

分类号: X703

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210620132

两亲性共聚物超滤膜的结构调控及其吸附和分离性能 研究

Investigation on the structural regulation, adsorption and
separation performance of amphiphilic copolymer ultrafiltration
membranes

学生姓名: 汪猛

指导教师: 唐海 (教授)

专 业: 环境科学与工程

研究方向: 环境功能材料

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：汪猛

日期：2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：汪猛

日期：2024 年 5 月 28 日

指导教师签名：唐海

日期：2024 年 5 月 28 日

两亲性共聚物超滤膜的结构调控及其吸附和分离性能研究

摘要

超滤因其低能耗、高纯化效率和多功能性而显示出巨大的废水处理潜力。传统的商业膜聚合物如聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚砜 (PSF) 聚醚砜 (PES) 等, 由于其卓越的加工性能、优异的化学和机械稳定性以及低成本备受关注。然而, 这些商业膜普遍存在一个问题, 即表面具有较强的疏水性, 可能导致严重的膜污染。同时在制备超滤膜过程中热力学的不稳定性会导致膜难以获得均匀的孔隙。与传统商业膜聚合物不同, 两亲性共聚物分子同时含有疏水链和亲水链, 由于不同链段在物理化学性质上的差异, 在纳米尺寸下引发微相分离, 形成高度有序的孔隙结构, 有助于突破膜的渗透性和选择性之间的“权衡”效应。因此, 本研究通过超酸催化共聚反应在分子结构上调控两亲性共聚物并制备了新型超滤膜, 探索了其吸附和分离性能。

通过 N-甲基-4-哌啶酮与 1,4-丁磺酸内酯进行季铵化反应, 合成了两性离子哌啶单体 (zwPip)。利用超酸催化制备了对三联苯、哌啶单体和两性离子哌啶单体的两亲性共聚物 (ZW-x%)。通过核磁共振波谱 ($^1\text{H NMR}$)、傅立叶红外光谱 (FT-IR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 证实了聚合物的元素和结构组成, 并使用非溶剂诱导相分离 (NIPS) 法制备了超滤膜。研究结果显示随着 zwPip 含量的增加, 超滤膜的接触角逐渐降低, 亲水性增强。亲水性的增强导致膜发生了延时分相, 由指状孔结构转变为海绵孔结构。超滤膜的纯水通量

从 ZW-0%膜的 151.15 LMH bar⁻¹ 增加到 ZW-2%膜的 196.97 LMH bar⁻¹, 牛血清白蛋白 (BSA) 的截留率从 91.79%提高至 98.35%。zwPip 的含量增加显著提高超滤膜的抗污染性能。其中 ZW-2%膜的通量恢复率 (FRR) 达到了 92.95%, 高于 ZW-0%膜的 90.40%。这表明了该共聚物材料具有优异的膜的渗透性和选择性之间的权衡。

两亲性共聚物因其可调控的结构, 在水中污染物去除、选择性分离等领域取得了进展。冠醚 (二苯并-18-冠-6-醚) 引入聚合物中可以改善其亲水性, 并且由于独特的空腔结构, 还显著增强对阳离子染料的亲和力。通过超酸催化制备了冠醚、对三联苯和靛红两亲性共聚物 (CR-based), 通过 ¹H NMR 证明了其成功合成。使用 NIPS 法制备了 CR-based 多孔超滤膜 (CRPM)。通过热重 (TGA) 和比表面积及孔隙度分析 (BET) 证实了 CRPM 具有热稳定性并且还具有丰富的微孔和多级孔结构。选择三种典型的阳离子染料: 罗丹明 B (RhB)、亚甲基蓝 (MB)、结晶紫 (CV) 和一种阴离子染料: 甲基橙 (MO) 来评价吸附行为。吸附等温线和动力学结果表明, Freundlich 和准一级动力学模型能够很好地拟合吸附数据。热力学参数表明染料在 CRPM 上的吸附过程是一个自发的吸热反应。CRPM 对阳离子染料表现出优异的吸附性能, 与报道的吸附膜相比, RhB 表现出更高的最大吸附容量。动态吸附-解吸过滤显示出快速的去除效率, RhB、MB 和 CV 的去除率在 5 次循环后分别达到 99.09%、98.63%和 99.14%。当应用于实际的染色废水时, CRPM 膜的过滤体积是传统 PVDF 膜的 2.4 倍。采用密度泛函理论计算解释了吸附机理,

这些计算证实了静电相互作用、氢键和 π - π 相互作用在促进阳离子染料高效吸附中的重要作用。

关键词：超滤膜，两性离子，两亲性共聚物，抗污染，吸附

INVESTIGATION ON THE STRUCTURAL REGULATION, ADSORPTION AND SEPARATION PERFORMANCE OF AMPHIPHILIC COPOLYMER ULTRAFILTRATION MEMBRANES

ABSTRACT

Ultrafiltration exhibits enormous potential for wastewater treatment due to its low energy consumption, high purification efficiency, and versatility. Traditional commercial membrane polymers such as poly(vinylidene fluoride) (PVDF), polysulfone (PSF), and polyethersulfone (PES) have garnered attention for their outstanding processing performance, excellent chemical and mechanical stability, and cost-effectiveness. However, these commercial membranes commonly suffer from a prevalent issue: strong surface hydrophobicity, leading to potential severe membrane fouling. Additionally, the thermodynamic instability during ultrafiltration membrane preparation can result in difficulties in obtaining uniform pore structures. In contrast to traditional commercial membrane polymers, amphiphilic copolymers contain both hydrophobic and hydrophilic chains within their molecular structure. Due to the differences in the physical and chemical properties of these different segments, amphiphilic copolymers undergo microphase separation at the nanoscale, forming highly ordered porous structures. This phenomenon contributes to overcoming the "trade-off" effect between membrane permeability and selectivity. Therefore, this study utilized superacid-catalyzed copolymerization to regulate the molecular structure of amphiphilic copolymers and prepare novel ultrafiltration membranes, investigating their adsorption and separation performance.

The synthesis of amphiphilic zwitterionic pyridine monomer (zwPip) was achieved through quaternization reaction between N-methyl-4-piperidone and 1,4-butanedisulfone. Amphiphilic copolymers (ZW-x%) containing trimer of phenyl, pyridine monomer, and zwitterionic pyridine monomer were prepared via superacid

catalysis. The elemental and structural composition of the polymers was confirmed using nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Ultrafiltration membranes were fabricated using non-solvent induced phase separation (NIPS) method. The research findings revealed a gradual decrease in contact angle and enhancement of hydrophilicity with increasing zwPip content. The heightened hydrophilicity resulted in delayed phase separation of the membrane, transitioning from finger-like pore structure to sponge-like pore structure. The pure water flux of the ultrafiltration membrane increased from 151.15 LMH bar^{-1} for ZW-0% membrane to 196.97 LMH bar^{-1} for ZW-2% membrane, while the bovine serum albumin (BSA) retention rate improved from 91.79% to 98.35%. The increased zwPip content significantly enhanced the anti-fouling properties of the ultrafiltration membrane, with the flux recovery rate (FRR) of ZW-2% membrane reaching 92.95%, higher than 90.40% for ZW-0% membrane. These results indicate a balance between membrane permeability and selectivity, showcasing the excellent performance of the copolymer material.

Amphiphilic copolymers have made advances in the fields of pollutant removal and selective separation in water due to their tunable structures. The incorporation of crown ether (dibenzo-18-crown-6-ether) into polymers can improve their hydrophilicity and significantly enhance their affinity for cationic dyes owing to the unique cavity structure. Amphiphilic copolymers (CR-based) comprising crown ether, trimer of phenyl, and indigo were synthesized through superacid catalysis, as confirmed by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). CR-based porous ultrafiltration membranes (CRPM) were fabricated using the non-solvent-induced phase separation (NIPS) method. Thermal gravimetric analysis (TGA) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis confirmed the thermal stability of CRPM and revealed its rich microporous and hierarchical porous structure. Three typical cationic dyes, rhodamine B (RhB), methylene blue (MB), crystal violet (CV), and one anionic dye, methyl orange (MO), were selected to evaluate the adsorption behavior. Adsorption isotherms and kinetic results indicated that the Freundlich and pseudo-first-order kinetic models could effectively fit the adsorption data. Thermodynamic parameters

revealed that the dye adsorption onto CRPM was a spontaneous endothermic process. CRPM exhibited outstanding adsorption performance for cationic dyes, with RhB showing a higher maximum adsorption capacity compared to reported adsorption membranes. Dynamic adsorption-desorption filtration demonstrated rapid removal efficiency, with RhB, MB, and CV achieving removal rates of 99.09%, 98.63%, and 99.14% after 5 cycles, respectively. When applied to actual dye wastewater, the filtration volume of CRPM membranes was 2.4 times that of traditional PVDF membranes. Density functional theory calculations elucidated the adsorption mechanism, confirming the significant roles of electrostatic interactions, hydrogen bonds, and π - π interactions in facilitating efficient adsorption of cationic dyes.

Wang Meng (Environmental Science and Engineering)

Supervised by Prof. Tang Hai

KEY WORDS: Ultrafiltration membrane, Zwitterionic Amphiphilic copolymer, Anti-fouling, Adsorption

目录

摘要	I
ABSTRACT	IV
目录	VII
第一章 绪论	1
1.1 膜概述	1
1.1.1 超滤技术	3
1.2 聚合物膜材料的制备方法	4
1.2.1 非溶剂诱导相分离法（NIPS 法）	5
1.2.2 热诱导相分离法（TIPS 法）	5
1.2.3 蒸汽诱导相分离法（VIPS）	5
1.2.4 界面聚合法	6
1.3 膜污染	6
1.3.1 抗污染策略以及机制	7
1.4 超滤膜的表面改性	8
1.4.1 共混改性	8
1.4.2 表面涂覆	9
1.4.3 表面接枝	9
1.5 膜用聚合物的本体改性	10
1.5.1 两亲性共聚物	10
1.5.2 两性离子改性	12
1.6 染料废水概述	14
1.7 三联苯基聚合物在阴离子交换膜中的应用	15
1.8 研究内容及意义	16
1.8.1 研究意义	16
1.8.2 研究内容	17
1.8.3 技术路线	17
第二章 实验材料和表征方法	19
2.1 实验试剂及所用仪器	19

2.2 实验所用仪器.....	20
2.3 共聚物材料表征方法.....	21
2.3.1 核磁共振波谱 NMR	21
2.4 超滤膜表征方法.....	21
2.4.1 比表面积及孔隙度 BET	21
2.4.2 热重分析 TGA	21
2.4.3 扫描电镜 SEM 与孔隙率	21
2.4.4 原子力显微镜 AFM.....	21
2.4.5 傅立叶红外光谱 FT-IR.....	22
2.4.6 水接触角 CA.....	22
2.5 膜的渗透性能实验.....	22
2.6 膜的静态吸附实验.....	23
2.7 吸附机理分析.....	23
2.7.1 吸附动力学模型.....	23
2.7.2 吸附等温线模型.....	24
2.7.3 吸附热力学方程.....	24
第三章 两性离子化三联苯基超滤膜的制备以及性能研究	26
3.1 引言.....	26
3.2 1-甲基-1-磺丁基哌啶-4-酮单体 (zwPip) 的合成.....	27
3.3 含两性离子基团的聚(三联苯哌啶)的合成 (ZW-x%)	27
3.4 超滤膜的制备.....	28
3.5 膜的渗透、分离和抗污染性能.....	28
3.6 结果与讨论.....	28
3.6.1 核磁共振波谱 ^1H NMR	28
3.6.2 傅立叶红外光谱 FT-IR.....	29
3.6.3 X 射线光电子能谱 XPS.....	29
3.6.4 膜的形态和结构.....	30
3.6.5 水接触角 CA.....	32
3.6.6 原子力显微镜 AFM.....	32

3.6.7 超滤膜的渗透和分离性能.....	34
3.6.8 超滤膜的防污性能.....	35
3.6 本章小结.....	37
第四章 含冠醚共聚物多孔膜的制备及其对阳离子染料的吸附性能	39
4.1 引言.....	39
4.2 CR-based 共聚物的制备	40
4.3 CR-based 超滤膜（CRPM）的制备.....	41
4.4 吸附实验.....	41
4.4.1 CRPM 吸附染料的动力学实验.....	41
4.4.2 CRPM 吸附染料的等温及热力学实验.....	41
4.4.3 CRPM 吸附染料受离子强度影响实验.....	41
4.5 结果与讨论.....	42
4.5.1 共聚物的表征.....	42
4.5.2 CRPM 的形貌.....	43
4.5.3 CRPM 的热稳定性.....	44
4.5.4 CRPM 的孔径结构.....	45
4.5.5 CRPM 的吸附等温线.....	45
4.5.6 吸附动力学.....	48
4.5.7 吸附热力学.....	51
4.5.8 无机盐浓度对染料吸附的影响.....	52
4.5.9 动态吸附-解吸分离	53
4.5.10 DFT 计算与吸附机理	56
4.6 本章小结.....	59
第五章 结论与展望	60
5.1 结论.....	60
5.2 展望.....	61
参考文献	62
攻读学位期间发表的学术论文目录	76
致谢	77

第一章 绪论

1.1 膜概述

水资源和能源短缺问题日益严重，并成为全球性挑战。全球超 10 亿人缺乏清洁饮用水，这是人类的基本需求。另外，超过 20 亿人没有足够的卫生设施，每年有近 200 万人死于不洁水源或污水传播的水传播疾病。粮食短缺往往是由于水资源不足导致，因为农业用水占据了人类用水总量的 70%^[1]。地球上仅有 3% 的水是淡水，而且大部分水需要进行一定程度的净化才能安全饮用或用于其他有益用途^[2]，全球水资源分布概况如图 1-1 所示。然而，随着对淡水需求的不断增加，人们越来越多地转向非传统水源，如必须进行能源密集型脱盐处理的海水^[3]。

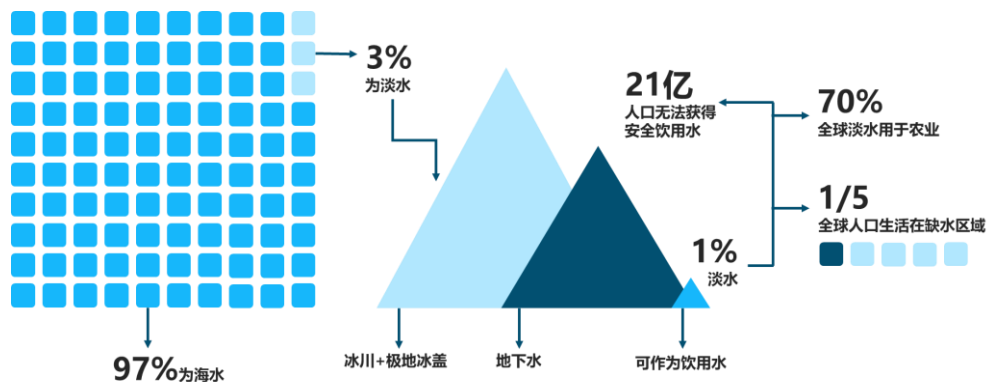


图 1-1 全球水资源分布概况

Fig. 1-1 Overview of the global distribution of water resources

分离是现代工业生产中至关重要的过程之一。传统的分离方法主要依赖于热过程，如蒸馏、干燥和蒸发等，但这些方法通常能耗高、成本高。随着节能减排的迫切要求，越来越多的节能分离技术通过优化传统方法的流程或寻找新的代替方法被开发出来。膜分离技术是一种灵活的技术，能够在多种不同的情况下对动态条件做出高响应^[4]。近年来，膜分离技术因其相对于传统分离方法的环保和经济优势，被广泛应用于分离过程中^[5]。膜具有高度特异性和选择性，因为它们会根据要分离的物质的大小或物理化学特征呈现出适当的形态，这使得传统处理方法无法完全去除的各种污染物得以去除^[6]。膜系统采用紧凑型模块制造，可以轻松的扩大规模。此外，这些模块可与其他常规处理相结合，以

