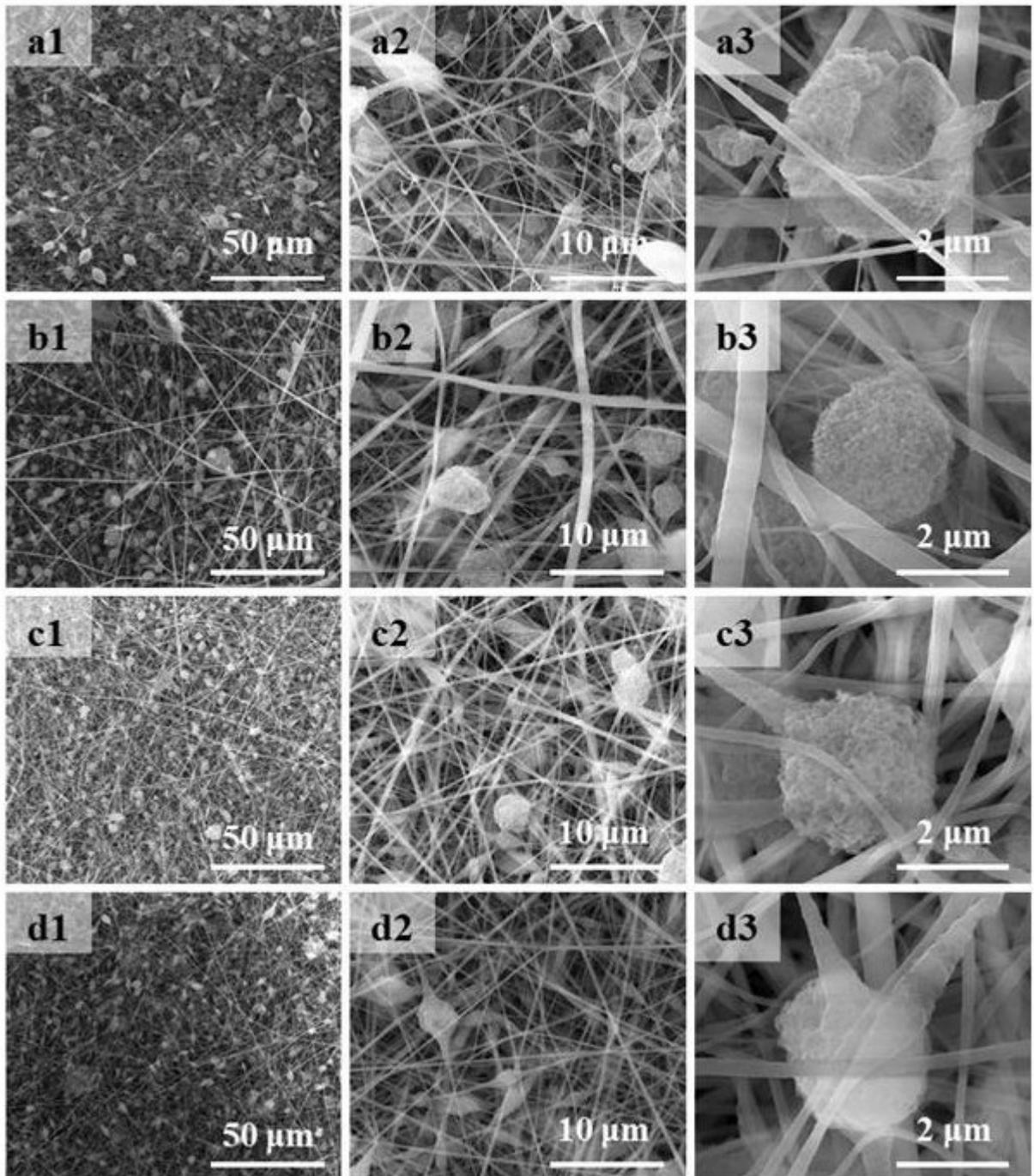


图2

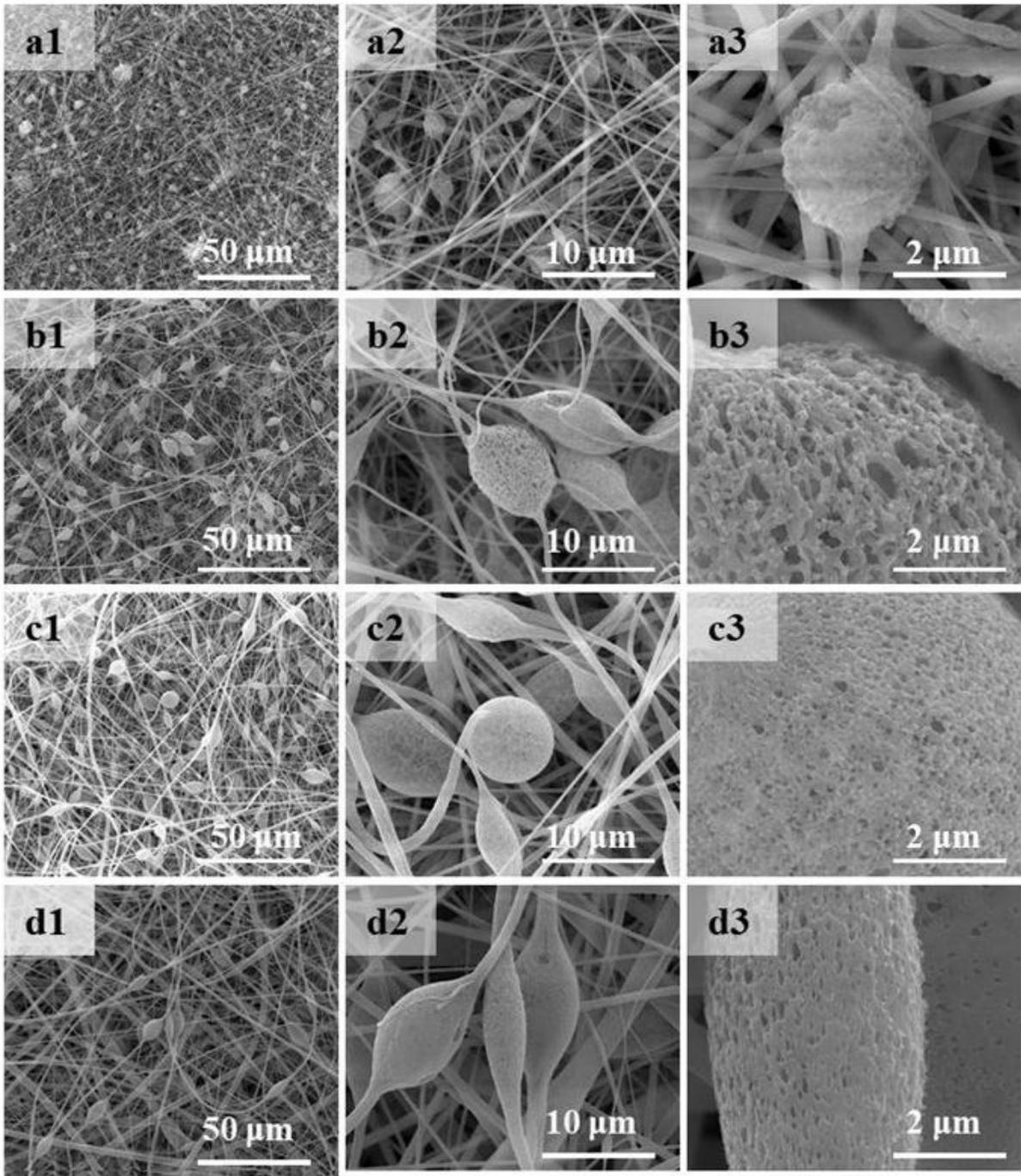


图3

