

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

PFDA 改性 PEBA-2533 疏水膜的制备及其苯酚溶液分离性能研究

林飞¹, 李远江¹, 高峰², 石玉², ANOZIE Chukwudi Everist¹, 王晓东¹, 黄伟¹(¹ 太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024; ² 山西正阳污水净化有限公司, 山西 晋中 030600)

摘要: 对苯酚溶液具有良好分离性能的聚醚嵌段共聚酰胺膜 (PEBA-2533) 中存在大量亲水官能团, 这不利于苯酚的选择透过。为了提高其疏水性, 采用共混法将富含 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2$ - 和 $-\text{COOCH}=\text{CH}_2$ 官能团的全氟癸基丙烯酸酯 (PFDA) 引入 PEBA-2533 中, 含氟官能团可提高膜的疏水性, 酯基能和苯酚的酚羟基产生氢键, 提高膜对苯酚的亲合力。结果表明, 当 PFDA 掺杂量不大于 15 wt.% 时, 其在 PEBA-2533 中均匀分布, 超过 15 wt.% 后则在局部富集。PFDA 掺杂量为 15 wt.% 的共混膜具有最强的疏水性和苯酚亲和力, 其水接触角和苯酚溶胀度相较于纯 PEBA-2533 膜分别提升了 16.55% 和 30.43%。在该膜上, 80 °C 时, 对于浓度为 50 - 8000 mg/kg 的苯酚溶液, 分离因子为 161.29 - 61.11, 总渗透通量为 172 - 800 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, 优于相关的文献报道。本工作为 PEBA-2533 膜的疏水亲酚改性提供了一种有效方法。

关键词: 全氟癸基丙烯酸酯; 聚醚嵌段共聚酰胺膜; 共混; 渗透汽化; 脱酚

中图分类号: TQ028.8; X703

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Fabrication of PFDA-modified PEBA-2533 hydrophobic membranes and their phenol solution separation property

LIN Fei¹, LI Yuanjiang¹, GAO Feng², SHI Yu², ANOZIE Chukwudi Everist¹, WANG Xiaodong¹, HUANG Wei¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University Of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; ² Shanxi Zhengyang Wastewater Purification Co, Ltd, Jinzhong 030600, Shanxi, China)

Abstract: The poly(ether-block-amide) membrane (PEBA-2533) with excellent separation performance for phenol solution contains a large number of hydrophilic functional groups, which is not conducive to the selective permeation of phenol. To enhance its hydrophobicity, perfluorodecyl acrylate (PFDA) rich in $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2$ - and $-\text{COOCH}=\text{CH}_2$ functional groups was introduced into PEBA-2533 by blending. The fluorine-containing functional groups in PFDA can improve the hydrophobicity of the membrane, and the ester groups can enhance the membrane's affinity to phenol by forming hydrogen bonds with the phenolic hydroxyl groups. The results indicated that PFDA dispersed uniformly in PEBA-2533 matrix with the doping amount not more than 15 wt.%, while it became locally enriched at loadings exceeding 15 wt.%. The blend membrane containing 15 wt.% PFDA demonstrated the highest hydrophobicity and affinity to phenol, with the water contact angle and Phenol swelling

收稿日期: 2026-01-05 修回日期: 2026-04-19

通信作者: 王晓东(1973—), 女, 博士, 教授, wangxiaodong@tyut.edu.cn

第一作者: 林飞(1999—), 女, 硕士研究生, 626632459@qq.com

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX2024C007)

引用本文: 林飞, 李远江, 高峰, 石玉, ANOZIE Chukwudi Everist, 王晓东, 黄伟. PFDA 改性 PEBA-2533 疏水膜的制备及其苯酚溶液分离性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–12

Citation: LIN Fei, LI Yuanjiang, GAO Feng, SHI Yu, ANOZIE Chukwudi Everist, WANG Xiaodong, HUANG Wei. Fabrication of PFDA-modified PEBA-2533 hydrophobic membranes and their phenol solution separation property[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–12

degree increasing by 16.55% and 30.43% respectively compared to pristine PEBA-2533 membrane. On the membrane, the separation factor for phenol solutions with concentrations of 50 – 8000 mg/kg was 161.29 – 61.11 at 80 °C, with the total permeation flux of 172 – 800 g/m²·h, outperforming the related literature reports. This work provides an effective strategy for the hydrophobic and phenol-philic modification of PEBA-2533 membranes.

Keywords: Perfluorodecyl acrylate; Polyether block amide membrane; Blending; Pervaporation; Dephenolization

引 言

酚类化合物是一种典型的有毒难降解污染物^[1],广泛存在于煤化工、焦化、石油精炼、制药和酚醛树脂生产等工业废水中^[2-3]。最简单的酚类化合物苯酚是重要的精细化工原料^[4]。因此,从废水中高效回收苯酚不仅可避免环境污染,还能实现资源循环利用。

目前,低浓度含酚废水的处理方法主要包括蒸馏^[5]、溶剂萃取^[6]、吸附^[7]、电化学氧化^[8]、臭氧氧化^[9]、光催化氧化^[10]、生物降解^[11]及膜分离^[12-13]等。其中,膜分离技术因其能耗低、环境友好、运行成本低等显著优势而备受关注。多种脱酚膜已被报道,包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[14-15]、聚氨酯(PU)^[16]、三元乙丙橡胶(EPDM)^[17]、自聚微孔聚合物(PIM-1)^[18]、聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)^[19]以及聚醚嵌段共聚酰胺(PEBA)^[20-22]等聚合物膜。PEBA类聚合物因其独特的聚醚(PE)和聚酰胺(PA)双相分离微结构而表现出优异的性能,其中刚性PA链段赋予材料良好的机械强度,而柔性PE链段则提供了高渗透性^[23]。PEBA-2533是由聚酰胺尼龙-12(PA12,质量分数20%)和聚四氢呋喃(PTMO,质量分数80%)组成的橡胶态嵌段共聚物^[24]。因其含有大量醚官能团,对苯酚显示出强亲和性^[25],又因其含有羧基、羟基和酰胺基等官能团,而具有亲水性。

全氟烷基化合物(PFAS)因分子中含有大量-CF₃和-CF₂-,表面能极低,常被用于膜的改性,提高膜的疏水性能,进而提高水溶液中有机的分离效率。C-F键极其稳定,致使PFAS不会通过通常的化学、物理或生物反应降解,这种抗降解性使PFAS被广泛用于建筑、清洁产品、电子工业、医疗和涂料等领域中。PFAS在环境中的持久性也带来危害,比如,其具有肝脏毒性,免疫毒性,造成胎儿发育异常以及心血管疾病等^[26]。Sadeghi等^[27]将聚(甲基丙烯酸甲酯-无规-全氟癸基甲基丙烯酸酯)(P(MMA-r-FDMA))与聚偏氟乙烯(PVDF)共混,静电纺丝成膜。长侧链FDMA在PVDF基质中自组装,PMMA段嵌