提高效率并降低总体成本^[7, 8]。一般来说,膜在水和废水处理中的应用对环境的影响较小,因为它们减少了额外产品的使用,从而降低了有毒副产物形成的可能性^[9]。因此,膜技术的发展为解决能源、资源和环境危机提供了一条潜在的途径。

膜分离技术能够去除各种污染物,从特征尺寸为微米量级的大型胶体、藻类和细菌,到水合半径为埃量级的单个离子^[2]。膜分离技术是指借助某种推动力(主要为浓度差、压力差、温度差和电位差等),其中一相的某种组分能够选择性地透过膜而进入另一相,从而实现膜对双组分或多组分体系的分离、纯化和富集作用。膜技术被广泛应用于水处理、食品饮料纯化、制药工程、医疗过滤、空气净化、工业分离、燃料电池隔膜等领域。膜材料是膜技术的核心,近代高分子科学的发展为膜技术提供了众多性能优良的膜材料,目前绝大多数膜技术都基于有机高分子膜。膜材料的选择与制备不仅要考虑到膜的渗透性、选择性、机械强度、抗污染性能等特征,还需要考虑材料的可加工性、化学稳定性、热稳定性、制膜成本等因素。许多聚合物,如聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚偏氟乙烯(PVDF)、醋酸纤维素(CA)、聚丙烯(PP)、聚丙烯腈(PAN)和聚酰胺等,都具有适当的材料特性。近年来,以提高传统分离膜材料渗透性、选择性、抗污染等性能为特征的高性能化,成为膜分离技术领域的新的发展趋势。

在水处理的应用中,根据孔径和应用范畴分,可以分为微滤膜(MF)、超滤膜(UF)、纳滤膜(NF)、反渗透膜(RO)等。MF的孔径约为1 μm ,可用于去除大的胶体、微生物、细胞和病毒等。UF具有比MF更小的孔,它们用于从各种介质中去除较小的胶体,蛋白质和其他大分子。MF和UF主要通过尺寸排除实现分离;大于膜孔径的溶质被排斥,而小于膜孔径的溶质(包括水)则流经孔隙结构^[2]。NF具有非常小的孔,盐和水通过其选择层的传输是通过扩散、对流和静电作用的组合来去除^[10, 11]。RO是一种致密(无孔)膜,可以去除水中的盐分,实现苦咸水或海水的淡化。水在RO中的传输是通过溶液扩散机制进行的^[12]。对于离子物种,如盐类,NF的设计通常对多价离子有较高的去除率,但对单价离子没有很高的去除率,而RO通常对单价离子和多价离子都有较好的去除率^[13-15]。不同膜及其截留物质如图1-2所示。

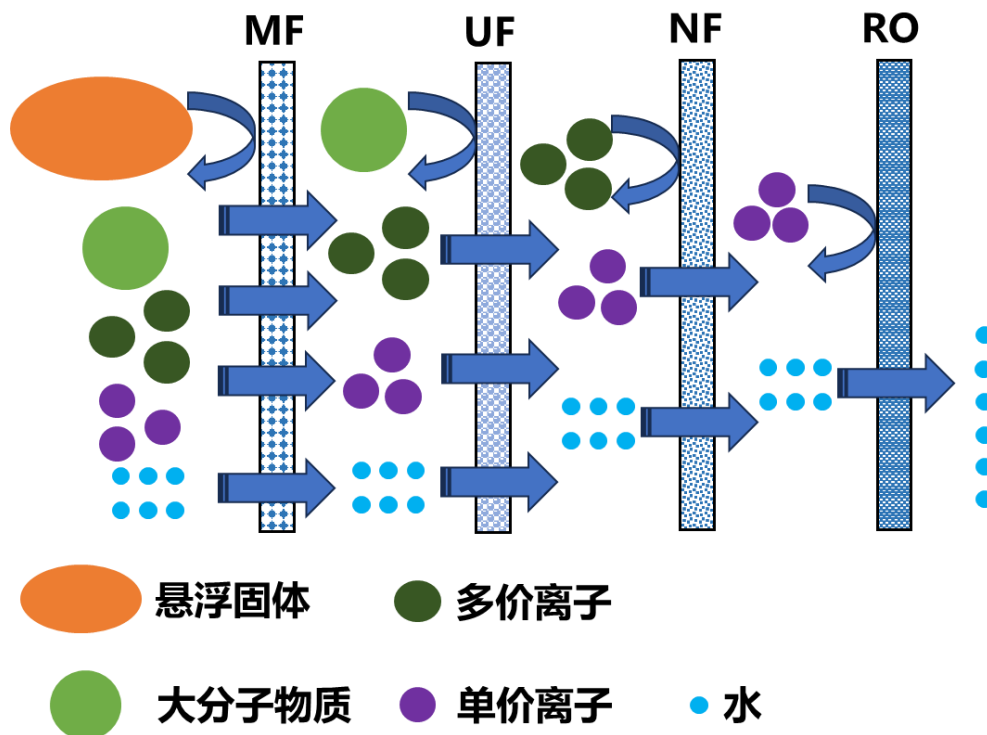


图 1-2 不同压力驱动膜及其截留物质示意图

Fig. 1-2 Schematic diagrams of different pressure-driven membranes and their retained substances

1.1.1 超滤技术

UF 是一种基于压力驱动膜的分离过程，其中孔径在 2-100 nm 范围内的多孔膜能够实现纳米级物质的分子分离^[1, 16]。鉴于多孔结构对分离效率的影响，UF 已被广泛用于工业分离和科研纯化过程，主要用于浓缩悬浮固体、天然有机物、胶体颗粒和大分子物质^[17-19]。UF 系统主要用于蛋白质纯化，除了在研究领域的应用外，UF 系统的这种分子尺寸筛分特性还在工业分离技术中发挥了重要作用。UF 系统在纯化大量蛋白质分离方面显示出卓越的能力，主要是通过物理屏障来纯化牛奶蛋白质和酶^[20, 21]。总之，UF 工艺可以直接取代其他传统处理方法，因为其能耗低，占地面积小，最重要的是可以连续耐受运行。因此，UF 系统可以作为先进的分离技术来使用，它在产生清洁水系统发挥着持久的重要作用。

在超滤分离过程中，膜通常以各种构型使用，主要形式为不对称多孔膜、中空纤维膜、管状组件等^[22, 23]。然而，就工业规模的超滤分离过程中使用的膜的形式或方法而言，特定膜系统的适用性和潜在效用主要取决于膜材料的能力，

它不仅必须在环境条件下，而且必须在重要的实际条件下（包括浓度梯度、低到高的进料压力和高温）具有高分离性能。在材料方面，超滤膜通常分为无机膜和聚合物膜。虽然微孔非对称无机膜拥有适度的渗透性和选择性以及出色的化学和热稳定性并且有良好的分离特性，然而，高昂的成本和可重复性差的局限限制了其广泛应用^[24]。超过 90% 的超滤膜由聚合物材料制成，其中许多材料已成功商业化并应用于众多工业领域，被公认为超滤分离过程中的首选材料。与传统的分离技术相比，聚合物膜因其卓越的渗透性能、较小的操作占地面积或较大的比表面积以及较低的制造成本而成为超滤技术中最重要的分离材料^[25]。

1.2 聚合物膜材料的制备方法

将聚合物通过某种制膜方法加工成可用于膜分离过程的膜材料，是实现膜分离技术应用的重要步骤。不同的聚合物有不同的制膜方法，不同的加工方法所制备的膜材料在膜结构和性能上也存在显著差异。通常，聚合物膜的制备过程需要使用有机溶剂。例如 MF 和 UF 通常是通过相转化工艺制备的，即首先将膜用聚合物溶解在与水混溶的极性有机溶剂中。然后将聚合物溶液浇铸成薄膜，在与聚合物的非溶剂（通常是水或水溶液）接触时，溶剂与非溶剂迅速交换，使聚合物沉淀、形成多孔的固体膜^[2]。这一过程被称为非溶剂诱导相分离（NIPS）^[26]。有时，在聚合物溶液中加入附加剂（如聚乙烯吡咯烷酮或聚乙二醇）以帮助孔隙形成。生产这种多孔膜的相分离过程也可以通过以下方式实现：将聚合物溶液与潮湿的大气接触（而不是与液态水接触），冷却热聚合物溶液（所谓的热诱导相分离（TIPS））或蒸发有机溶剂^[2]。还有另外一种可控工艺，即蒸汽诱导相分离（VIPS），可以实现对膜结构的出色控制，能影响 VIPS 制备聚合物结构的参数有暴露时间和 VIPS 室中的相对湿度^[27-30]。

目前，大多数 RO 和 NF 都是通过界面聚合制备的^[14,31]。在此过程中，在多孔支撑层上形成一层薄而致密的聚酰胺层，该层负责盐/水分离，而支撑层则是为膜提供机械完整性，以承受海水淡化所需的压力。虽然许多不同的聚酰胺系统已被测试用作脱盐膜的选择层，但哌嗪（PIP）和三甲基酰氯（TMC）单体是大多数 RO 和 NF 的主要成分。

1.2.1 非溶剂诱导相分离法（NIPS 法）

非溶剂诱导相分离法又称浸没沉淀相转化法，目前工业上大部分超滤/微滤膜材料采用这一方法制备。在 NIPS 法制备膜的过程中，成膜体系至少包含三个组分，即聚合物、溶剂和非溶剂，其中溶剂和非溶剂必须完全互溶。首先，将聚合物溶解在溶剂中，形成均一的铸膜液，然后利用刮刀将铸膜液均匀的刮涂在玻璃板（支撑体）上，然后连同玻璃板浸入由非溶剂组成的凝固浴中。在此过程中，溶剂和非溶剂通过膜-凝固浴界面相互扩散，当溶剂和非溶剂之间的交换达到一定程度，就会发生分相。当体系发生分相后，随着溶剂和非溶剂的进一步交换，体系发生膜孔的凝聚、富聚合物相的固化等过程，最终形成具有不对称结构的聚合物多孔膜。

1.2.2 热诱导相分离法（TIPS 法）

在众多的制膜方法中，TIPS 法以其材料的使用范围广、制膜过程容易调控、膜材料强度高等优点受到越来越多的重视。该方法是将聚合物与高沸点、低分子量的稀释剂在高温时形成均相溶液，在成型后，降低体系温度，发生固-液或液-液相分离，脱除稀释剂后形成聚合物多孔膜。这种由温度改变驱动相分离的方法称为 TIPS 法。对于许多结晶性的、带有强氢键作用的聚合物，室温下在溶剂中的溶解度差，不能用传统的 NIPS 法制膜，TIPS 法为这类聚合物膜的制备提供了可能。

TIPS 法制备多孔膜的主要包括以下步骤：聚合物在高温下溶于高沸点的稀释剂，形成均相铸膜液；铸膜液再经过模具，形成薄膜状等形状；铸膜液浸入冷却浴中，在冷却过程中发生相分离，聚合物固化成膜；使用低沸点萃取剂将初生膜中的稀释剂萃取去除；蒸发脱出萃取剂，得到聚合物多孔膜。

1.2.3 蒸汽诱导相分离法（VIPS）

在这种方法中，将铸膜液刮涂在支撑体上，置于被非溶剂蒸汽氛围中，随着非溶剂扩散到薄膜溶液中，溶剂和非溶剂发生交换，膜便慢慢形成。相对于 NIPS 法，VIPS 法成膜过程中溶剂和非溶剂的相转化要慢得多，相当于进行延时分相过程，利用这种方法可以得到无皮层的多孔膜。在 NIPS 法制备平板膜的过程

程中，有时会加入在空气中暴露的步骤，由于空气中水蒸气和溶剂具有很强的亲和性，这一暴露过程常常伴随水蒸气扩散进入薄膜溶液，而溶剂也会由一定程度的挥发，因此这一过程常常是 NIPS 和 VIPS 两种方法相伴的成膜过程。

1.2.4 界面聚合法

界面聚合是利用两种反应活性很高的单体或预聚物在两个互不相容的溶剂界面处发生聚合，从而在支撑基膜的表面形成一层薄的致密的选择层。为了形成界面聚合选择层，首先将支撑基膜浸入预先含有活泼单体或预聚物水溶液中，浸泡一段时间后清除膜表面多余的溶液，晾置一段时间，再浸入含有另一种活泼单体的油性溶液，两种单体在界面发生形成致密的聚合物薄层。在浸入步骤完成后，通常要对膜进行热处理，促进界面反应完全。

1.3 膜污染

在过去的几十年中，膜污染仍然是膜技术实施的一个巨大障碍。膜污染是指进料中存在的各种污染物基于物理、化学作用或因浓差极化引起料液中微粒、胶体离子或大分子溶质在膜表面或膜孔内吸附、沉积造成膜孔变小或堵塞，膜通量与分离特性下降的现象，这增加了渗透阻力，从而增加了运行成本，缩短了膜的使用寿命^[32, 33]。根据膜污染在物理清洗和化学清洗中的可去除性，将膜污染分为可去除污染、不可去除污染和不可逆污染^[34]。可去除污染可通过物理清洗方法去除，如膜表面形成的滤饼层；不可去除污染是由污染物的附着造成的，可通过化学清洗消除；不可逆污染是由于污染物在膜孔中的堵塞和粘附污染物的吸收造成的，无法通过任何清洗方式去除^[35]。

根据污染物成分，膜污染可分为以下三类：（1）由废水中有机物（如有机酸、蛋白质、多糖等）引起的有机污染；（2）由沉积在膜表面的无机颗粒（如 CaCO_3 、硬石膏、 BaSO_4 、 CaSO_4 等）引起的无机污染；（3）由微生物在膜表面和孔隙上附着生长引起的生物污染，由生物质和细胞外高分子物质（EPS）组成^[36, 37]。一方面，污染物依据自身性质可以在膜表面形成滤饼、凝胶或结垢等附着层，导致膜的透过阻力增大，使溶剂渗透通量下降，而膜的截留率则可能出现两种变化趋势。一般而言，凝胶层具有较强的溶质截留作用而使得截留率