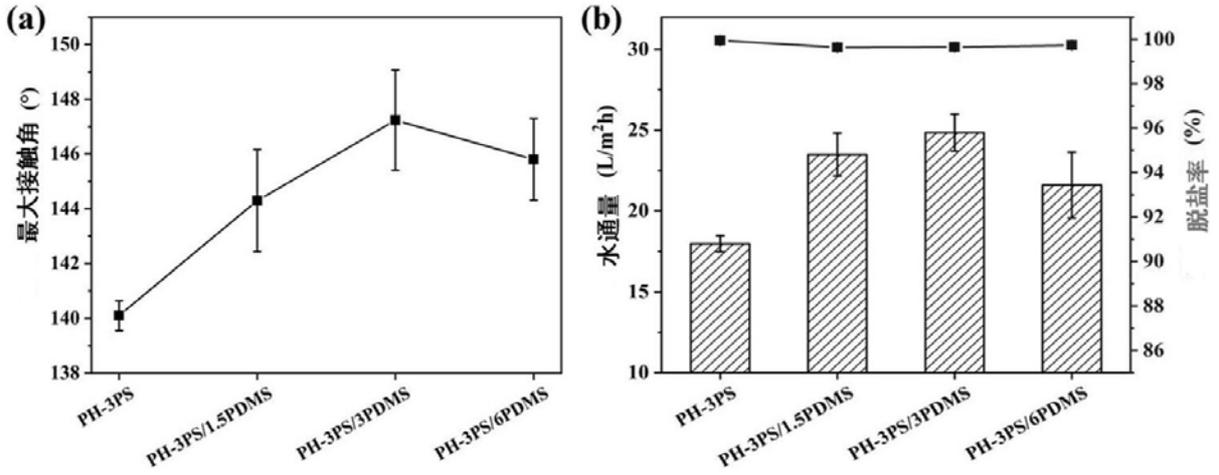


图4

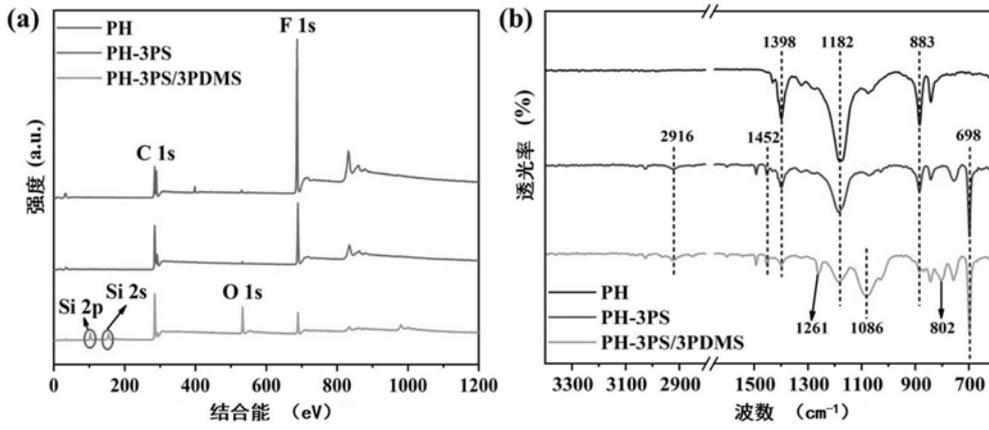


图5