入到PVDF中,FDMA段在膜表面富集,形成超疏水亲油膜,水接触角达到了155°±5°,对十二烷的接触角小于1°,该膜对十二烷的渗透通量是纯PVDF的17倍,分离二氯甲烷溶液($V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1/1$)时,其二氯甲烷渗透通量是纯PVDF的14倍,并且没有水通过。Yu等^[28]将聚二甲基硅氧烷-聚全氟辛基三乙氧基硅烷掺入聚乳酸中,制备了超疏水性、超亲油纤维膜,该膜对己烷/水混合物的渗透通量和分离效率分别达到11251±270 g/m²·h和99.9±0.1%。Liu^[29]等通过多层沉积将二氧化钛和1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三乙氧基硅烷负载到聚丙烯膜表面,膜的水接触角为169°±1°,对石油醚/水混合物($V_{\text{petroleumether}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=100/1$)的渗透通量为240 L/m²·h,且仅允许石油醚通过,不允许水通过。Ma^[30]等以1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸烷硫醇和聚多巴胺修饰聚酰亚胺纳米纤维膜,使其水接触角达到了153°,对二氯甲烷/水($V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}/V_{\text{H}_2\text{O}}=1/1$)的渗透通量为8100±100 L/m²·h,分离效率达到了99%以上。

全氟癸基丙烯酸酯(PFDA)作为一种全氟烷基化合物,不但富含强疏水的-CF₃和-CF₂-,而且含有丙烯酸酯官能团(-COOCH=CH₂),可以与苯酚的酚羟基形成氢键^[31],可以预期其对苯酚分子具有较强的亲和力。因此采用PFDA作为添加剂,通过物理共混法对PEBA-2533膜进行氟化改性,制备氟化共混PFDA/PEBA-2533膜,考察添加剂掺杂量、渗透汽化操作温度以及苯酚溶液浓度对膜分离性能的影响。

1 实验材料和方法

1.1 材料

聚醚嵌段共聚酰胺(PEBA-2533)购于法国Arkema公司,N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)和苯酚购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,全氟癸基丙烯酸酯(PFDA)购于上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 PEBA-2533/PFDA 共混膜的制备

分别将 0.158 g、0.333 g、0.529 g、0.75 g 的 PFDA 加入 17 g DMAC 中,于 70 °C 搅拌 2 h,确保 PFDA 完全溶解。将 3 g PEBA-2533 加入上述溶液中,并在 70 °C 继续搅拌 24 h 后,静止 24 h 脱除气泡,得到均匀的铸膜液。将此铸膜液倾倒在玻璃板上,刮涂得到湿膜,将其置于 70 °C 烘箱中干燥 24 h。为了去除残余溶剂,将干燥后的膜转移至真空干燥箱,在 70 °C 下继续干燥 24 h,得到不同 PFDA 掺杂量的共混膜,将其命名为(X)PFDA/PEBA-2533,其中,字母 X wt.% 表示膜中 PFDA 的含量,分别为 0 wt.%, 5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.% 和 20 wt.%。膜的厚度通过千分尺测量得。

1.3 膜的吸收实验

为了测试膜材料的溶胀性,分别在去离子水以及苯酚溶液中进行膜的吸收实验。制备的膜在 60 °C 下真空干燥 12 h 去除吸附的物质得到干膜,称量其质量,记录为 W_0 。干膜分别在 5000 mg/kg 苯酚溶液以及去离子水中在 30 °C 下浸泡 48 h 后,取出,并用滤纸迅速吸去其表面残留液体,记录湿膜质量为 W_i 。重复上述操作,直至湿膜质量不再随时间增加,此时达到吸收平衡状态。将湿膜在室温下真空干燥除去水,记录其质量为 W_d 。膜在去离子水和苯酚溶液中的溶胀度(SD)、对苯酚的溶胀度(SD_{phenol})和对水的溶胀度(SD_{water})以及吸收相中苯酚浓度 C_{phenol} 由以下公式计算:

$$SD = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$SD_{phenol} = \frac{W_d - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$SD_{water} = \frac{W_i - W_d}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$C_{phenol} = \frac{W_d - W_0}{W_i - W_0} \times 100\% \quad (4)$$

1.4 渗透汽化性能评价

利用自制的渗透汽化装置分离苯酚溶液,该装置在其他论文中已有详细描述^[32],这里不再赘述。渗透汽化膜被密封于膜池中,有效膜面积为 19.6 cm²。通过循环泵使原料液在膜表面循环流动,流速为 16 L/min,原料液苯酚浓度为 50 - 8000 mg/kg。原料液循环约 1 小时后用冷阱收集渗透组分,渗透侧压力由真空泵维持在 1 kPa 以下。渗透汽化操作温度范围为 30 - 80 °C。

原料液与渗透侧中苯酚的浓度使用紫外分光光度计(UVmini-1240,日本岛津制作所),在波长

269 nm 处进行测量。为确保渗透汽化过程中的原料液苯酚浓度恒定,通过膜渗透的物质的质量控制在原料液总质量的 0.1% 以内。以渗透通量(J , g/m²·h),分离因子($\alpha_{A/B}$)以及渗透汽化分离指数(PSI)评价膜的渗透汽化分离性能,其计算公式如下:

$$J = \frac{W}{At} \quad (5)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{(Y_A/Y_B)}{(X_A/X_B)} \quad (6)$$

$$PSI = J(\alpha - 1) \quad (7)$$

式中, W 表示收集的渗透组分质量,g; t 为渗透侧组分收集时间,h; A 为膜的有效面积,m²; Y_A 、 Y_B 分别表示渗透侧苯酚和水的质量分数; X_A 、 X_B 分别表示原料侧苯酚和水的质量分数。为确保测试数据的可靠性,所有结果均为至少三次渗透汽化测试的平均值。

1.5 分析测试仪器

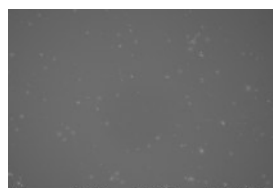
使用德国 ZEISS 公司的 Sigma 360 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)及配套的能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)获得膜的形貌和元素分布;在德国 Dataphysics 公司 OCA20 型静态水接触角仪上观测膜的水接触角(Static Water Contact Angle, WCA);通过美国 Thermo Scientific 公司的 Nicolet Summit X 型傅里叶变换红外光谱仪获得膜的衰减全反射傅里叶变换红外光(Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR)来分析膜的化学结构。

2 实验结果与讨论

2.1 PFDA/PEBA-2533 膜的表征

图 1 为不同 PFDA 掺杂量(5 - 20 wt.%)的(X)PFDA/PEBA-2533 共混膜的 SEM 图。SEM 表面图图 1(a₁ - a₄)显示,当 PFDA 含量不超过 15 wt.% 时,颗粒物在有机基质中均匀分散,当 PFDA 含量达到 20 wt.% 时,有机基质中除了颗粒物还观察到丝状物质,并且分布不均匀。从 SEM 断面图图 1(b₁ - b₄)同样观察到,当 PFDA 含量不超过 15 wt.% 时,颗粒物在有机基质中均匀分散,并且随着添加剂含量增加,颗粒物逐渐增大;PFDA 含量为 20 wt.% 膜中不但出现小颗粒,还出现丝状物质,并且丝状物质与有机基质相容性不好,存在界面空腔。推测 PFDA 含量较高时,自身聚集程度增加,形成丝状物质。

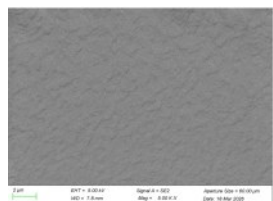
PFDA 含量为 15 wt.% 的(15)PFDA/PEBA-2533 共混膜的数码照片见图 1(c), 膜光滑平整, 均一透明。