增大，而滤饼层或结垢层的溶质截留作用较弱，将导致膜表面附近的浓差极化现象严重使得表观截留率降低。另一方面，污染物也可以堵塞膜孔，使得膜的渗透通量下降、截留率增大。

1.3.1 抗污染策略以及机制

几乎所有类型的污染最初都是由污染物吸附造成的。而抗污染策略是依靠操作膜表面的物理化学或拓扑结构来削弱污染物与膜表面的相互作用，从而防止污染物的吸附或沉降^[38]。

根据膜与污染物之间的相互作用，在膜分离过程中，膜污染也受到膜材料的影响。可以通过表面粗糙度和疏水性来评估。粗糙的膜表面比光滑表面更容易结垢，膜表面的粗糙度越小，越有利于实现抗污染，尤其是当膜表面特征和溶质的特征尺寸相似时^[39, 40]。膜的粗糙度越大，膜表面越大，与污染物的结合面积越大，粗糙膜上的污染物会增加^[41]。

受细胞膜亲水性的抗污染表面的启发，亲水性表面构建的目的是抑制非特异性相互作用并防止污染附着在膜表面。较强的表面亲水性有利于膜污染控制，膜的亲水性越大，抗污染能力越强。这主要是因为一方面，污染物的吸附会导致延长的聚合物刷压缩，聚合物链的自由流动性受到限制^[42]，另一方面，亲水性聚合物刷可通过氢键或离子溶解作用在表面形成紧密的水合层，从而有效防止脱水熵效应引起的自由能变化对污染物的非特异性吸附^[43]。膜疏水性会增强膜表面与污染物之间的疏水相互作用，这对于控制膜污染是有害的。根据污染物与膜之间的疏水作用，污染物更容易附着在疏水膜上。膜材料基本上是有机高分子膜，由纤维素、聚砜、聚偏氟乙烯等高分子聚合物制备，具有疏水的化学特性。因此，疏水膜在超滤中非常常见。废水中的疏水性污染物很容易吸附在膜表面，导致膜孔的快速堵塞。出于这个原因，许多表面改性集中使疏水膜表面亲水化。假设亲水性表面紧密结合一层水，这阻止了水中污染物的沉积^[31]。

亲水性的膜表面可以成功抵御非迁移性污染物造成的污染，但通常无法有效抵御可扩散污染物造成的污染^[44]。此外，尽管亲水膜通常显示出较高的渗透水通量回收率，但在过滤过程中通量通常会急剧下降。所以人们开始关注低表面能表面的构造。这种抗污染策略目的与构建亲水表面阻止“污染附着”不同

而是削弱表面能，使附着的污染在水流剪切力作用下更容易从沉积表面去除，这就是“污染释放”^[45,46]。

因此，抗污染可以通过以下机制实现：（1）基于水合层效应^[47-49]和空间位阻效应^[42,50]，通过抑制直接接触和相互作用来抵御污染（污染抵御机制）；（2）基于低表面能效应^[45,51]，通过最小化相互作用强度来驱除污染（污染释放机制）。

1.4 超滤膜的表面改性

1.4.1 共混改性

表面改性可以通过在成膜前将表面改性添加剂（例如亲水性组分）掺入铸膜液中来实现。许多多孔膜（例如 MF 和 UF）通过相转化形成，其中铸膜液浇铸成膜，随后浸入非溶剂中，使聚合物固化^[52]。在相转化的过程中，铸膜液中的亲水材料将倾向于迁移到膜和孔壁表面。以这种方式，形成了主要由疏水性聚合物组成但具有亲水性表面的膜。Huang 等人通过一步法合成了两性离子 Tröger's base 聚合物（ZTB），并将其简单的加入到 TB 膜基质中，可以简单的调整 TB 基超滤膜的结构和性能。结果表明，TB/ZTB 共混超滤膜表现出比原始 TB 基超滤膜更高的总孔隙率、更大的表面孔径并且具有更高的 FRR 值，因此 ZTB/TB 共混超滤膜具有更好的渗透性和抗污染能力^[53]。Xie 等人通过向 PVC 膜基体中引入不同磺化度的磺化聚砜并通过 NIPS 法制备了 PVC/SPSF 超滤膜。表面大量亲水基团的存在是由于磺酸基团的在膜制备的过程中发生了表面偏析从而到达了膜表面。结果表明，PVC/SPSF 共混膜显示出高的通量值（880 LMH bar⁻¹）和高的 FRR 值（96%），说明 PVC/SPSF 共混膜具有良好的渗透和抗污染性能。除此以外，还具有出色的耐酸碱性^[54]。Dai 等人通过自由基聚合合成了亲水性氨基官能团 PIL[TFSI]，并通过 NIPS 法制备了 PIL[TFSI]/PPSU 混合超滤膜，PIL[TFSI]和 PPSU 之间的 π - π 相互作用和氢键阻碍了 PIL[TFSI]在过滤过程中的释放。其不仅对 BSA 显示出了高的去除率（>99.9%）并且对典型的阴离子染料（埃文斯蓝和刚果红）也展示了高的去除率（>99.9%）。其强的亲水性使混合超滤膜拥有强的抗污性能^[55]。

1.4.2 表面涂覆

与将材料掺入铸膜液中以在膜形成过程中优先迁移到表面不同, 该方法是在膜形成后直接用赋予表面特性的另一种材料涂覆该膜。这种涂层可以由通过二次作用(例如范德华力或静电相互作用)简单吸附到膜表面的材料或在膜表面原位固化(例如交联)以提供增强稳定性的材料组成。这些次级相互作用的强度取决于聚合物表面和表面改性剂的性质。Desiriani 等人将壳聚糖(CS)和绿茶多酚(GPT)作为天然的添加剂, 通过表面涂覆方法制备防污抗菌聚醚砜(PES)超滤膜。对大肠杆菌的抗菌率达到99%。并且观察到经过涂覆后的PES膜接触角的降低, 说明增强了膜的亲水性, 相应的提高了其防污性能。经过稳定性实验结果证实, 膜表面的涂覆层并无脱落, 具有较强的稳定性^[56]。Zhang 等人使用一种简单的方法, 通过在PVDF膜表面涂覆一层具有亲水和抗菌性能的季铵化氧化石墨烯(QGO)并随后与聚多巴胺(PDA)交联来制备纳米复合膜。结果表明QGO/PDA-PVDF膜具有较强的稳定性并且表现出优异的亲水性、分离性能、防污和抗菌性能。此外, 该膜在海水淡化的预处理领域具有一定的潜力^[57]。Meng 等人将Mxene纳米片沉积在多孔聚丙烯腈(PAN)基膜上并通过真空过滤装置将聚乙烯亚胺(PEI)溶液涂覆在膜表面。结果表明PEI涂层调整了膜表面特性, 并增强了膜的亲水性。由于膜的静电排斥和尺寸筛分的协同作用使其在纳滤或正渗透过程中表现出优异的透水性和高盐排斥率, 在海水淡化以及与水 and 离子的选择性传输有关的应用中显示出巨大的潜力^[58]。

1.4.3 表面接枝

为了提高涂层的耐久性, 表面改性剂可以共价偶联到膜用聚合物上。这些药剂可以是小分子, 或者是更常见的聚合物。由许多途径可以实现与膜表面的共价偶联。在最简单的情况下, 膜表面天然含有可用于接枝的官能团。聚酰胺RO和NF膜通常会有用于制备聚酰胺膜的界面聚合后的残留的游离羧酸和伯胺。Freeman 等人将聚乙二醇二缩水甘油醚接枝到这些游离分子上, 以制造抗污染RO和NF膜。结果表明, 经过接枝处理的RO和NF膜对盐的截留率均有所提高。盐截留率的增加归因于PEG链填充了薄聚酰胺层中的微小缺陷, 否则这些缺陷会允许盐通过。庞大的PEG链可能会在空间上阻碍污染物接近膜表面, 从

而降低了污染物的吸附^[59]。如果合适的官能团不是天然存在于膜表面上，则可以使用额外的试剂来制备用于接枝的表面。例如，Xu 等人使用乙酸酐回流聚丙烯腈-马来酸（poly（acrylonitrile-co-maleic acid））膜，将膜表面的羧基转化为酸酐，然后将 PEG 链接枝在聚丙烯腈-马来酸膜上，活化的膜表面与不同长度的 PEG 链发生反应。活化后的膜与未经改性的膜相比显示出更强的抗污染能力，BSA 过滤 30 min 后，改性膜的通量远远高于未改性膜的通量^[60]。聚合物表面也可以通过臭氧氧化来活化。将聚合物表面暴露在臭氧中会导致过氧化物的形成，其随后的分解会使表面发生自由基聚合。Chang 等人将聚乙二醇二甲基丙烯酸酯（PEGMA）接枝到 PVDF 超滤膜上。首先用臭氧处理膜以形成过氧化物，然后在 80 °C 下浸泡在 PEGMA 单体溶液中，热分解过氧化物以形成自由基。与未改性膜相比，改性膜减少了污染物的不可逆堵塞^[61]。

1.5 膜用聚合物的本体改性

1.5.1 两亲性共聚物

膜科学面临的挑战包括突破膜的渗透性与选择性之间的权衡效应、抗污染和稳定性等。要实现膜的多功能特性，关键在于开发先进的膜材料。两亲性共聚物在开发新一代高性能膜方面具有巨大潜力。

大多数传统的商用聚合物膜都是由均聚物通过相转化或界面聚合制备而成。与均聚物相比，两亲性共聚物是一种分子量分布较窄的材料。亲水基团和疏水基团以交替、无规、嵌段和接枝的模式相连，形成的两亲性共聚物被广泛使用，并作为共混改性剂对高分子膜材料进行改性。两亲性共聚物分子中同时含有疏水基团和亲水基团，亲水基团使膜具有更高的亲水性。由于这些两亲性共聚物中亲水基团与膜本体材料热力学不相容，在合适的热力学条件下会发生微相分离^[62]，形成大型、高度有序和规则的结构。并且在成膜的过程中向膜-凝固浴界面迁移富集，因而显著提高了膜的表面亲水性。

两亲性共聚物一般通过反应聚合法制造，聚合物的分子量分布可以很好地控制。这样就可以设计出具有复杂结构的定制聚合物，并在膜选择层中构建具有高孔隙率的均匀孔径^[63]，为膜的精确分离开辟了一条新途径。由于两亲性共

聚物是通过不同单体的聚集形成的，因此具有更高的稳定性和耐久性，以及独特的机械和物理特性。迄今为止，两亲性共聚物因其在纳米多孔膜的制备、生物分子分离、气体输送和水净化等多个领域的巨大的应用潜力而备受关注^[64-66]。分离类似大小的蛋白质也是两亲性共聚物纳米多孔膜的深层潜在应用之一^[67]。此外，不同几何形状的两亲性共聚物可能具有不同的物理特性。因此，不同相位之间的快速切换潜力可以使材料具有可调的特性。

两亲性共聚物用于合成膜的优势包括其形态灵活性和在窄孔径中保持高孔隙率的能力。纳米级孔隙的分布主要由两亲性共聚物链的自组装产生。这种由两亲性共聚物制备的纳米多孔膜孔径可调，选择性功能化效率高，因此可被视为控制和选择分离病毒、各种生物分子和药物的合适候选材料。用于净水的超滤膜应满足一些必要条件，包括高选择性和高渗透性、抗污染能力和高机械强度。两亲性共聚物自组装产生的纳米多孔膜具有满足上述所有标准的潜力，因为他们具有纳米级孔径的均匀孔隙分布、高选择性和可调整的物理化学特性。例如 Fang 等人采用超酸催化将亲水性冠醚引入聚三联苯胺红中，并通过 NIPS 法直接成膜，并且表现出优异的分选性能。共聚物中亲水性冠醚基团的含量对超滤膜的结构和性能有显著影响，膜的断面结构逐渐从指状孔转变为海绵孔，膜的水通量也有所提高^[68]。Zhou 等人以 PVC-g-PDMA 两亲性共聚物为原料，采用 NIPS 法制备了超滤膜，并提出了一种快速浸没热退火法制备荷电纳滤膜的新方法。详细研究了膜的孔径和化学性质以及退火条件，发现在正庚烷中退火仅一分钟时，多孔分离层塌陷为稳定、无缺陷且光滑的膜，如同纳滤膜的致密分离层，在中性条件下，由于道南排斥作用，表明这是一种典型的带正电荷的纳滤膜。这种快速浸没式热退火工艺为基于两亲性共聚物的超滤膜的纳滤应用提供了一种简便有效的策略^[69]。Shen 等人采用原子转移自由基聚合（ATRP）法合成了两亲性共聚物 PVDF-g-POEM，并直接使用 NIPS 法制备了防污 PVDF 共聚物膜。PVDF 共聚物膜的纯水通量远远高于原 PVDF 膜，并且其通量回收率达到 98.1%，这些结果表明所制备的 PVDF 共聚物膜具有良好的渗透和防污性能^[70]。

由两亲性共聚物形成的超滤膜具有纳米级的孔径以及有序、均匀的孔隙，可以克服商用超滤膜的缺点，同时可以提高膜的选择性和渗透性^[71]。两亲性共

聚物自组装产生的规则形貌使得制备孔径分布窄、孔隙率高的膜成为可能，从而克服了选择性和渗透性之间的权衡效应^[72]。与目前孔径相对相似的商业膜相比，两亲性共聚物膜的透水性有所提高，而选择性却能保持在一个相对稳定的水平^[63]。

1.5.2 两性离子改性

近年来，两性离子聚合物经常被报道用于修饰各种表面以增强亲水性、抗污染性能和抗菌性^[73-75]。两性离子材料具有阴离子和阳离子基团，整体电荷中性^[76, 77]。两性离子聚合物被认为是下一代有前途的防污材料，因为他们可以通过静电相互作用形成水合层，产生更密集和更紧密的吸附水^[76, 78]。以季铵盐为常见的阳离子基团，以磷酸盐、羧酸盐或磺酸盐为常见的阴离子基团。电荷分布的均匀性和电荷中性是影响两性离子聚合物防污性能的两个重要因素。除了优异的防污能力外还拥有长期耐用性和环境稳定性，两性离子材料还具有各种其他优点，如两性离子的组分可以进行功能化、分子设计自由、化学性质多样^[79]。

与其他功能性聚合物一样，可以通过两种不同的方法合成两性离子聚合物：（1）两性离子单体的直接聚合；（2）反应性聚合物的后两性离子化。显而易见，由两性离子单体聚合是获得两性离子聚合物的最直接的策略^[80]。