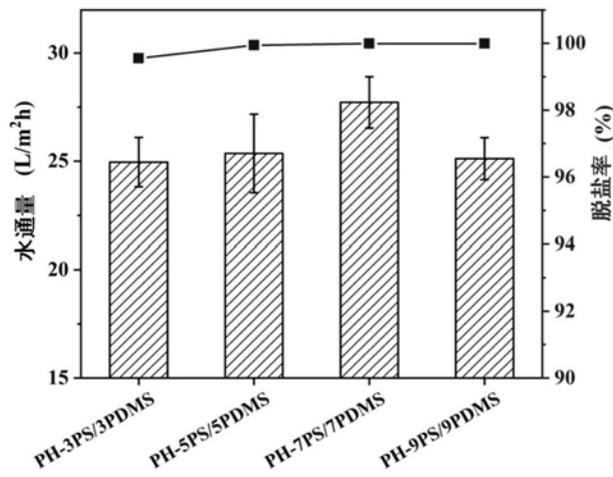


图6

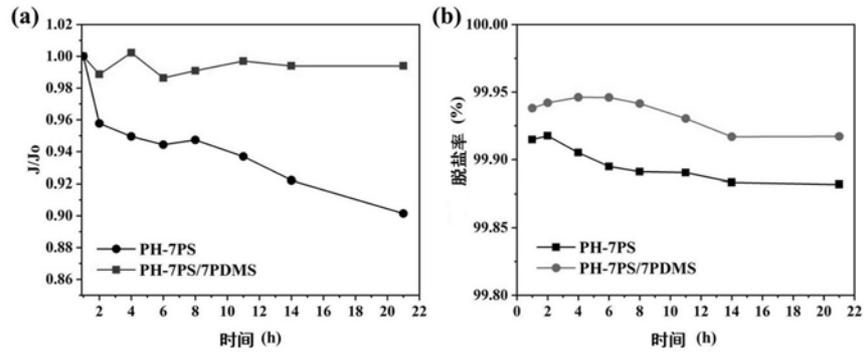


图7