(5) PFDA/PEBA-2533 膜表面

(a₁)

注:(10)PFDA/PEBA-2533 膜表面



(5) PFDA/PEBA-2533 膜断面

(b₁)

注:(10)PFDA/PEBA-2533 膜断面



(c)

注:(15)PFDA/PEBA-2533 膜数码照片

图 1 (X)PFDA/PEBA-2533 共混膜的 SEM 和数码照片
Fig.1 SEM and digital photographs of (X)PFDA/PEBA-2533 blend membranes

(X)PFDA/PEBA-2533 共混膜的 EDS 面扫描和线扫描图像见图 2。在面扫描图像图 2(a-d) 中红色代表氮元素, 绿色代表氟元素, 由图可观察到 PFDA 掺杂量不超过 15 wt.% 时, 其在基质中均匀分布, 未出现明显的聚集现象; 但掺杂量增至 20 wt.%, 局部 PFDA 密度大, 在膜中分布不均匀。跨膜的氟元素线扫描图显示, 当 PFDA 掺杂量不超过 15 wt.% 时, 膜表面氟元素随着添加剂含量的增多而增大, 见图 2(a₁-c₁); 而当添加剂含量增大到 20 wt.% 时, 膜表面的氟元素减少, 膜中的氟元素含量较大, 见图 2(d₁)。

为了考察 PFDA 对共混膜亲疏水性的影响, 测量了不同 PFDA 含量共混膜的静态水接触角, 结果

如图 3 所示。PFDA 掺杂量从 0 wt.% 增至 20 wt.%, (X)PFDA/PEBA-2533 共混膜静态水接触角呈先增大后减小的趋势, 当 PFDA 掺杂量为 15 wt.% 时, 水接触角达到最大值 93.38°, 较 PEBA-2533 纯膜增加了 16.55%。这一结果表明, 加入适量的 PFDA 能够显著提高膜的疏水性, 这归因于 PFDA 中全氟烷基链的强疏水性。当 PFDA 掺杂量过高 (20 wt.% 时), 水接触角反而下降, 这是由于 PFDA 在膜内部聚集, 在膜表面的含量减少所致。

为了探索共混膜 PFDA/PEBA-2533 与苯酚溶液的相互作用, 分别测试了吸收苯酚溶液前后的 (15)PFDA/PEBA-2533 膜和苯酚的 ATR-FTIR 谱图, 结果如图 4 所示。1635 cm⁻¹ 处的峰归属于 PEBA-2533 中 PA 链段的 H-N-C=O 平面外伸缩振动, 1098 cm⁻¹ 处的峰归属于 PEBA-2533 中 PE 链段的 C-O-C 伸缩振动^[33], 1208 cm⁻¹ 处的峰归属于 -CF₂ 伸缩振动^[34], 证明 PFDA 成功掺杂入了 PEBA-2533 中。吸收苯酚后的共混膜在 1596 cm⁻¹ 出现了苯酚苯环的 C=C 伸缩振动峰^[35], 证明苯酚被吸收进膜内, 并且吸收苯酚后的共混膜中酯基的 C=O 的波数从 1735 cm⁻¹ 红移至 1732 cm⁻¹, 这说明共混膜的添加剂 PFDA 以及有机基质 PEBA-2533 均通过分子中酯基的 C=O 与吸收的苯酚的酚羟基形成了氢键^[36-37]。

2.2 PFDA/PEBA-2533 共混膜的吸收性能

(X)PFDA/PEBA-2533 膜在苯酚溶液和去离子水中的溶胀性能如图 5 所示, 实验温度为 30 °C。在 5000 mg/kg 的苯酚溶液中, 随着 PFDA 掺杂量增加, 共混膜对苯酚的溶胀度先上升后下降, 对水的溶胀度先下降后上升。掺杂量为 15 wt.% 的膜 (15)PFDA/PEBA-2533, 对苯酚的溶胀度最大, 且对水的溶胀度最小, 分别为 17.4% 和 1.11%, 对苯酚的溶胀度较 PEBA-2533 纯膜提高了 30.43%, 对水的溶胀度较 PEBA-2533 纯膜降低了 44.5%, 这是由于添加剂 PFDA 富含 -CF₂ 和 -CF₃ 基团, 可增强膜的疏水性, 抑制水的溶解; 并且 PFDA 中的酯基与苯酚的酚羟基形成氢键 (见 ATR-FTIR), 提高了膜对苯酚的亲合力, 增大了苯酚的溶胀度。膜中 PFDA 含量过高 (20 wt.%), PFDA 自聚集, 与 PEBA-2533 相产生了非选择性界面空腔 (见 SEM), 导致水的吸收量增多, 苯酚的吸收量下降。在去离子水中, 掺杂了 PFDA 的共混膜溶胀度下降, 且随着 PFDA 掺杂量的增加, 溶胀度先下降后上升, 当掺杂量为 15 wt.% 时溶胀度最小, 达到 0.97%, 远低于 PEBA-2533 纯膜