目前，已经有大量的学者研究出具有高渗透性以及优异的抗污染性能的两性离子聚合物膜材料。例如 Li 等人通过原子转移自由基聚合（ATRP）合成了一种新型两性离子共聚物聚偏二氟乙烯-接枝-聚（甲基丙烯酸磺基甜菜碱）（PVDF-g-PSBMA）并将其用作两亲性共聚物添加剂用于制备 PVDF，结果表明在膜形成的过程中，两性添加剂中的 PSBMA 优先分离到膜-凝固浴界面，从而制造出具有优异分离和抗污性能的膜^[81]。Tang 等人研究了通过臭氧活化和表面引发原子转移自由基聚合（ATRP）在 PVDF 膜表面接枝两性离子磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯（SBMA）。通过调节臭氧处理和接枝的持续时间等操作参数，对接枝密度和链长进行了优化。膜的通量回收率从 47%显著提高到 85%，接枝的聚 SBMA 膜显示出良好的防污性能，而且最重要的是膜的抗污染性能的提高是在不牺牲通量或去除率的情况下实现的^[82]。Huang 等人提出了一种通过缩聚和

季铵化反应合成的新型两性离子聚酰亚胺（Z-PI）材料，并通过非溶剂诱导相分离法直接制成了防污聚酰亚胺膜。向聚酰亚胺中引入两性离子基团可以有效增加膜孔径、孔隙率和润湿性，并将膜从疏水性转化为亲水性。与原膜相比，Z-PI 膜表现出更好的抗污染能力，其通量回收率为 93.7%而原膜的通量回收率仅为 68.5%^[83]。Shen 等人将聚（N,N-二甲基氨基-2-乙基甲基丙烯酸酯）接枝到 PVDF 聚合物上，形成两亲性共聚物（PVDF-g-PDMAEMA）。然后使用非溶剂诱导相分离法制备 PVDF-g-PDMAEMA 膜，在这个过程中，PDMAEMA 段倾向于聚集在膜表面、孔表面和内孔道表面，并用 1,3-丙磺酸内酯处理将其转化为两性离子膜。生物污染实验表明，两性离子基团的引入抑制了细胞外聚物物质的吸附和大肠杆菌对膜表面的黏附，使膜在过滤过程中具有较高的通量回收率和抗菌性^[84]。Rong 等人设计出了一种两性离子聚芳基醚砜（PAES-NS）共聚物，采用常规 NIPS 法制备了一系列聚苯砜（PPSU）/PAES-NS 共混超滤膜，其中膜通量几乎是原膜的三倍。经过三次过滤循环后，共混膜的通量恢复率仍高达 96%。并且由于两性离子段具有很强的水合能力，表面偏析的两性离子基团赋予膜更高的表面亲水性^[85]。

1.5.2.1 两性离子抗污染原理

疏水-疏水作用和静电相互作用被认为是蛋白质吸附的两种主要驱动力^[86]。伴随着这些相互作用，表面会释放出与之结合的水分子，从而在很大程度上增加了系统的熵。这种脱水和熵增加可视为蛋白质吸附机制的内在本质^[87, 88]。

抗污染的关键在于抑制蛋白质吸附。有相应的研究在调查了许多抗污染材料的结构-性质关系后，总结了两个共同性质：亲水性、电中性^[89]。两性离子材料通过静电诱导水合作用（或离子溶剂化作用）与水分子相互作用，在材料表面形成强水合层^[90, 91]。从热力学角度看，亲水性表面的吉布斯自由能最大值高于未改性的表面，这意味着吸附过程不容易发生^[92]。一项研究表明，即使在刚性表面上也能获得很强的抗蛋白质吸附性，这证明了通过静电作用产生的强大水合能力是两性离子材料抗污染性能的关键因素^[78]。尽管带正电荷或负电荷的表面也可以通过离子溶剂化作用结合水，但是它们也会通过静电引力吸附带电荷的蛋白质，因此，平衡的电荷是两性离子材料抗污染的条件^[93]。

1.6 染料废水概述

我国含染料废水污染问题日益严重。自 20 世纪 90 年代以来,中国一直是全球最大的纺织品生产国和出口国,也是最大的合成染料消费国。今天,全世界每年生产和使用超过 10000 种合成染料,而中国每年的染料生产和消费占世界总量的 70%以上^[94-97]。纺织工业的广泛扩张和大量生产每年产生超过 20 亿吨的含染料废水, 占中国年废水量的 11%^[98]。

在过去的几十年里,染料对人类健康和环境造成了一些负面影响,对水资源的污染已被视为一个全球性问题^[99, 100],染料即使在低浓度下,也具有复杂的化学结构和作用机制,这阻碍了它们从水和废水中的去除^[101, 102]。因此,必须监控这些染料污染物,并将其从环境中去除。

作为重要的原材料。染料广泛应用于涂料、塑料、造纸、皮革等各行各业的生产活动中,每年在世界范围内产生大量的色废水中^[103]。这些废水会对受纳水体造成多种影响,例如减少阳光渗透和改变光合活性和生化需氧量^[104]。这些底物,如苯、萘、蒽,构成了染料的基本结构。而将这些化合物转化为染料的关键步骤使用各种官能团取代其中的一些氢原子^[105]。

从实际使用的角度来看,这些合成染料的设计在以下几个方面表现出良好的性能:溶解性,最大限度地提高染料在水中的溶解度;稳定性,耐高温、高湿或强光照射;色牢度,确保洗涤或日晒时不褪色。值得注意的是,这些特性同样也是问题,这使合成染料具有化学稳定性、毒性和难生物降解的特点^[105]。染料分子的结构包括特定的发色基团、共轭骨架、辅助色团和其他取代基团。多彩化合物作为染料的基本前提是存在发色基团和辅助基团。发色团是共轭体系中重要的不饱和基团,由于电子分散和对不同波长近紫外光的不同吸收,发色团负责产生多种鲜艳的颜色。染料分子的颜色取决于共轭的程度和发色团的类型。这些发色团主要有 $-C=C-$ 、 $-N=O-$ 、 $-N=N-$ 、 $C=S$ 、 $-C=O$ 、 $-C=N$ 等^[106]。因此,根据发色基团的化学结构,合成染料可分为以下几类:偶氮染料、蒽醌染料、三苯基甲烷染料、硝基染料、酞菁染料等。偶氮染料、蒽醌染料和三苯基甲烷染料等合成染料占全球市场商业染料的大部分,其中偶氮染料约占 70%^[107, 108],蒽醌染料占 15%以上^[109]。

染色工艺是产业链中增加纺织产品附加值的关键工艺和不可或缺的环节。

印染一千克纺织品需要约 150-200 升的水，因此印染过程中产生的废水约占纺织行业废水总量的 70-80%^[110]。然而，据粗略估计，在染色过程中，至少有 10% 的添加染料仍未固着，并通过无意流失进入废水中，从而导致染料流失并对水产生强烈的染色效果^[111-113]。在纺织活动产生的废水，这些合成染料的浓度通常在 10-200 mg L⁻¹ 之间^[114]。如果不进行有效处理，纺织业排放的这些含染料废水将对水环境、水生生物和公众健康构成严重威胁^[115, 116]。这些染料在水生生态系统中的存在会对生物造成危害，并因摄入受污染的农产品和水产品而严重威胁人们的健康，因为它们具有高度的致癌、致突变和致畸作用^[117, 118]。接触某些有毒染料会引起皮肤过敏反应和呼吸道刺激，会对肺、肝、肾和脑神经等器官造成长期风险和严重损害^[112]。偶氮染料及其降解过程中产生的中间体（如苯胺）可能对高等生物产生诱变、致癌和致畸作用^[107, 119, 120]。有研究表明，一些鱼类和大鼠因摄入和吸收三苯基甲烷染料而被诊断出患有癌症^[121]。另外，据观察，一些合成染料会对水体产生强烈的着色效果，从而阻挡阳光的照射，阻碍植物重要的光合作用过程^[122]。这直接降低了溶解氧水平，对水生生物造成危害。因此，有效处理含染料废水，特别是染料的脱色和降解，是一项非常紧迫和具有挑战性的任务。

1.7 三联苯基聚合物在阴离子交换膜中的应用

燃料电池是一种潜在的氢能转换技术，在过去的几十年中取得了重大进展^[123, 124]。与质子交换膜燃料电池（PEMFC）相比，阴离子交换膜燃料电池（AEMFC）具有成本优势，因此近年来发展迅猛^[125]。阴离子交换膜（AEMs）在 AEMFC 中起着至关重要的作用，在实际应用中需要具有足够的导电性和耐久性。高离子浓度有可能提高导电性。然而，当离子浓度超过合理范围时，AEMs 也会面临高度溶胀的危险^[126]。为了防止过度溶胀，聚合物构型的设计和优化至关重要。

为了提高 AEM 的整体性能，人们在探索聚合物骨架的几何形状方面付出了很多努力。Lee 等人合成了一种具有热稳定性、化学稳定性和机械稳定性的三联苯基聚合物，并带有悬挂式季铵烷基，以研究改变聚合物骨架和阳离子系统烷基链排列的影响，并且指出，适当的骨架有利于形成连接良好的微相分离结构，

从而实现快速离子传输。研究表明，这些聚合物膜的微观结构和形态对离子传导性和燃料电池性能有重大影响^[127]。Mayadevi 等人成功合成并研究了一系列不含苄基位点或芳基醚键的聚(间/对位三联苯-甲基哌啶)阴离子交换膜，聚合物由线性对三联苯和扭结单元间三联苯组成，并且证实，AEM 的形态和电化学性能在很大程度上取决于扭结单元和线性单元之间的平衡几何形状，因为前者可以提高膜的柔韧性，而后者则被广泛用于提高 AEM 的机械强度^[128]。受此启发，Song 等人通过优化聚合物骨架中两种三联苯异构体（间三联苯和对三联苯）的比例，制备了具有连接良好且分布均匀的超微孔的阴离子交换膜，并且拥有高离子传导性和优异的阻隔性能^[129]。

三联苯基聚合物在 AEMs 中的广泛应用并且其优异的可加工性，可以向聚合物中引入不同的亲水性基团并通过调节不同基团在聚合物中的比例赋予聚合物不同的性质。然而，关于三联苯基聚合物用于制备新型超滤膜的应用的研究却很少。此外，三联苯基聚合物还在 AEMs 表现出微相分离结构，这将有利于超滤膜的性能提升。

1.8 研究内容及意义

1.8.1 研究意义

超滤是一种基于压力驱动膜分离过程。具体来说，在超滤过程中，基于膜上的驱动压力和超滤膜的孔隙率进行浓度梯度分离，通过尺寸筛分机制分离水或者其他常规有机溶剂进料中携带的纳米级物质。考虑到多孔结构对分离效率的控制，超滤膜已广泛应用于工业分离和科研纯化领域，主要用于浓缩悬浮固体、天然有机物、胶体颗粒和大分子物质。除了在研究领域实施外，超滤膜系统在工业分离技术中发挥着重要作用。总而言之，超滤膜工艺具有能耗低、占地面积小，可连续运行等优点，因此可以直接取代其他传统的处理方法。

然而，传统的膜用聚合物都存在一个表面疏水性强的问题，这可能会导致在运行的过程中由于进料液中的蛋白质以及小分子污染物的吸附导致严重的膜污染问题，这使膜的性能下降甚至会出现不可逆的损坏。因此，需要不断地开发新的膜材料，不断优化膜的性能。三联苯基聚合物具有热、化学和机械稳定

性，并且可以通过向三联苯基聚合物中引入不同的亲水性基团合成两亲性共聚物。两亲性共聚物被认为是新一代的超滤膜材料，并且可以通过改变两亲性共聚物中基团的性质、比例等条件来实现其在相分离过程中可控的微相分离结构，可以提高超滤膜的高性能以及耐用性。

1.8.2 研究内容

本研究通过在超强酸催化下发生 Friedel-Crafts 型缩聚反应，将不同的亲水性单元引入到三联苯基聚合物中，改善了聚合物亲水性，合成了一种两亲性聚合物并使用 NIPS 法制备了超滤膜。

通过 N-甲基-4-哌啶酮与 1,4-丁磺酸内酯进行季铵化反应制备了两性离子化的哌啶单体，并且向三联苯基聚合物中引入 N-甲基-4-哌啶酮和两性离子化的哌啶单体，合成了两性离子化的两亲性共聚物。通过 NIPS 法制备了一种新型的超滤膜，通过超滤膜的渗透实验来探究超滤膜的分离、抗污染性能，利用水接触角、原子力显微镜、X 射线光电子能谱等手段研究了膜的抗污染原理。

通过将冠醚以及靛红亲水性基团引入到三联苯基聚合物中，并且利用冠醚基团的性质来增强对阳离子染料的吸附。利用核磁共振波谱 ^1H NMR 对共聚物的化学结构进行定性分析，傅立叶红外光谱 FT-IR 对膜的分子结构、化学组成以及吸附机理进行分析，扫描电子显微镜 SEM、原子力显微镜 AFM 分析了膜的微观形貌，热重分析 TGA 探究了膜的热稳定性，比表面积及孔隙度 BET 对膜的比表面积以及孔径结构进行分析，水接触角 CA 测试了膜的亲水性。以三种典型的阳离子染料以及一种阴离子染料作为目标污染物探究了膜对染料的吸附机理并进行了 DFT 计算进一步描述吸附行为。

1.8.3 技术路线

依据上述研究内容，本论文的研究路线如图 1-3 所示。

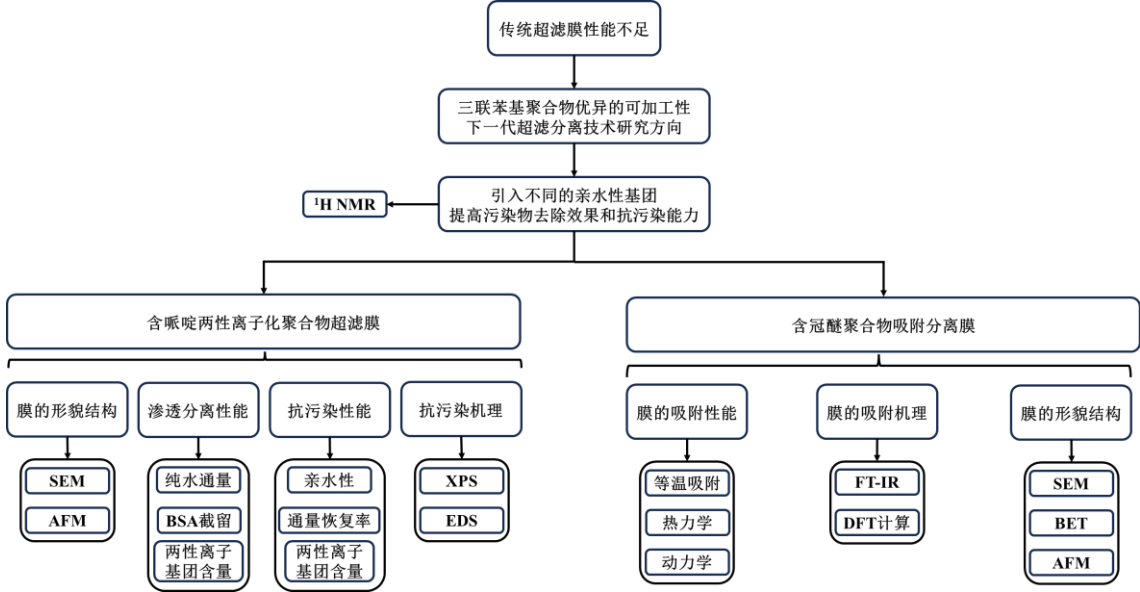


图 1-3 本论文技术路线

Fig. 1-3 Technical line of this thesis

第二章 实验材料和表征方法

2.1 实验试剂及所用仪器

本论文实验主要试剂见表 2-1 所示

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 Experimental materials

试剂名称	纯度/规格	生产厂家
二苯并-18-冠-6-醚	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
对三联苯	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
靛红	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
二氯甲烷	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
三氟乙酸	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
三氟甲烷磺酸	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
盐酸	AR	中国国药化学试剂有限公司
氢氧化钠	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
N-甲基吡咯烷酮	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
1, 4-丁磺酸内酯	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
乙醇	AR	中国国药化学试剂有限公司
甲醇	AR	中国国药化学试剂有限公司
氯化钠	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
氯化钾	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
无水氯化钙	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
罗丹明 B	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
亚甲基蓝，三水合物	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
甲基橙	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
结晶紫	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
聚偏氟乙烯	6020	索尔维