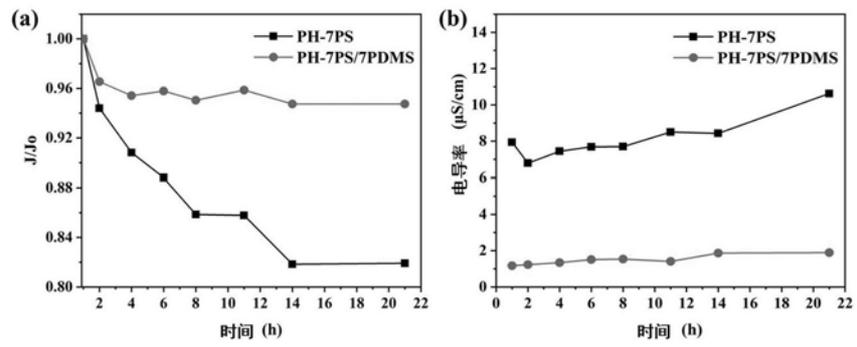


图8

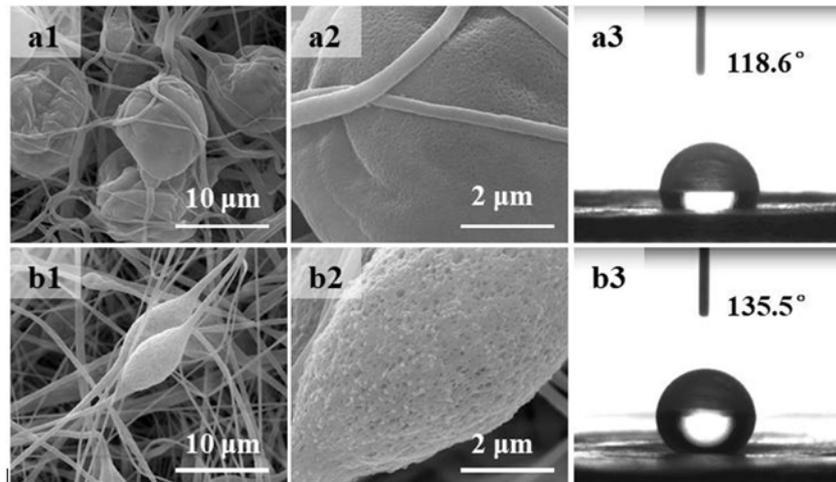


图9