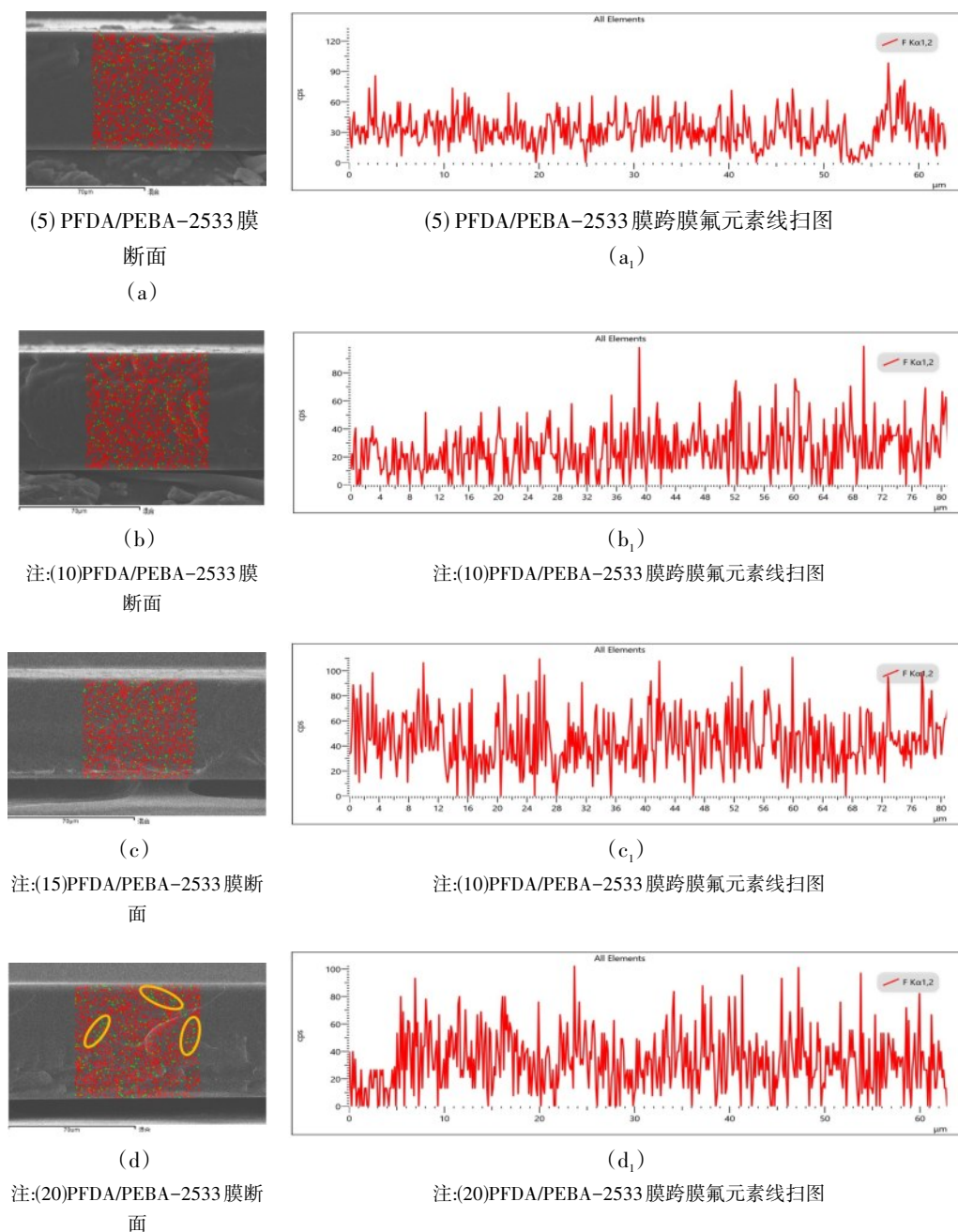


图2 PFDA 含量不同的(X)PFDA/PEBA-2533 膜的断面 EDS 面扫描图和线扫描图(红色代表氮元素,绿色代表氟元素)和氟元素线扫描图

Fig.2 EDS mapping of cross-sections of (X)PFDA/PEBA-2533 membranes with varying PFDA content (N marked in red, F marked in green) and F element line scan profiles

的 1.83%。

2.3 PFDA/PEBA-2533 共混膜对苯酚溶液的分离性能

2.3.1 PFDA 掺杂量的影响 PFDA 掺杂量(0 - 20 wt.%)对膜分离苯酚溶液性能的影响如图 6 所示,渗透汽化操作温度为 30 °C、苯酚溶液浓度为 5000 mg/kg,膜的厚度约为 60 μm。PFDA 掺杂量从 0 增加至

15 wt.%, 苯酚渗透通量从 8.93 g/m²·h 逐渐增加至 12.57 g/m²·h, 而水渗透通量显著降低, 从 183.71 g/m²·h 降低至 113.30 g/m²·h, 总通量从 192.64 g/m²·h 减少至 125.87 g/m²·h(图 6(a)); 分离因子从 10.35 显著提高至 22.16, 渗透侧苯酚浓度从 4.64 wt.% 升高至 9.98 wt.%(图 6(b))。进一步提高 PFDA 掺杂量至 20 wt.%, 苯酚渗透通量下降, 而水通量和总通量上

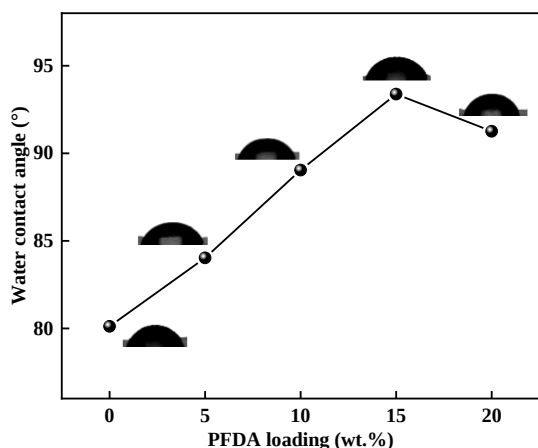


图3 PFDA添加量与(X)PFDA/PEBA-2533共混膜水接触角的关系

Fig.3 The relationship between the PFDA content and the water contact angle of (X)PFDA/PEBA-2533 blended membranes

升,分离因子和渗透侧苯酚浓度均下降。这归因于膜中PFDA浓度较大,部分发生团聚,产生非选择性界面空隙。渗透汽化分离指数(PSI)被用于综合评估膜的渗透性与选择性。如图6(c)所示,随着PFDA

掺杂量的增加,膜的PSI值先增大后减小,在PFDA掺杂量为15 wt.%时其值达到最大,为2663.35 g/m²·h,可见膜(15)PFDA/PEBA-2533对苯酚的分离性能最佳。

一般认为聚合物膜的渗透汽化过程遵循“溶解-扩散”机理,渗透通量取决于溶解度系数(S)和渗透系数(D)两个因素,即 $P = S \times D$ ^[38]。水分子尺寸(2.96 Å)小于苯酚的分子(6.6 Å),因此水分子的扩散速度大于苯酚分子,但膜优先透过苯酚,这说明在渗透汽化过程中,溶解起主导作用。从2.2 PFDA/PEBA-2533膜的吸收实验结果可知,苯酚在共混膜中的溶解度高于水的,这由两方面因素决定。一方面,纯PEBA-2533膜对苯酚的溶解度高于对水的,这符合Hildebrand溶解度参数规则:溶解度参数越接近,二者相容性越好,PEBA-2533的溶解度参数(19.5 Mpa^{0.5})比水的溶解度参数(47.8 Mpa^{0.5})更接近苯酚的溶解度参数(24.1 Mpa^{0.5})^[39]。另一方面,添加剂PFDA富含C-F键,抑制膜对水的溶解;同时PFDA中的酯基与苯酚产生氢键,增强膜对苯酚的溶解性能。

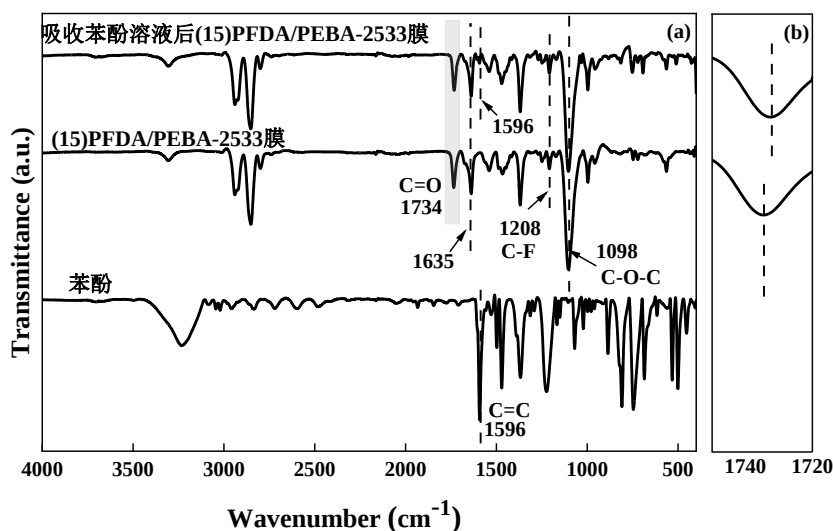


图4 吸收苯酚溶液前后(15)PFDA/PEBA-2533膜及苯酚的ATR-FTIR谱图

Fig.4 ATR-FTIR spectra of the PFDA/PEBA-2533 membrane before and after phenol solution absorption, and that of phenol

注:(a)红外谱图 (b)1720 - 1740 cm⁻¹局部放大图

2.3.2 苯酚溶液浓度和操作温度的影响 以对苯酚溶液具有最高PSI的膜(15)PFDA/PEBA-2533为分离膜,渗透汽化温度范围为30 - 80 °C,分离浓度为50 - 8000 mg/kg的苯酚溶液,其结果见图7。