2.2 实验所用仪器

本论文实验主要使用仪器见表 2-2 所示

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Experimental Instruments

仪器名称	型号	生产厂家
数显恒温磁力搅拌器	S82-2A	上海志威电器有限公司
油浴锅	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	金坛市杰瑞尔电器有限公司
鼓风干燥箱	DHG-9101	上海三发科学仪器有限公司
电子天平	FA2204B	上海越平科学仪器有限公司
台式涂膜机	HLK GMM3125D	苏州圣恩自动化科技有限公司
超滤评价仪	SF-SA	杭州赛飞膜分离技术有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立有限公司
接触角测量仪	OSA-60	北京东方德菲仪器有限公司
热重分析仪	DSC-60A	日本岛津有限公司
双光束紫外可见光分光光度计	TU-1901	北京普析通用仪器有限责任公司
原子力显微镜	Bruker Dimension Edge	德国布鲁克
X 射线光电子能谱	Thermo Fisher Nexsa	美国赛默飞世尔科技
傅立叶红外光谱仪	Thermo Nicolet iS 10	美国赛默飞世尔科技
比表面积及孔隙度分析仪	ASAP 2460	麦克默瑞提克仪器有限公司
核磁共振波谱仪	Bruker Avance III HD	德国布鲁克

2.3 共聚物材料表征方法

2.3.1 核磁共振波谱 NMR

采用核磁共振波谱仪对共聚物的化学结构进行定性分析，所选用的型号为 Bruker Avance III HD 400MHz，使用氘代二甲基亚砷（DMSO-d₆）作为溶剂，测定共聚物的 ¹H NMR 核磁氢原谱图。

2.4 超滤膜表征方法

2.4.1 比表面积及孔隙度 BET

采用 BET 对膜进行测试，对膜的比表面积与孔结构进行分析。在真空 120°C 的条件下，对膜样品进行脱气预处理 12h，然后使用 Micromeritics ASAP 2460 全自动比表面积及孔隙度分析仪，在 77K 的条件下，对膜样品进行氮气吸附脱附测试，得到等温吸附脱附曲线，并得到膜的总比表面积等数据。

2.4.2 热重分析 TGA

采用 TGA 对膜的热稳定性进行分析，使用 TGA 550 热重分析仪在 N₂ 的条件下对膜进行热重分析，样品从 30°C 上升到 800°C，升温速率为 5°C/min。

2.4.3 扫描电镜 SEM 与孔隙率

利用扫描电子显微镜（SEM）分析超滤膜的微观形貌，SEM 可以直观的观察到膜的结构，包括表面和断面的形貌。利用液氮在低温的情况下破坏膜的结构以制备断面进行观测。在观测 SEM 图像之前，以 10 mA 的电流在膜上溅射一层薄金。利用 ImageJ 软件对 SEM 图像进行分析，计算膜表面的孔径和表面孔隙率。

2.4.4 原子力显微镜 AFM

使用原子力显微镜（AFM）来分析膜表面的形貌与粗糙度。将膜剪成 2 cm × 2 cm 的膜片，扫描的面积为 5 μm × 5 μm。用平均粗糙度（Ra）和均方根粗

糙度（Rq）用于表征表面粗糙度。

2.4.5 傅立叶红外光谱 FT-IR

通过傅立叶红外光谱（FT-IR）在 600-4000 cm^{-1} 波长范围内对膜样品进行分析，以确定其分子结构与化学组成。并且对吸附染料后的膜片进行红外分析，可以推测对染料的吸附机理。

2.4.6 水接触角 CA

采用接触角分析仪（CA）在室温下测试超滤膜表面的接触角。利用微型注射器将 5 μL 的水滴滴到平整的膜表面，通过摄像头的精密采集将图像传输到软件中，经过分析计算得到膜接触角。

2.5 膜的渗透性能实验

膜的动态吸附实验，通过错流式膜性能评价仪进行测试。首先，膜在 0.15 MPa 的压力下用纯水预压 1h 以稳定膜的纯水通量。预压结束后，将压力调整至 0.1 MPa 测试 30 min 得到膜的纯水通量（ J_{wv} ）。随后，将进料液从纯水更换成染料溶液继续对膜进行连续测试 30 min。最后，膜的表面使用甲醇与乙醇 1: 1（V/V）的混合溶液进行清洗，清洗完成后在同样的压力下继续测试 30min 的水通量。这个过程重复了五次。染料溶液浓度的测定采用紫外-可见分光光度法。纯水和染料的通量按公式（2-1）进行计算：

$$J = \frac{m}{\rho A \Delta t} \quad (2-1)$$

其中， m （g）为渗透液质量， A （ m^2 ）为膜的有效面积， ρ 为渗透液的密度（ 1.0 g/cm^3 ）， Δt （h）为渗透时间。

超滤膜对染料溶液的截留率按公式（2-2）进行计算：

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

其中， C_p 为渗透液染料溶液的浓度， C_f 为进料液染料溶液的浓度。

膜的通量恢复比用 FRR 表示，按公式（2-3）进行计算：

$$FRR(\%) = \frac{J_{wc}}{J_{wv}} \times 100\% \quad (2-3)$$

其中, J_{wc} 为清洗后膜的纯水通量, J_{wv} 为初始膜的纯水通量。

超滤膜的总污染比 (R_t), 按公式 (2-4) 进行计算:

$$R_t(\%) = \left(\frac{J_{wv} - J_F}{J_{wv}} \right) \times 100\% \quad (2-4)$$

其中, J_F 为 BSA 溶液通量

超滤膜的可逆污染比 (R_r), 按公式 (2-5) 进行计算:

$$R_r(\%) = \left(\frac{J_{wc} - J_F}{J_{wv}} \right) \times 100\% \quad (2-5)$$

超滤膜的不可逆污染比 (R_{ir}), 按公式 (2-6) 进行计算:

$$R_{ir}(\%) = \left(1 - \frac{J_{wc}}{J_{wv}} \right) \times 100\% \quad (2-6)$$

2.6 膜的静态吸附实验

将膜剪成 3 cm×3 cm 的膜片, 然后将其投入具有特定浓度和 pH 值的 100 mL 的染料溶液中, 并连续搅拌 24h。待搅拌结束后, 染料溶液的浓度通过紫外-可见光分光光度法进行测量, 得到吸附后的染料浓度。

吸附容量 Q_e (mg g^{-1}) 和去除率 R (%), 按公式 (2-7) 和 (2-8) 进行计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2-7)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100\% \quad (2-8)$$

其中, C_0 (mg L^{-1}) 是染料溶液的初始浓度, C_1 (mg L^{-1}) 是染料溶液的最终浓度, V (mL) 是溶液体积, m (g) 是吸附剂的投加量。

2.7 吸附机理分析

2.7.1 吸附动力学模型

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2-9)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2-10)$$

颗粒内扩散方程:

$$q_t = k_3 t^{\frac{1}{2}} + I \quad (2-11)$$

其中, q_e (mg g^{-1}) 是吸附平衡时染料的吸附量; q_t (mg g^{-1}) 是 t 时刻染料溶液的吸附量; k_1 (min^{-1}) 是准一级吸附速率常数; k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) 是准二级吸附速率常数; k_3 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) 是颗粒内扩散速率常数; I 是与边界层厚度有关的常数。

2.7.2 吸附等温线模型

Langmuir 模型:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-12)$$

Freundlich 模型:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2-13)$$

其中, Q_e (mg g^{-1}) 是染料的平衡吸附量; Q_m (mg g^{-1}) 是理论最大吸附量; K_L (L mg^{-1}) 是 Langmuir 等温吸附常数; C_e (mg L^{-1}) 是吸附平衡时的染料溶液浓度; K_F (L mg^{-1}) 是 Freundlich 等温吸附常数; n 是 Freundlich 等温吸附常数。

2.7.3 吸附热力学方程

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2-14)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2-15)$$

$$\ln K_c = \ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2-16)$$

其中, ΔG^0 (kJ mol^{-1}) 是吉布斯自由能; ΔH^0 (kJ mol^{-1}) 是焓变; ΔS^0 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) 是熵变; R 是气体常数, $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$; T (K) 是温度; $\ln K_c$ 是平

衡常数； q_e (mg g^{-1}) 是染料的平衡吸附量； C_e (mg L^{-1}) 是吸附平衡时的染料溶液浓度。

第三章 两性离子化三联苯基超滤膜的制备以及性能研究

3.1 引言

超滤膜在饮用水和废水处理中特别重要。超滤膜中的纳米级孔隙非常适合剔除废水污染物，如病毒、微生物、胶体颗粒和天然有机物。因此，超滤膜已在饮用水净化、废水处理和膜生物反应器中得到应用，提供比传统处理工艺更高质量的过滤水。此外，超滤膜还是某些工业流程（如生物处理、乳制品加工）中的重要工具，可实现低成本、高效率的分离。然而，膜污染是超滤技术广泛应用的主要障碍，并且会导致能源、运行和维护成本上升。水体中的蛋白质、微生物等有机污染物会导致膜表面的孔径堵塞，并在膜表面形成一层致密的滤饼层，这会导致膜的通量降低，缩短膜的使用寿命。传统的高分子膜材料（PSF, PES, PVDF 等）因其良好的机械性能、化学稳定性以及优异的成膜性而被广泛的应用于制备超滤膜。然而这些膜材料容易被水体中各种有机污染物所黏附或吸附，导致严重的膜污染，降低通量。

三联苯基聚合物因其具有刚性骨架结构和高孔隙率而引起了研究人员的广泛关注。并且由于其具有的高导电性已经被证明是有前途的 AEM 材料。此外，三联苯基聚合物的化学结构可以通过设计重复单元或对侧链进行调整，从而产生不同的骨架刚性、无效堆积和微孔。因此，三联苯基聚合物因其固有的微孔、良好的成膜性以及易于官能化的特点，已经被视为具有发展潜力的新型膜材料。三联苯基聚合物是制备高性能超滤膜的替代材料。

在本章工作中，我们向三联苯基聚合物中引入哌啶单体，和经过两性离子化的哌啶单体，通过缩聚合成了一种新型的两性离子三联苯基两亲性共聚物，并在通过 NIPS 法制备了一种新型超滤膜。此外，由于两性离子的改性，使聚合物拥有了良好的亲水性，这种特性有利于增强膜的亲水性，提高膜的抗污染性能。通过 ^1H NMR 验证了聚合物的化学结构，测定了膜的形貌结构，对膜的渗透、分离以及抗污染性能进行测试。通过接触角评价膜的亲水性能的改善，并且通过 EDS 和 XPS 揭示了抗污染性能提升的原因。

3.2 1-甲基-1-磺丁基哌啶-4-酮单体（zwPip）的合成

两性离子单体的合成步骤如图 3-1 所示。两性离子化哌啶单体是由 N-甲基-4-哌啶酮（Pip）与 1,4-丁磺酸内酯反应制备。在一个连接冷凝管的圆底烧瓶中，将 Pip（2.17 mL）和 1,4-丁磺酸内酯（3.6 mL）加入 10 mL 乙腈。反应在 60 °C 的条件下回流搅拌 24 h。在反应过程中，产物析出，待反应结束后，过滤掉反应体系中多余的溶液，并用新鲜的乙腈多次洗涤，以去除未反应的原料。产物（zwPip）呈现黄色粘稠液体，最后在 80 °C 的真空干燥箱中干燥 48 h。

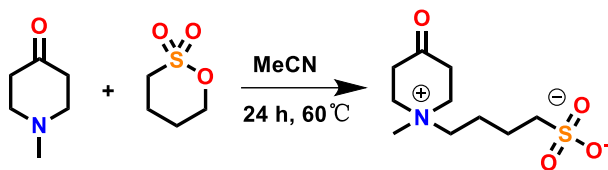


图 3-1 1-甲基-1-磺丁基哌啶-4-酮单体的合成路径

Fig. 3-1 Synthesis of 1-methyl-1-sulfobutyl-piperidine-4-one monomer

3.3 含两性离子基团的聚（三联苯哌啶）的合成（ZW-x%）

聚合物的合成步骤如图 3-2 所示。对三联苯与 Pip 和 zwPip 的混合物在超强酸催化下发生 Friedel-Crafts 型共缩聚反应，制备了一系列两性离子三联苯基两亲性共聚物，这些聚合物被命名为 ZW-x%，其中 x 代表含有两性离子基团的百分比。合成了三种共聚物，即 ZW-0%，ZW-1%，ZW-2%，他们分别含有 0、1、2 mol% 的两性离子基团。以制备 ZW-2% 为例。向圆底烧瓶中，加入 8 mL 二氯甲烷，2.5250 g 对三联苯，1.5778 mL Pip 和 0.0708 g zwPip。然后将烧瓶放入冰浴中，将温度降至 0 °C，再加入 0.5 mL TFA 和 13 mL TFSA。反应体系在 0 °C 的温度下搅拌，直到体系变得粘稠，随后在乙醇中沉淀。得到白色纤维状产物，并用清水洗涤数次，然后在 80 °C 下真空干燥 48 h。

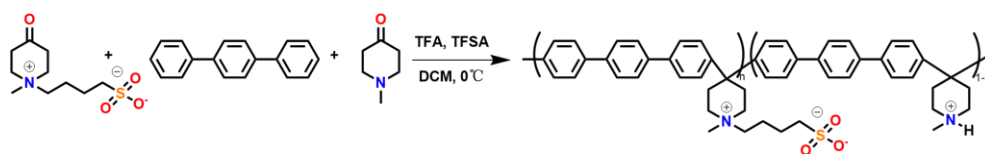


图 3-2 含两性离子的聚（三联苯哌啶）的合成路径

Fig. 3-2 Synthesis of poly(p-terphenylene piperidine)s containing zwitterionic

3.4 超滤膜的制备

将 ZW-x% 溶解在 NMP 中，在室温下持续搅拌 24 h，以获得聚合物浓度为 20 wt% 的均一铸膜液。铸膜液在 60 °C 下放置 60 min 以去除其中的气泡。然后将均匀铸膜液浇铸在干净的玻璃板上，用刮刀以 1.5 m/min 的浇铸速度和 150 μ m 的间隙高度成膜，随后将其浸入凝固浴（纯水）中形成多孔膜。继续将膜片放至纯水中浸泡 48 h，并且定期更换以去除膜中残留的 NMP 溶液。

3.5 膜的渗透、分离和抗污染性能

膜的渗透、分离和抗污染实验步骤同 2.5。

3.6 结果与讨论

3.6.1 核磁共振波谱 ^1H NMR

含两性离子共聚物的化学结构如图 3-3 所示。 ^1H NMR 光谱中 7.00-8.00 ppm 范围内的信号代表共聚物中三联苯基团的质子。显示在 2.6-3.8 ppm 处的特征峰表示哌啶环的甲基和亚甲基基团的氢，并且显示在 1.6-1.7 ppm 处的特征峰表示磺酸基团亚甲基的氢，表明了磺酸基团被成功引入聚合物骨架。

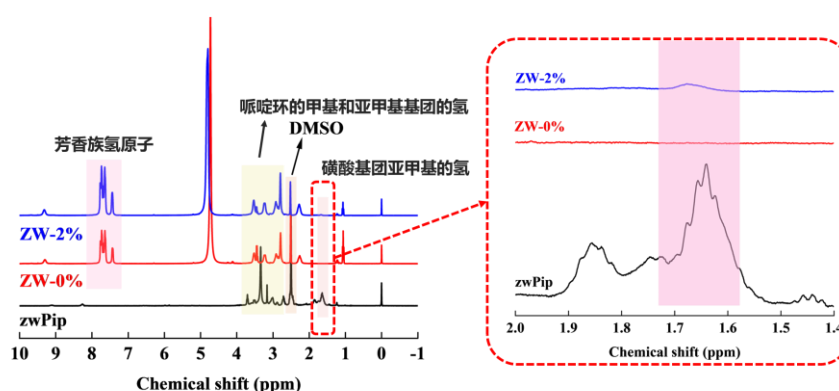


图 3-3 两性离子单体及不同两性离子聚合物 ^1H NMR 谱图

Fig. 3-3 ^1H NMR spectra of zwitterionic monomers and polymers with different zwitterionic

3.6.2 傅立叶红外光谱 FT-IR

如图 3-4 (b) 所示, 所有改性膜的 FT-IR 光谱显示在 1045 cm^{-1} 处观察到一个小峰, 该峰属于对称伸缩峰, 这与 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 基团的存在相关, 可以归因于 $-\text{SO}_3^-$ 基团。膜在 3648 cm^{-1} 附近显示出一个宽广的吸收峰, 该吸收峰来自膜中 Pip 单元和季铵盐中 N-H 的伸缩振动, 在 2772 cm^{-1} 处显示出一个峰, 该峰来自 C-H 的对称和不对称伸缩振动。此外, 随着两性离子基团的含量减少, 从膜上获得这一峰值的强度也变弱。说明聚合物中存在两性离子并且两性离子基团的含量可控。这种现象是由于聚合物链在水浴/铸膜液溶液界面的水化作用下发生分离, 导致亲水性的 $-\text{SO}_3^-$ 基团覆盖膜表面。因此, 随着聚合物中两性离子基团含量的增加, 膜表面的 $-\text{SO}_3^-$ 数量也随之增加。为了进一步验证上述观察结果, 对膜进行了亲水性分析。

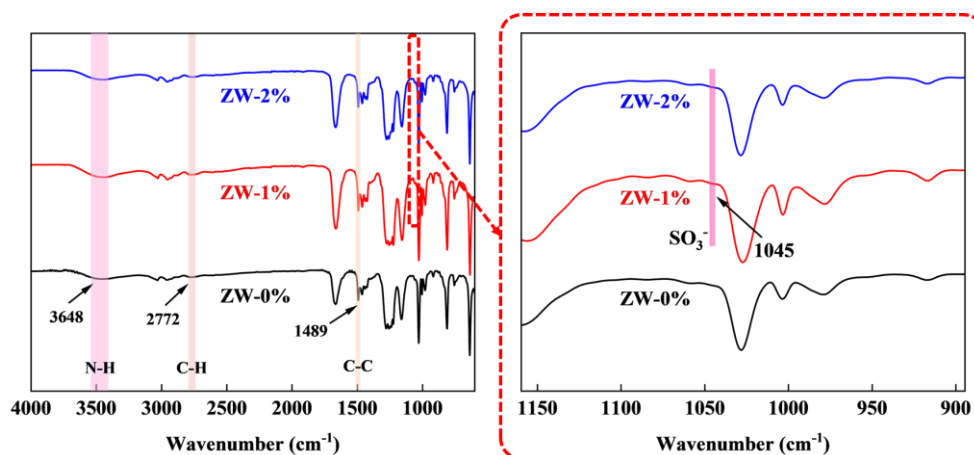


图 3-4 不同两性离子含量的超滤膜红外光谱图

Fig. 3-4 FT-IR spectra of UF membranes with different zwitterionic groups

3.6.3 X 射线光电子能谱 XPS

用 XPS 用于进一步确认膜的化学元素组成。XPS 的分析深度达到 10 nm , 是表征膜表面的理想表征方法。N1s 和 S2p 区域的高分辨率光谱是表明 zwPip 被成功引入的有力证据。如图 3-5 所示, ZW-0%膜由 C 和 N 元素组成, 由于不存在磺酸基, 在 ZW-0%膜的宽扫描光谱中没有明显的硫 (S) 信号。氧 (O) 峰可能来自剩余的 NMP 溶液。对 N1s 区域分析表明, 与 ZW-0%膜相比, 经过季铵化后的 ZW-1%和 ZW-2%膜的氮峰略有增宽, 并且有两个不同的氮峰。主要峰

值（399.9 eV）对应的是 C-N，而另一个峰值（402.2 eV）则归因于季铵 C-N⁺[53]。季铵峰向更高能量移动，因为它是缺电子的，而且更稳定，因此需要更多的能量才能将电子从其 N1s 轨道置换出来[130]。

除此之外，与 ZW-0%膜对比，ZW-1%和 ZW-2%膜上明显的观察到两个峰 O1s、S2p 的额外特征峰，表明磺酸盐基团（-SO₃⁻）的存在。在 S2p 光谱上显示，膜的 S2p 可以拟合成两个峰，其中 S-C（167.6 eV）的能量低于来自磺酸盐（SO₃⁻）的硫（168.9 eV）。这是因为硫酸盐中硫的稳定性更高，需要更大的能量来置换 S2p 电子[130]。而在 ZW-0%膜上的 S2p 区域没有观察到这些明显的峰值。XPS 的结果证实了通过使用 1,4-丁磺酸内酯对聚合物中哌啶单元中的叔胺进行季铵化成功合成了 ZW-x%聚合物。

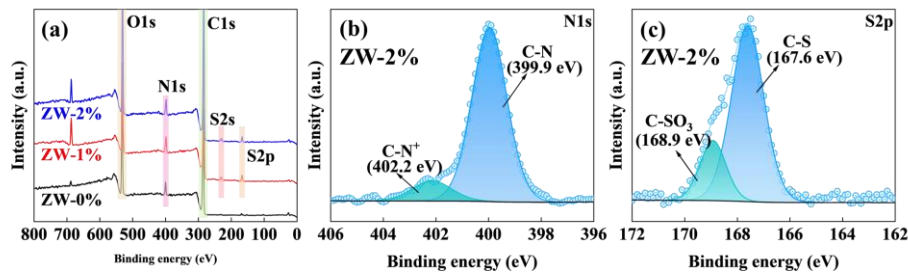


图 3-5 不同两性离子含量超滤膜的 XPS 元素全谱扫描光谱（a），N 精细扫描光谱（b），S 精细扫描光谱（c）

Fig. 3-5 XPS wide-scan spectra of UF membranes with different zwitterionic groups (a), N narrow-scan spectra (b), S narrow-scan spectra (c)

3.6.4 膜的形态和结构

研究发现，聚合物在 NMP 溶剂中非常稳定，使用 NIPS 方法制备出的膜也没有出现溶胀的现象，而且膜具有良好的无缺陷的选择层和优异的机械性能，这表明聚合物具有良好的成膜性能。研究了聚合物中两性离子基团的含量对超滤膜形态的影响，图 3-6 中显示了 ZW-0%，1%，2% 的膜的表面和横截面形态。如图显示，ZW-0%膜呈现出典型的不对称结构，具有致密的表皮层和指状多孔亚层。膜的指状结构形成的原因是在 NIPS 工艺中，溶剂和非溶剂发生了快速交换[131, 132]。溶剂的扩散速度会影响指状孔的生长[133, 134]。粘度较低的聚合物铸膜液有利于溶剂的快速扩散，从而有利于大的指状孔的生长，并形成薄的表皮层

[131, 135]。

当铸膜液中聚合物的浓度保持不变时，使用不同两性离子基团含量的聚合物制备超滤膜，以研究聚合物中不同两性离子基团含量对膜形态和性能的影响。通过 ImageJ 软件对膜表面的孔隙率以及平均孔径进行分析，当 zwPip 的含量从 0% 增加到 2% 时，表面孔隙率从 49.008% 增加到 60.127%，平均孔径从 21 nm 减小到 13 nm。表面孔隙率增加的原因可以归因于亲水性磺酸基团的引入，在相转化的过程中更容易与水发生交换，从而增加了膜的孔隙率。亲水性磺酸基团的引入增强了 ZW-x% 膜的亲水性，这一点可以通过高的 zwPip 含量的膜拥有低的接触角得到证实。并且，通过观察 ZW-1% 和 ZW-2% 膜的断面图时，发现膜的非对称结构的消失，亚层中指状孔消失，而是观察到几乎没有大孔隙的海绵状结构。这可能是由于聚合物中 zwPip 基团的存在增加了聚合物的亲水性，聚合物亲水性的增加使更多的水在相转化的过程中进入膜表面。水急剧增加了铸膜液的粘度，发生了延时分相，指状孔的形成受到了抑制，形成了更致密但多孔的海绵状结构^[136]。相转化中的延时分相会影响膜基底形态。以前的研究表明，经过磺化处理的材料会导致延时分相，从而形成海绵状的膜基底^[137]。

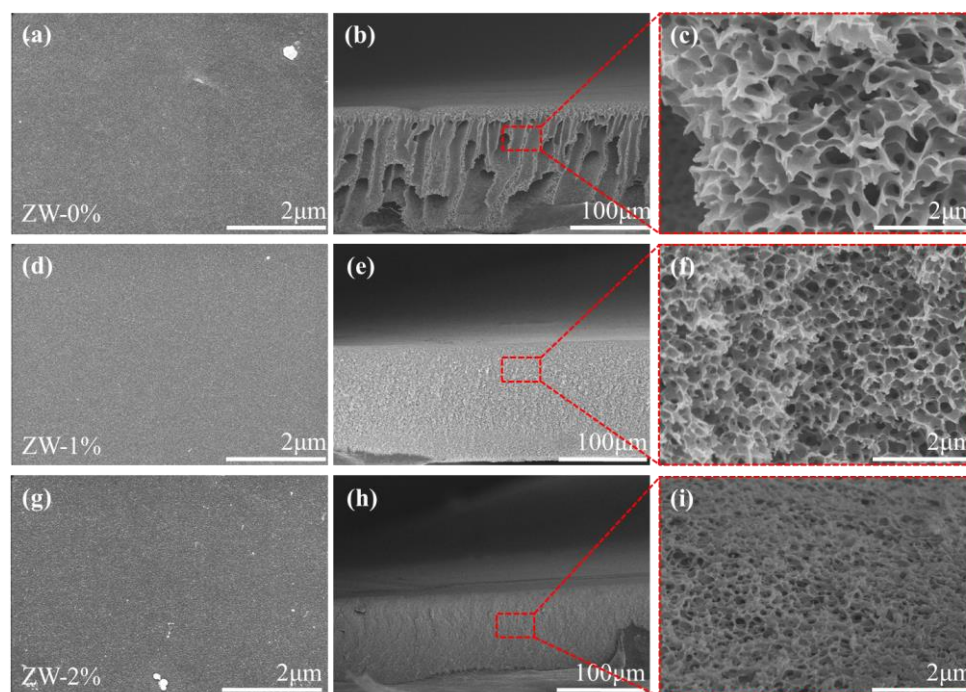


图 3-6 不同两性离子含量超滤膜的 SEM 图像

Fig. 3-6 SEM images of UF membranes with different zwitterionic groups contents

3.6.5 水接触角 CA

表面亲水性在超滤膜的性能中起着重要作用。膜的亲水性通过接触角（CA）的测量确定。如图 3-7 所示，未引入 zwPip 的 ZW-0%膜的接触角为 79.1°，而引入了 zwPip 的 ZW-1%和 ZW-2%膜的接触角相对较低分别为 75.4°和 68.7°，这是由于亲水性磺酸基团对水分子有很强的吸引力，并且在膜上形成水合层。zwPip 的引入增强了聚合物膜的亲水性，这一点可以从 zwPip 含量越高，膜表面的 CA 越低得到证实。结果表明，通过增加 zwPip 在聚合物中的含量可以使聚合物膜获得更高的亲水性。

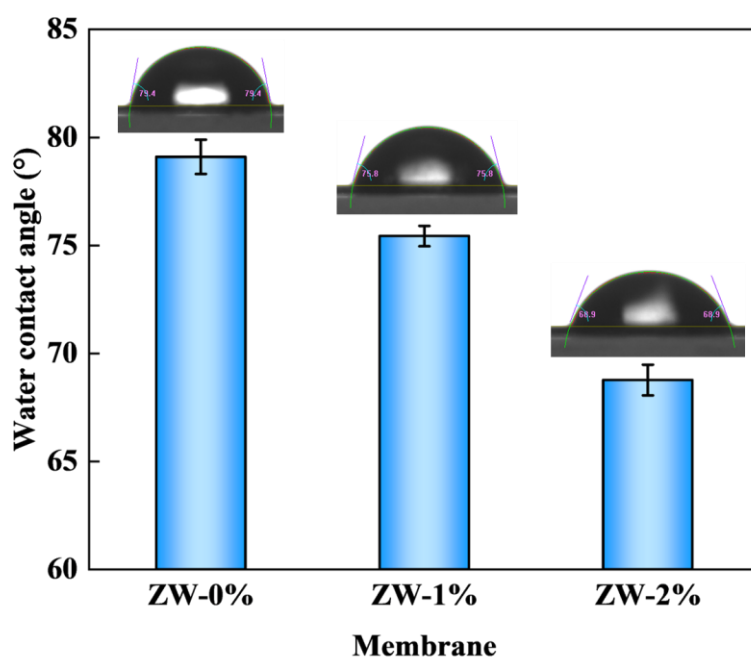


图 3-7 不同两性离子含量超滤膜接触角

Fig. 3-7 Contact angle of UF membranes with different zwitterionic groups contents