如图所示,在所有操作温度下,膜对不同浓度的苯酚溶液的渗透通量和分离因子均表现出相似的变化趋势。由图7(a) - (d)可以看出,在相同的渗

透汽化温度下,原料液苯酚浓度增加,苯酚通量、水通量、总渗透通量以及渗透侧苯酚浓度均呈现上升趋势,其中苯酚通量和渗透侧苯酚浓度上升得更显著。这一方面是由于原料液苯酚浓度升高,膜对苯酚的吸收量增加,引起膜溶胀并导致聚合物基质结构松散^[40],膜的自由体积增大,有利于物质的扩散。另一方面是由于原料液浓度增大,苯酚的饱和蒸气

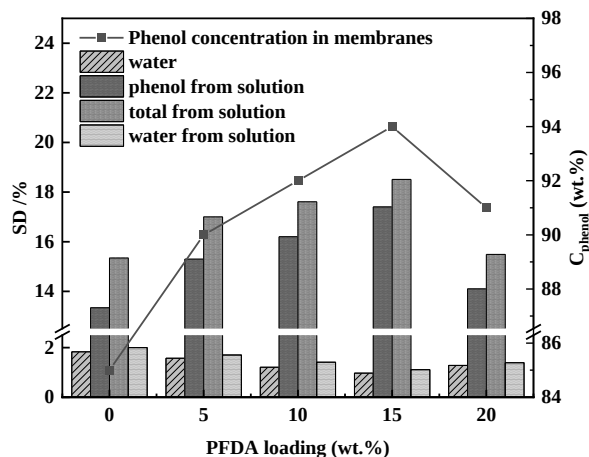


图5 不同PFDA掺杂量的(X)PFDA/PEBA-2533膜在去离子水和苯酚溶液(5000 mg/kg)中的溶胀度

Fig.5 Swelling degree of (X)PFDA/PEBA-2533 membranes with different PFDA doping levels in phenol solution (5000 mg/kg) and deionized water

压增大,其跨膜推动力增大;由于原料液的浓度总

体很低,其主体是水,苯酚溶液浓度从50 mg/kg增加至8000 mg/kg,水的浓度改变很微小,这导致水的跨膜推动力变化不大,但水分子可以与苯酚分子通过氢键相互作用,被苯酚分子“拖拽”进入膜^[40]。对于浓度相同的苯酚溶液,升高渗透汽化温度,苯酚通量、水通量、总通量以及渗透侧苯酚浓度均增大。这归因于较高的温度赋予渗透分子更高的动能,增强其扩散能力;并且温度升高促进聚合物链的热运动,降低渗透分子迁移阻力^[41]。

由图7(e)可以看出,在相同的渗透汽化温度下,对于苯酚的极稀溶液(50 mg/kg),分离因子较高;随着苯酚溶液浓度增大,分离因子迅速下降;当苯酚溶液浓度高于100 mg/kg后,分离因子下降速度变缓;继续增大苯酚溶液浓度到3000 - 8000 mg/kg,分离因子基本不变,对于任意浓度的苯酚溶液,升高操作温度分离因子随之增大。

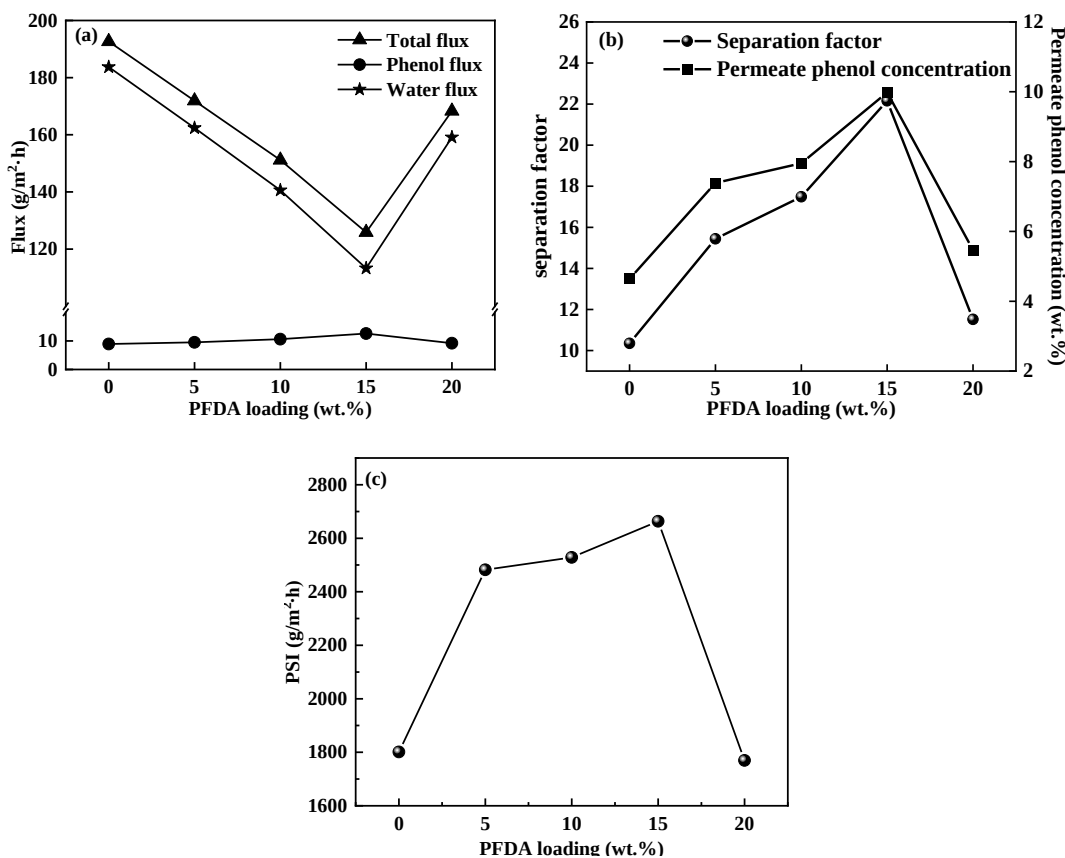


图6 PFDA添加量与(X)PFDA/PEBA-2533共混膜分离性能的关系

Fig.6 The relationship between PFDA loading and the separation performance of (X)PFDA/PEBA-2533 blended membranes:

在80℃,膜显示出最好的分离性能,苯酚溶液浓度从50 mg/kg增加至8000 mg/kg,总渗透通量从

172 g/m²·h增大到800 g/m²·h,渗透侧苯酚浓度从0.8 wt.%显著增加至33 wt.%,分离因子从161.29下

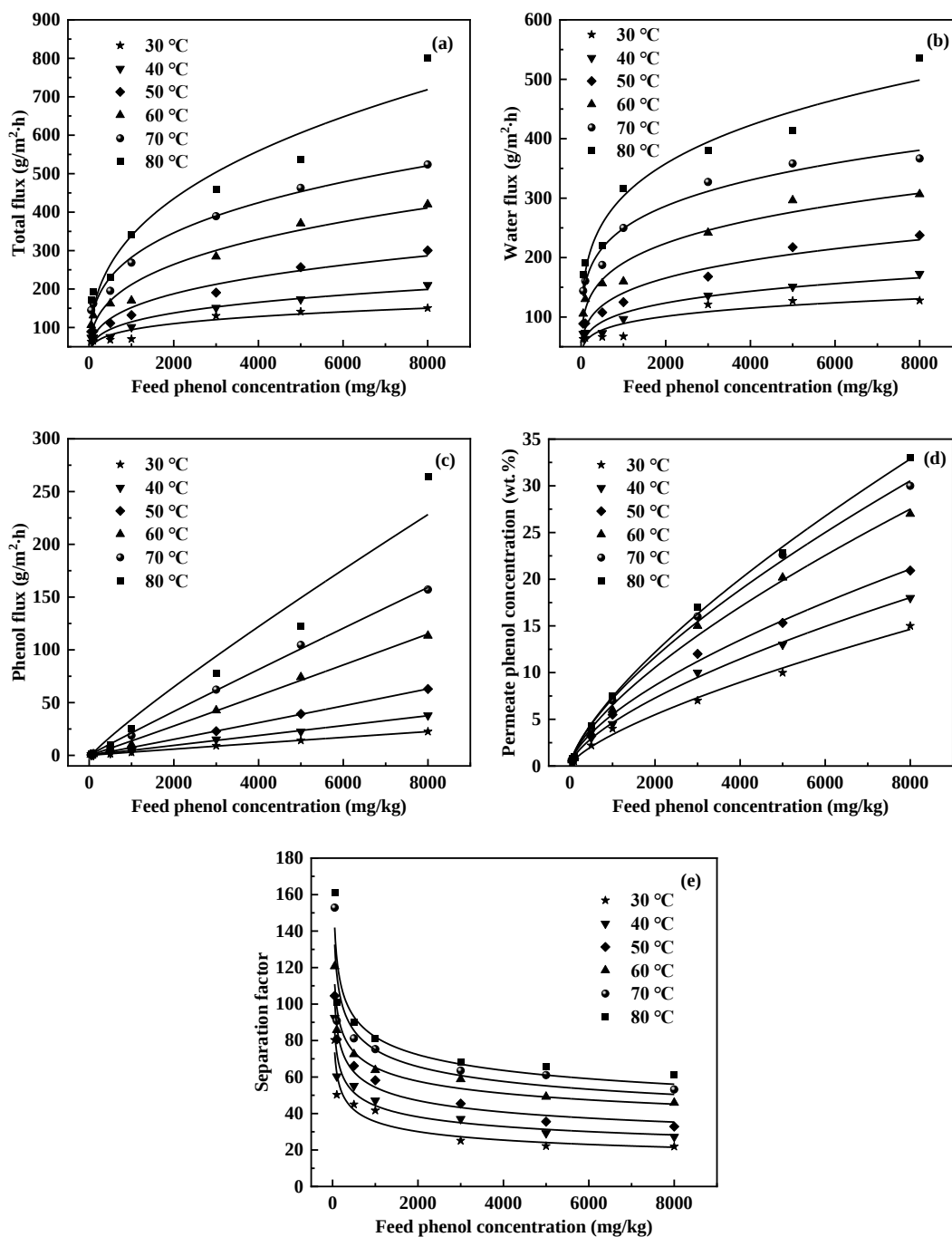


图7 苯酚溶液浓度与渗透汽化温度对(15)PFDA/PEBA-2533膜分离性能的影响

Fig.7 Effect of phenol concentration and pervaporation temperature on the separation performance of (15)PFDA/PEBA-2533 membrane

降至68.27。

对于不同浓度的苯酚溶液(50 - 8000 mg/kg), 水通量和苯酚通量与温度 T 的关系如图8所示。由图可以看出苯酚和水的 $\ln J$ 与 $1/T$ 均呈线性关系,说明二者的通量与温度 T 的关系符合 Arrhenius 公式^[42]:

$$J_i = J_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right) \quad (8)$$

式中 $J_{0,i}$ 和 J_i (g/m²·h)分别表示指前因子和组分 i 的渗透通量, T (K)为操作温度, $E_{A,i}$ 为组分 i 的表观活化能, R 为气体常数,值为8.314 (J/mol·K)。

由图8(a)和8(b)中拟合直线可分别计算得到其斜率,再结合 Arrhenius 公式进一步计算得到苯酚和

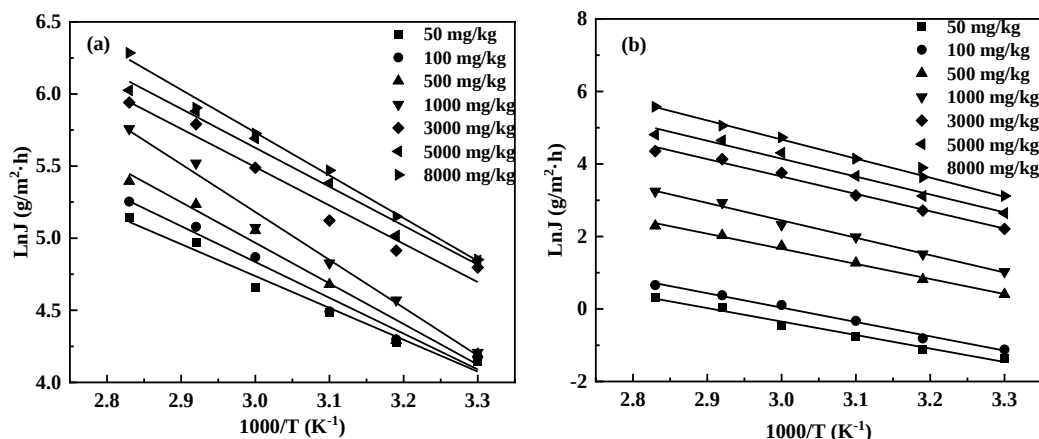


图8 渗透通量对数与温度倒数关系图:(a)水通量,(b)苯酚通量

Fig.8 Logarithm plot of permeation flux versus reciprocal temperature: (a)Water, (b)Phenol

水渗透穿过膜层的表观活化能,表观活化能包括渗透组分扩散活化能和蒸发焓,反映了渗透汽化过程中渗透分子需克服的能垒^[43-44]。苯酚和水渗透穿过膜层的表观活化能与苯酚溶液的浓度关系如图9所示,在我们考察的苯酚溶液的浓度范围内(50 - 8000 mg/kg),苯酚的表观活化能始终显著高于水的,这表明苯酚的渗透通量对温度变化更为敏感,因此在渗透汽化脱酚过程中,随着操作温度升高,分离因子会显著提高。

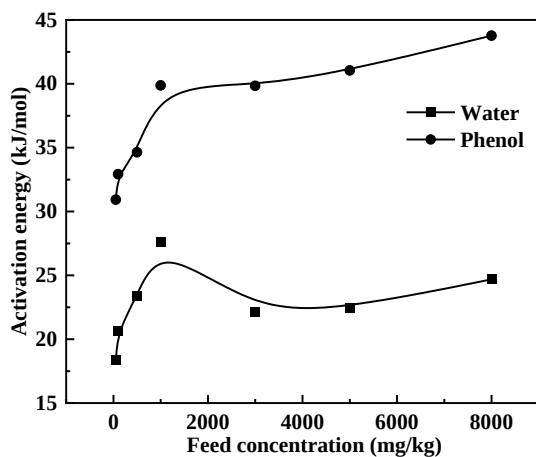


图9 苯酚溶液浓度对水和苯酚透过(15)PFDA/PEBA-2533膜的表观活化能的影响

Fig.9 Effect of phenol concentration on the apparent activation energy for the permeation of water and phenol through (15) PFDA/PEBA-2533 membrane