3.6.6 原子力显微镜 AFM

图 3-6 还显示，虽然不同 zwPip 含量聚合物膜的断面变化很明显，但是从 SEM 表面图像中却无法更清晰的辨认出膜表面的变化。并且有研究表明，随着磺化程度的增加，膜表面的粗糙度会降低，使用 AFM 可以观察到这一现象^[138]。如图所示，原子力显微镜进一步观察了膜的表面形态和粗糙度。表 3-1 中列出了

膜的粗糙度和膜-水界面自由能 ($-\Delta G_{MW}$)。从表 3-1 中可以得 ZW-2%膜比 ZW-1%膜更加光滑, 这种现象可能是由于延时分相过程中膜表面的突然收缩较小。温和的溶剂交换和缓慢的相转化有助于形成光滑的表面^[138]。因此, 由于 zwPip 基团在聚合物中含量的增加而导致的延时分相不仅会显著的改变膜断面结构, 还会影响膜的表面性质, 如先前提到的粗糙度。此外, 以前的研究表明, 随着磺化聚合物的增加, 膜变得更加多孔^[138]。

根据图 3-8 中显示, 浅色亲水离子团聚相主要由季铵盐和哌啶阳离子组成, 深色疏水团聚相由主链中的联苯结构单元组成。可以发现, 与未引入两性离子基团的 ZW-0%膜相比, ZW-1%和 ZW-2%形成了更为明显的微相分离结构, 亲水和疏水聚集相之间的分布更加均匀^[139]。

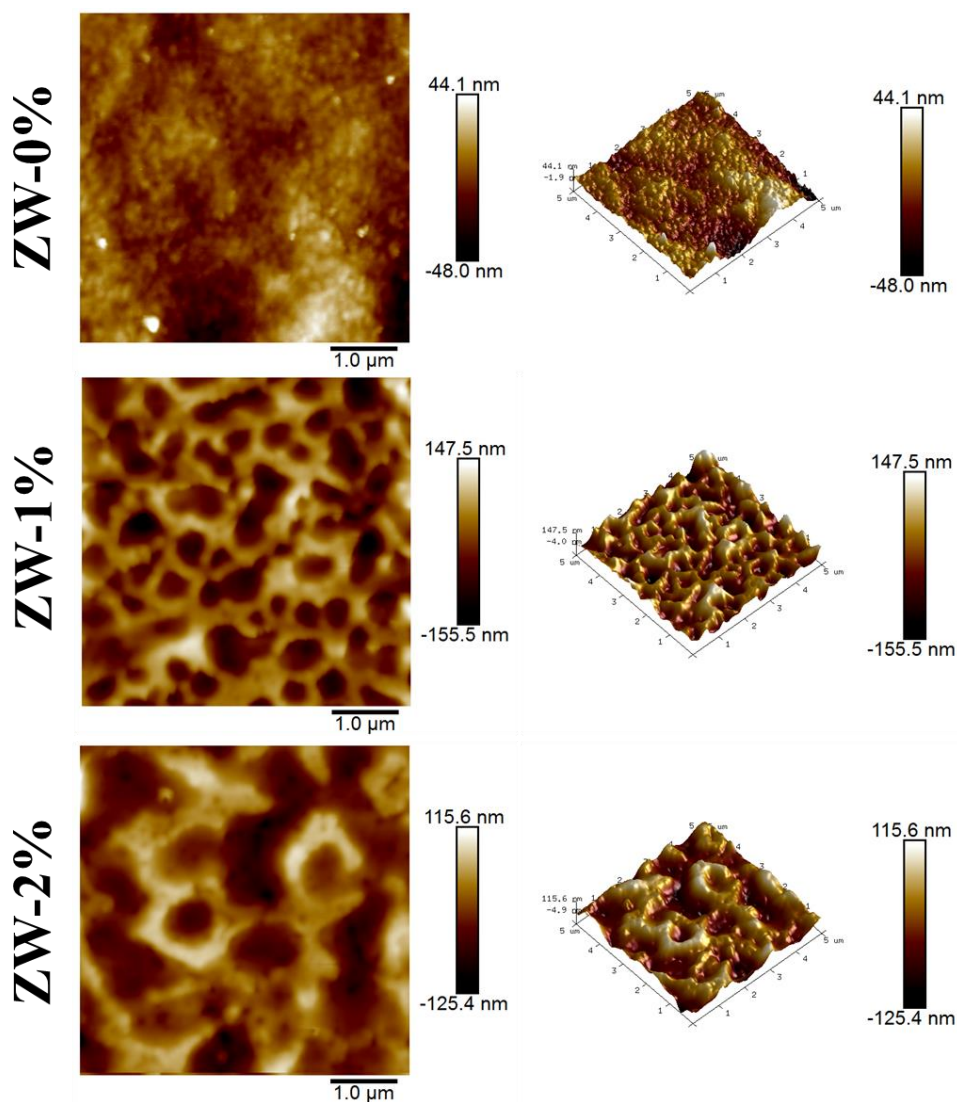


图 3-8 不同两性离子含量超滤膜表面原子力显微镜图像

Fig. 3-8 AFM image of UF membrane surface with different zwitterionic contents

表 3-1 不同两性离子含量超滤膜的粗糙度和膜-水界面自由能

Table 3-1 Roughness and membrane-water interfacial free energy of UF membranes with different zwitterionic groups contents

Membrane	Rq (nm)	Ra (nm)	$-\Delta G_{MW}$ (mJ m ⁻²)
0%	13.67±2.15	9.75±0.96	11.85±0.48
1%	50.03±4.39	41.13±3.67	137.52±0.15
2%	39.23±3.35	32.63±2.75	138.82±0.37

3.6.7 超滤膜的渗透和分离性能

本章采用错流式超滤评价仪测试膜渗透性能，并以 BSA 溶液（500 mg L⁻¹）为污染物进行循环过滤实验。通过过滤实验评价了 ZW-0%，ZW-1%和 ZW-2%膜的渗透和分离性能，评估了水通量和排斥率。图 3-9 中显示了不同 zwPip 含量下制备的膜的通量值以及对 BSA 的排斥率，随着聚合物中 zwPip 含量从 0%提高到 2%，水通量有所提高，从 151.15 LMH bar⁻¹ 增加到 196.97 LMH bar⁻¹。这主要是因为聚合物中的亲水性磺酸基团，显著的改善了膜的亲水性，提高了膜的孔隙率和通量^[136]。因此，可以通过调整引入两性离子 zwPip 基团的含量来提高膜的渗透性。

ZW-2%膜的水通量是 ZW-0%的 1.3 倍，但是其对 BSA 的去除率却比 ZW-0%更高，从 91.79%提高至 98.35%。这是由于亲水性磺酸基团的引入，可以通过静电与大量水结合，在膜表面形成水合层，削弱了 BSA 与膜之间的相互作用，阻止 BSA 在过滤的过程中穿透膜^[136]。从图 3-9（a）中可以看出，当进料液中的纯水被 BSA 溶液取代后，膜的通量急剧下降。这主要是因为较大的 BSA 分子吸附到膜表面并堵塞了膜孔。随着时间的推移，越来越多的 BSA 在膜表面积累，并形成滤饼层，导致 BSA 溶液通量的下降。这一结果表明，ZW-x%聚合物膜是一种很有前途的超滤膜制造材料。

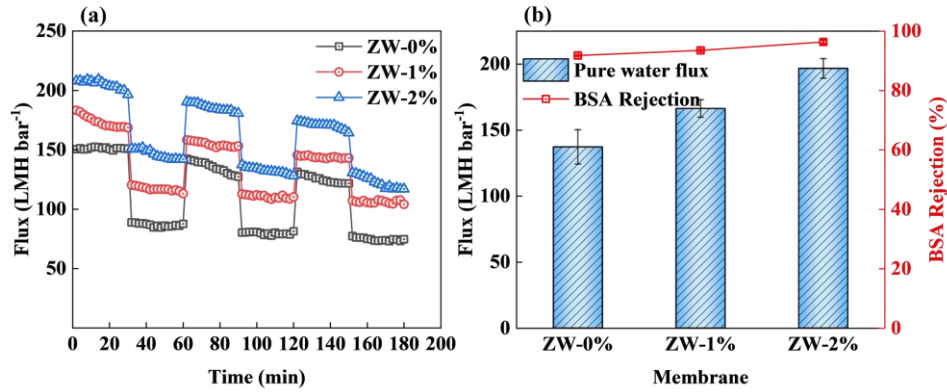


图 3-9 不同两性离子含量超滤膜的三次循环渗透通量 (a)，通量和 BSA 截留对比图 (b)

Fig. 3-9 Three-cycle fluxes of UF membranes with different zwitterionic groups contents (a), fluxes and BSA rejection (b)

3.6.8 超滤膜的防污性能

一般来说，非特异性蛋白质在膜表面的吸附是由于膜表面和蛋白质之间的固有的疏水性和静电相互作用^[140]，而疏水性膜表面对任何一类污染物的黏附都没有显著的抑制作用^[141]。因此，改善膜的亲水性是在一定程度上提高膜防污性能的有效途径。BSA 被用作典型的蛋白质污染物，进行三个 BSA 过滤和清洗过程以进一步研究超滤膜的防污性能。膜的通量数据变化如图 3-10 (a) 所示。用于评估膜防污性能的参数总污染比 (R_t)，可逆污染比 (R_r)，不可逆污染比 (R_{ir}) 和通量恢复比 (FRR) 是根据初始膜和清洗过膜的水通量以及溶液渗透通量计算得出的。FRR 是评价膜抗污染能力的关键参数，以进一步了解三次污染清洗后的膜防污性能。较高的 FRR 值表明膜的抗污染能力较好。如图 3-10 (c) 所示，当聚合物中引入了亲水性磺酸基团后的 ZW-1%和 ZW-2%膜的 FRR 都有不同程度的增加。经过改性后的 ZW-1%和 ZW-2%膜的 FRR 值 (92.47%，93.30%)，高于 ZW-0%膜的 FRR 值 (91.63%)。这是因为聚合物中的磺酸基团在相转化的过程中迁移到膜表面，在膜上形成水合层，使污染物难以附着在膜表面，从而提高了膜的抗污染能力和通量回收率^[136]。

膜的 R_t，R_r，R_{ir} 的结果如图 3-10 (b) 所示，从图中可以看出，与 ZW-0% 相比，随着磺酸基团的增加，R_t，R_r，R_{ir} 均有不同程度的降低。其中 ZW-2% 的 R_t 值最低。这是由于 ZW-2%具有较高的亲水性，因此非常容易与水分子结

合，在膜表面形成水合层。水合层的存在会抑制污染物的附着，有助于清洁污染物分子^[142]。

如图 3-10 (a) 所示，ZW-2%膜在原始膜和清洗后膜中都表现出最高的纯水通量。在不同 zwPip 含量的膜中，它的 BSA 溶液渗透量最高，而 R_{ir} 值最低 (8.57%)。当膜中的 zwPip 含量从 0% 增加到 2% 时，膜的 FRR 值从 91.61% 上升到 95.02%。ZW-2% 膜的防污性能增强可以归因于膜表面亲水性的改善，这一点通过接触角的测量得到了证实。因此，ZW-x% 膜表现出优异和持久的抗污染性能，向聚合物中引入磺酸基团的改性方式显示出良好的潜力。

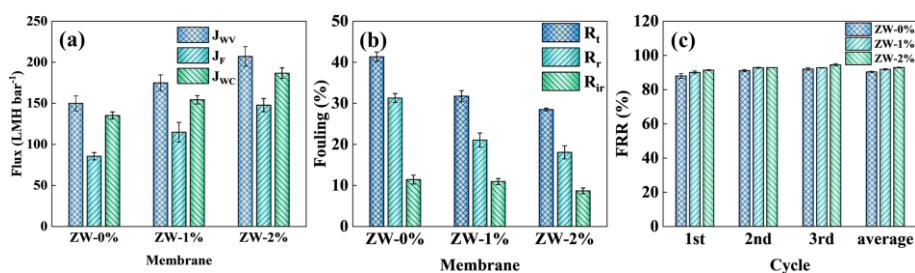


图 3-10 不同两性离子含量超滤膜的通量 (a)，抗污染 (b)，FRR (c) 图

Fig. 3-10 Flux (a), anti-fouling (b), and FRR (c) of UF membranes with different zwitterionic groups

超滤膜的防污性能的提高除了由于聚合物中 zwPip 含量的增加而提高了聚合物膜和膜的亲水性外，还与相转化过程中共聚物中亲水 zwPip 片段的表面偏析有关。亲水性的 zwPip 段朝向膜-水界面，而疏水性的对三联苯段则将分子固定在膜基质中。这促进了亲水性 zwPip 段在膜表面的聚集，并在膜表面形成了水合层。这增强了孔隙的润湿性，降低了膜的表面能。

为了确定共聚物的防污性能是否由亲水性 zwPip 段迁移到膜表面所赋予，应用了 XPS 和 EDS 能谱研究了共聚物膜表面和断面的硫元素的分布情况。

使用 XPS 测定 ZW-2% 膜的表面元素组成，超滤膜表面和聚合物中元素的含量被用来验证 zwPip 链段在膜表面的偏析情况。如图 3-11 所示，超滤膜表面的硫元素含量 (1.28%) 高于聚合物的硫元素含量 (1.01%) 这表明更多的 zwPip 段分离到了膜表面。结合超滤膜的表面和断面的 EDS mapping 图 (图 3-12) 发现，硫元素不仅仅集中在发生了表面偏析的膜表面，在膜内部的孔隙中也存在硫元素，这意味着不仅膜表面的抗污染能力有所提高，膜内部的污染也会减少。