2.4 PFDA/PEBA-2533 共混膜稳定性考察

以(15)PFDA/PEBA-2533 共混膜做分离膜,于70 °C,对5000 mg/kg 苯酚溶液进行长周期定浓度渗透汽化分离实验,考察膜在分离过程中的稳定性,

结果如图10所示。在15 h的渗透汽化过程中,膜的选择性和总通量均未发生明显变化,表明该膜在苯酚溶液分离过程中具有良好的稳定性。

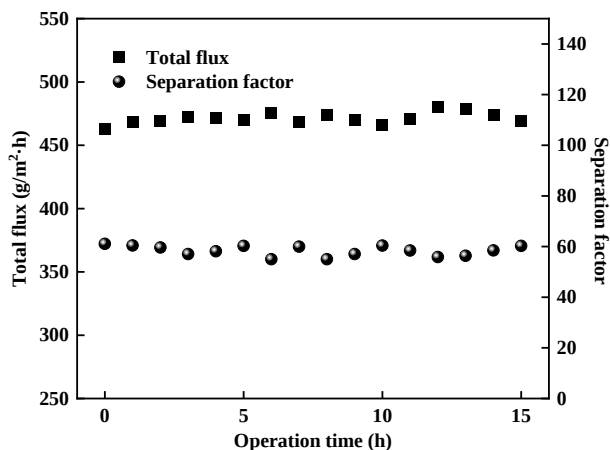


图10 (15)PFDA/PEBA-2533膜的长周期稳定性测试

Fig.10 Extended trial of (15)PFDA/PEBA-2533 membrane

2.5 膜对苯酚溶液分离性能的比较

表2汇总了文献报道的各类膜脱酚性能数据。虽然不同研究之间的条件存在差异,导致无法精准比较,但是仍可以看出本工作制备的氟化共混膜在较宽苯酚溶液浓度内,均显示出具有优势的分离因子。

3 结论

本论文采用全氟材料PFDA作为有机添加剂,通过共混法对PEBA-2533进行氟化改性,成功制备了高分离性能的共混膜PFDA/PEBA-2533。当掺杂量不大于15 wt.%时,PFDA在PEBA-2533基质中均

表2 不同膜脱酚性能比较

Table 2 Comparison of dephenolization performance of different membranes

膜	进料浓度 wt. %	温度 ℃	厚度 μm	总通量 kg/m ² ·h	分离因子	参考文献
PDMS	1.0	70	50	0.37	21	[14]
PEBA-2533	0.1	80	30	1.38	32	[32]
	0.8	80	30	1.60	28	
PBAT	0.6	60	20	5.12	37.04	[19]
	1.0	60	20	6.90	27.85	
50 wt.%PEBA2533-PU	0.1	40	40	0.094	9.95	[16]
5 wt.%OA-PDMS	0.5	70	250	0.33	6.3	[15]
10 wt.% ZIF-8/PEBA2533	0.1	70	50	1.05	98	[12]
	0.8	70	50	1.31	53	
MAF-6-7@PEBA2533/PVDF	0.1	80	13-15	3.52	25.90	[21]
	0.6	50	13-15	1.03	17.5	
40 wt.%Co-UMOFNs-PEBA2533/PVDF	0.1	80	22.59	0.60	47.97	[22]
	0.7	70	22.59	1.28	36	
ZIF-71(28.6 wt.%)/PEBA2533	0.6	60	25	0.73	50	[20]
BMIL-101/PEBA2533-3/PVDF	0.1	80	13.22	6.19	16.21	[13]
	0.9	50	13.22	1.98	39.78	
(15)PFDA/PEBA-2533	0.1	80	60	0.34	81.08	本工作
	0.8	80	60	0.80	61.11	

匀分散;超过 15 wt.%后则出现团聚现象。PFDA 的添加使膜的疏水性和对苯酚的亲水性增强,含 15 wt.% PFDA 的共混膜具有最大的水接触角(93.38°)和苯酚溶胀度(17.4%)。增大 PFDA 掺杂量(0 - 20 wt.%),膜的苯酚通量和分离因子均先增大后减小,PFDA 掺杂量为 15 wt.%的膜分离性能最好。增大渗透汽化的操作温度(30 - 80 ℃),膜的分离因子和渗透通量都随之增大。增大苯酚溶液的浓度(50 - 8000 mg/kg),膜的渗透通量增大而分离因子降低。在分离性能最好的(15)PFDA/PEBA-2533膜上,于 80 ℃的渗透汽化操作温度下,原料液苯酚浓度从 50 mg/kg 增加至 8000 mg/kg,该膜分离因子从 161.29 下降至 61.11,总渗透通量从 172 g/m²·h 增大到 800 g/m²·h。该膜在对苯酚溶液 15 h 的渗透汽化分离过程中,分离性能良好。本工作为高分离性能的优先透过有机物膜提供了设计思路。

符 号 说 明

A ——膜的有效面积, m²
 C_{phenol} ——苯酚浓度, wt. %
 $E_{A,i}$ ——组分 i 的表观活化能
 J ——渗透通量, g/m²·h
 PSI ——渗透汽化分离指数, g/m²·h

R ——气体常数

SD ——溶胀度, %

t ——测透组分收集时间, h

W ——收集的渗透组分质量, g

W_0 ——干膜的质量, g

W_1 ——在溶液中浸泡 48h 后的湿膜质量, g

W_d ——达到吸收饱和的湿膜干燥去除水后的质量, g

X_A, X_B ——原料侧苯酚和水质量分数

Y_A, Y_B ——渗透侧苯酚和水的质量分数

$\alpha_{A/B}$ ——分离因子

参 考 文 献

- [1] Bibi A, Bibi S, Abu-Dieyeh M, et al. Towards sustainable physiochemical and biological techniques for the remediation of phenol from wastewater: A review on current applications and removal mechanisms[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, **417**: 137810.
- [2] Zhou Y, Liu H, Zhang Y, et al. Strong interaction between the hydrophobic deep eutectic solvent and phenol enables efficient separation of aqueous and phenol system[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, **199**: 107247.
- [3] 毛恒, 王月, 王森, 等. APETS 改性 ZIF-L/PEBA 混合基质膜强化渗透汽化分离苯酚研究[J]. 化工学报, 2022, **73**(3): 1389-1402.
- [4] Ahmaruzzaman M, Mishra S R, Gadore V, et al. Phenolic compounds in water: From toxicity and source to sustainable

- solutions - An integrated review of removal methods, advanced technologies, cost analysis, and future prospects[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, **12**(3): 112964.
- [5] Pan C, Liu Y P, Hu Y F, et al. Heat integrated extractive coupled pressure-swing distillation with dividing wall column technology for separating phenol/pyridine from coal gasification wastewater[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, **304**: 121038.
- [6] Sadrmousavi-Dizaj A, Xu D M, Zhang L Z, et al. Liquid-liquid equilibria and intermolecular interactions for extraction of 2-methyl phenol, 3-methyl phenol and phenol from water by a ternary hydrophobic deep eutectic solvent[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2025, **167**: 105845.
- [7] Zhang J W, Shao S J, Guo Q, et al. Co-removal of phenol and Cr (VI) by high gravity coupled heterogeneous catalytic ozonation-adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **358**: 130297.
- [8] Zhu Y X, Wang H, Jiang Q L, et al. Hexagonal boron nitride-doped carbon membrane as anode for the enhanced adsorption and electrochemical oxidation of phenol[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, **12**(3): 113002.
- [9] Xue T F, Wei J C, Zhu B Y, et al. Synergistic degradation of phenol in water by ozone and peroxymonosulfate with interfacial $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, **71**: 107298.
- [10] Mishra S, Sahoo N K, Sahoo P K, et al. Construction of a novel $\text{Ni-MoS}_2/\text{gC}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ heterojunction for efficient photocatalytic degradation of phenol[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2025, **174**: 114033.
- [11] Yu B X, Liu D P, Bian Z Y, et al. Identifying degradation mechanism of dissolved and particular organic matter by novelty hetero-2D-COS during petrochemical wastewater treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, **71**: 107299.
- [12] Ding C, Zhang X R, Li C C, et al. ZIF-8 incorporated polyether block amide membrane for phenol permselective pervaporation with high efficiency[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, **166**: 252-261.
- [13] Zhang Z M, Gou E F, Zhao Z Y, et al. Hydrophobically functionalized MIL-101/PEBA/PVDF composite membranes for phenol recovery by pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, **327**: 124900.
- [14] Wu P, Field R W, England R, et al. A fundamental study of organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of phenolic compounds from aqueous streams[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, **190**(2): 147-157.
- [15] Ye H, Zuo S Y, Yan X, et al. Pervaporation of oleyl alcohol-modified PDMS membranes: a comparison between the apparent and intrinsic performances for organics + water mixtures[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, **119**: 16-26.
- [16] Wu Y H, Fu X T, Tian G Q, et al. Pervaporation of phenol wastewater with PEBA - PU blend membrane[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, **102**: 101-109.
- [17] Pereira C C, Habert A C, Nobrega R, et al. New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process[J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, **138**(2): 227-235.
- [18] Budd P M, Elabas E S, Ghanem B S, et al. Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity[J]. *Advanced Materials*, 2004, **16**(5): 456-459.
- [19] Zhang M, Xu Q, Liu C L, et al. Application of a biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) membrane for phenol pervaporation recovery[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, **25**(26): 17657-17666.
- [20] Cao X T, Wang K A, Feng X S. Incorporating ZIF-71 into poly (ether-block-amide) (PEBA) to form mixed matrix membranes for enhanced separation of aromatic compounds from aqueous solutions by pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **300**: 121924.
- [21] Khan R, Ul Haq I, Mao H, et al. Enhancing the pervaporation performance of PEBA/PVDF membrane by incorporating MAF-6 for the separation of phenol from its aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, **256**: 117804.
- [22] Liu L, Li Y B, Xu M, et al. 2D Co-UMOFNs filled PEBA composite membranes for pervaporation of phenol solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **285**: 120414.
- [23] Soloukpour S, Saljoughi E, Mousavi S M, et al. PEBA/PVDF blend pervaporation membranes: preparation and performance[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, **28**(1): 113-123.
- [24] Buckwalter D J, Dennis J M, Long T E. Amide-containing segmented copolymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, **45**: 1-22.
- [25] 方丽君, 王景梅, 林巧靖, 等. 二苯并-18-冠醚-6/聚醚嵌段酰胺膜富集水中苯酚性能研究[J]. *化工学报*, 2021, **72**(7): 3716-3727.
- [26] Gaines L G T. Historical and current usage of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A literature review[J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 2022, **66**(5): 353-378.
- [27] I, Govinna N, Cebe P, et al. Superoleophilic, mechanically strong electrospun membranes for fast and efficient gravity-driven oil/water separation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, **1**(4): 765-776.
- [28] Yu W T, Song X F, Liu Y H, et al. Synthesized PSFS empowering electrospun PLA fiber membranes for efficient and durable separation of oil/water mixtures[J]. *Polymer*, 2025, **338**: 128996.
- [29] Liu K, Qi K L, Zhao Y J, et al. Preparation and properties of super-hydrophobic $\text{TiO}_2/\text{POTS}/\text{PP}$ microfiltration membrane for oil/water separation[J]. *Materials Letters*, 2020, **263**: 127237.
- [30] Ma W J, Zhao J T, Oderinde O, et al. Durable superhydrophobic and superoleophilic electrospun nanofibrous membrane for oil-water emulsion separation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **532**: 12-23.
- [31] Qiu X, Li N J, Ma X S, et al. Facile preparation of acrylic ester-based crosslinked resin and its adsorption of phenol at high concentration[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(1): 745-751.
- [32] Li Y J, Yuan H B, Gao F, et al. Amino-functionalized ZIF-L crystals: Improved interfacial compatibility and pervaporation performance in mixed matrix membranes for phenol/water separation[J]. *Applied Surface Science*, 2025, **710**: 163857.
- [33] Zhang X R, Zhang T, Wang Y H, et al. Mixed-matrix membranes based on Zn/Ni -ZIF-8-PEBA for high performance CO_2 separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, **560**: 38-46.
- [34] Bayram F, Mercan E S, Karaman M. One-step fabrication of superhydrophobic-superoleophilic membrane by initiated chemical vapor deposition method for oil - water separation[J].

- Colloid and Polymer Science, 2021, **299**(9): 1469–1477.
- [35] Özparpucu M, Windeisen-Holzhauser E, Wegener G, et al. A new analytical approach to investigate the influence of wood extracts on the curing properties of phenol-resorcinol - formaldehyde (PRF) adhesives[J]. Wood Science and Technology, 2022, **56**(2): 349–365.
- [36] Mohammad Alwi M A, Normaya E, Ismail H, et al. Two-dimensional infrared correlation spectroscopy, conductor-like screening model for real solvents, and density functional theory study on the adsorption mechanism of polyvinylpyrrolidone for effective phenol removal in an aqueous medium[J]. ACS Omega, 2021, **6**(39): 25179–25192.
- [37] Wei J, Ma Y L, Qin Z K, et al. Membrane fabricated via a facile non-solvent induced microstructure re-arrangement with superior CO₂ separation performances[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **320**: 124182.
- [38] Wijmans J G, Baker R W. The solution-diffusion model: a review [J]. Journal of Membrane Science, 1995, **107**(1/2): 1–21.
- [39] Du N Y, Park H B, Dal-Cin M M, et al. Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO₂ separations [J]. Energy & Environmental Science, 2012, **5**(6): 7306–7322.
- [40] Hao X G, Pritzker M, Feng X S. Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions[J]. Journal of Membrane Science, 2009, **335**(1/2): 96–102.
- [41] Galiano F, Castro-Muñoz R, Figoli A. Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation: from membrane fabrication to application[J]. Membranes, 2021, **11**(3): 162.
- [42] Plazek D J, Ngai K L. Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts[J]. Macromolecules, 1991, **24**(5): 1222–1224.
- [43] Xue Y X, Dai F F, Yang Q, et al. Fabrication of PEBA/HZIF-8 pervaporation membranes for high efficiency phenol recovery[J]. ACS Omega, 2022, **7**(27): 23467–23478.
- [44] Feng X S, Huang R Y M. Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes[J]. Journal of Membrane Science, 1996, **118**(1): 127–131.