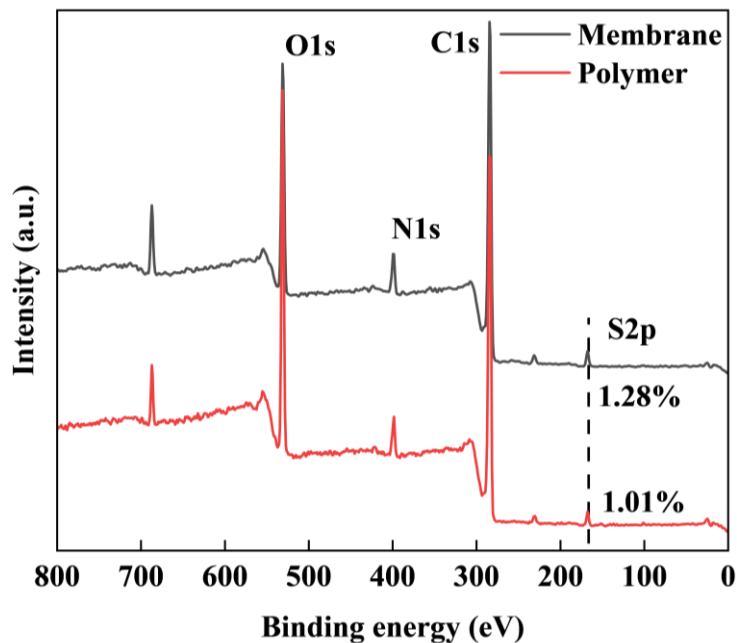


图 3-11 超滤膜表面和聚合物 XPS 元素分布图

Fig. 3-11 XPS elemental distribution of UF membrane surfaces and polymers

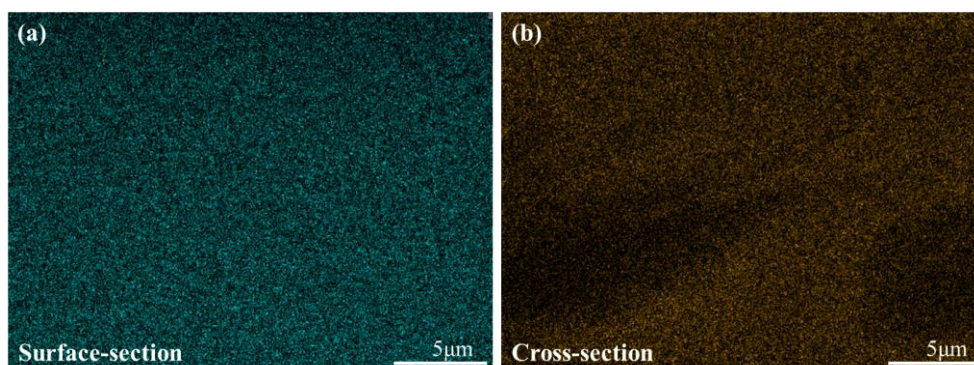


图 3-12 超滤膜表面和断面的硫元素 EDS mapping 图

Fig. 3-12 EDS mapping of S on the surface and cross-section of UF membranes

3.6 本章小结

(1) 在本章中，通过向三联苯基聚合物中引入哌啶基团和两性离子化哌啶基团，成功制备了两性离子三联苯基两亲性共聚物，并且通过 ^1H NMR、FT-IR、XPS 验证了聚合物的成功合成。

(2) 随着两性离子基团比例的增加，膜的表面孔隙率有所增加，并且断面中的指状孔结构也转变为海绵孔结构。AFM 的结果表明了膜展现出明显的微相分离结构，亲水和疏水聚集相之间的分布更加均匀，这有利于调整膜的孔径并

改善膜的性能。

(3) 通过对不同两性离子基团含量的膜进行了渗透和抗污染实验, 结果表明, 随着两性离子基团含量的增加, 膜的渗透通量有所提高, 并且 FRR 值也有所提升。这可以归因于两性离子比例的提高增强了膜的亲水性, 会在膜表面形成一层水合层, 可以明显的提高膜的抗污染能力。通过 XPS 比较了膜表面和聚合物的硫元素含量分布, 结果表明在膜表面的硫元素更多, 从而证明了聚合物膜在经过 NIPS 法制备时会发生表面偏析现象。膜断面的 EDS 能谱说明了表面偏析现象不仅仅发生在膜的表面, 相同的现象同样存在于膜内部的孔道结构中, 孔道结构上表面偏析的发生可以提高膜内部的抗污染能力。通过向聚合物中引入两性离子化单体的聚合物膜可以发现相较于原膜, 其表面孔隙、内部孔隙结构、渗透通量、抗污染能力等都有明显的改善。

第四章 含冠醚共聚物多孔膜的制备及其对阳离子染料的吸附性能

4.1 引言

去除废水中染料分子的传统方法包括生物降解、高级氧化和物理吸附。其中吸附法因其成本低、操作简便、效率高而成为最有效的方法之一^[143-146]。在吸附过程中，吸附剂可以通过物理或化学作用捕获溶液中的物质。然而大多数多孔材料都存在吸附性能不强、染料解吸困难的缺点。膜分离技术，因其操作简单、节能、成本低等优点，已经成为废水处理中的一项常用技术。近年来，基于吸附膜的吸附分离技术不仅兼具吸附和膜分离的优点，还具有流速高、内部扩散阻力小、吸附/脱附速率快等特点而在染料废水处理中备受关注。在这项技术中，吸附材料被负载到具有大量大尺寸孔隙的膜上。通过简单的过滤，吸附膜处理了废水中的染料，并快速有效地将废水与吸附材料分离。与将吸附材料分散到废水中的传统吸附技术相比，可以避免二次去除吸附染料的吸附材料，从而提高处理效率并降低成本。然而，由于亲水性添加剂与通常的疏水性膜材料不相容，大多数功能添加剂在制造和应用过程中往往会从膜中渗漏出来。此外，表面涂层和表面接枝等方法复杂而低效，使膜制备过程复杂化并延长。以往的研究指出，与随机结构相比，具有复杂序列结构的两亲性共聚物，如超分支结构、梳状结构和块状结构，在膜中的稳定性更高。

冠醚是一种环状化合物，由一个含有多个醚基的环组成，形成一个类似冠状的空腔。冠醚基聚合物对染料具有出色的吸附能力，并可有效再生和循环使用，是处理染色废水的理想吸附剂。最近，有关冠醚官能化多孔有机聚合物作为吸附剂用于特定吸附水溶液中的重金属离子和有机污染物（如染料和酚类）的研究取得了重大进展^[147, 148]。在本章工作中，利用超酸催化缩聚反应合成了含冠醚的共聚物（CR-based），并且采用一般的非溶剂诱导相分离（NIPS）方法制备了多孔膜（CRPM）研究了 CRPM 对染料废水的处理以及抗污染性能。采用 SEM、AFM、BET 和 CA 等方法，对 CRPM 的表面形貌，孔隙结构、亲水性等进行了表征。吸附实验分析了吸附等温线、热力学和动力学。研究了膜在

单一溶液和二元溶液中的动态吸附性能和回收效率，并利用实际印染废水进行了过滤和分离，以验证其实际应用。此外，还利用 DFT 计算来描述吸附行为，并阐明影响染料吸附过程的主要机制。本研究通过将吸附和膜过滤工艺相结合，可以克服传统压力分离膜中经常出现的渗透性和排斥性之间的权衡问题。

4.2 CR-based 共聚物的制备

共聚物的合成步骤如图 4-1 所示。以二苯并-18-冠-6 醚、对三联苯和靛红为原料通过一锅法超酸催化缩聚反应合成了冠醚基共聚物。简而言之，将二苯并-18-冠-6 醚（0.004 mol）、对三联苯（0.016 mol）和靛红（0.022 mol）加入 25 mL 二氯甲烷，然后在 0 °C 温度下，在持续搅拌下缓慢滴加 12 mL TFSA，最终待体系中的高粘度溶液转变为土黄色时终止反应，并将反应结束后的产物沉淀到 1:1 (V/V) 的乙醇和纯水溶液中。随后将产物置于乙醇中并在 60 °C 下对其进行搅拌清洗 12 h。过滤之后的产物再次将其置于 60 °C 的 0.01 M NaOH 溶液中搅拌清洗 12 h。最后使用纯水进行冲洗，经过烘箱干燥后得到共聚物。

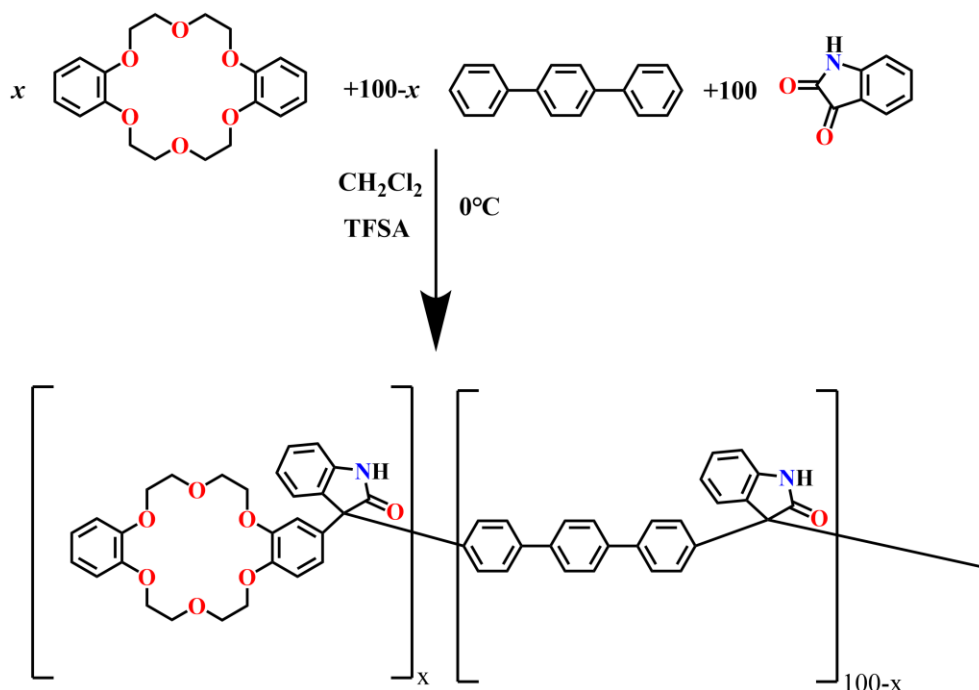


图 4-1 CR-based 两亲性聚合物的合成路径

Fig. 4-1 synthesis scheme of CR-based amphiphilic polymer

4.3 CR-based 超滤膜（CRPM）的制备

采用非溶剂诱导相分离（NIPS）法制备超滤膜。首先，将共聚物溶解在 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶液（聚合物=15 wt%）中，在环境温度下搅拌过夜，待聚合物完全溶解后，将铸膜液置于 60 °C 烘箱中进行脱泡 60 min 使其形成均一的溶液，然后将均匀溶液浇铸在干净的玻璃板上，用刮刀以 1.5 m/min 的浇铸速度和 150 μm 的间隙高度成膜，随后将其浸入凝固浴（纯水）中形成多孔膜。继续将膜片放至纯水中浸泡 48 h，并且定期更换以去除膜中残留的 NMP 溶液。

4.4 吸附实验

本章节吸附实验采用经典的阳离子染料：亚甲基蓝（MB）、罗丹明 B（RhB）、结晶紫（CV）以及阴离子染料：甲基橙（MO）作为目标污染物。四种染料的分子结构如图 4-2 所示。

4.4.1 CRPM 吸附染料的动力学实验

将膜剪成 3 cm $\times$ 3 cm 的膜片，将剪好的膜片放入 60 °C 的烘箱进行烘干，烘干结束后称量膜片的质量。将称量好的膜片投入到 100 mL，100 mg L⁻¹ 的染料溶液中。分别在搅拌 60，120，180，240，360，480，600，720，840，1140，1440 min 时测定染料溶液的剩余浓度。

4.4.2 CRPM 吸附染料的等温及热力学实验

将膜剪成 3 cm $\times$ 3 cm 的膜片，将剪好的膜片放入 60 °C 的烘箱进行烘干，烘干结束后称量膜片的质量。将称量好的膜片投入到 100 mL，10、20、40、60、80、100 mg L⁻¹ 的染料溶液中，并分别在 298 K，308 K 和 318 K 下恒温搅拌 24h。

4.4.3 CRPM 吸附染料受离子强度影响实验

将膜剪成 3 cm $\times$ 3 cm 的膜片，将剪好的膜片放入 60 °C 的烘箱进行烘干，烘干结束后称量膜片的质量。背景溶液分别控制为 0、0.01、0.05、0.1 mol L⁻¹ 的 NaCl、KCl 和 CaCl₂。将称量好的膜片投入到 100 mL，100 mg L⁻¹ 的染料溶液中，

在 298 K 的温度下恒温搅拌 24 h。

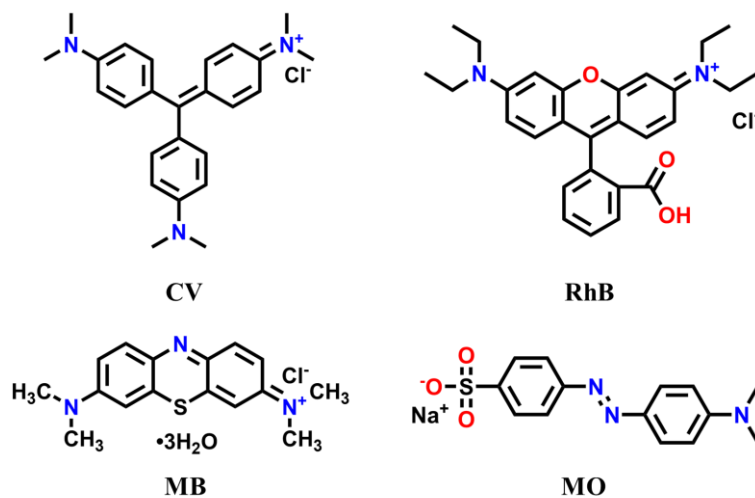


图 4-2 染料结构示意图

Fig. 4-2 Dye Structure Schematic

4.5 结果与讨论

4.5.1 共聚物的表征

含有冠醚的共聚物的化学结构如图 4-3 所示。 ^1H NMR 光谱中 7.00-8.00 ppm 范围内的信号代表聚合物骨架中的芳香族质子。共聚物显示出属于亲水性冠醚基团的氧乙烯质子 (Hb 和 Hc) 的特征信号, 其化学位移为 3.00-4.20 ppm, 表明了亲水性冠醚基团被成功引入聚合物骨架^[149]。

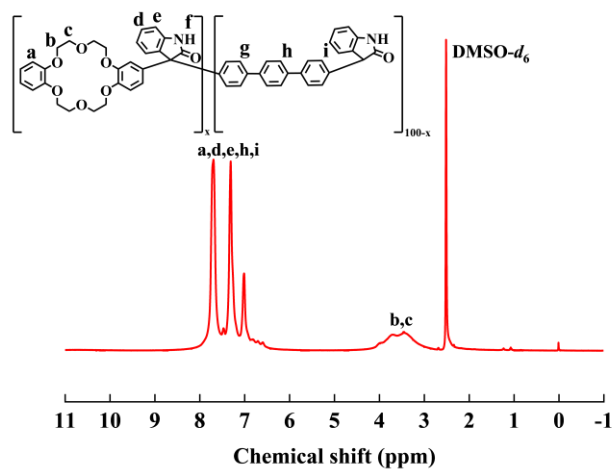


图 4-3 CR-based 共聚物 ^1H NMR 谱图

Fig. 4-3 ^1H NMR spectrum of CR-based copolymer

4.5.2 CRPM 的形貌

膜的亲水性对超滤膜的性能有重要作用，CRPM 的亲水性通过水接触角进行测试。CRPM 的表面润湿性如图 4-4 (a) 所示，接触角为 69.5° 。表明 CRPM 表面具有亲水性。CRPM 的形态和结构的扫描电镜图像见图 4-4 (b-d)。膜的表面与横截面图像可以看出，CRPM 展现出典型的多孔形态。膜的横截面结构显示，CRPM 呈现典型的不对称结构（由一层具有一定孔径的顶层和一层较厚的具有指状孔的支撑层组成）并且可以看出，膜支撑层上有一个大凹槽，并且呈指状结构，膜顶层薄而致密 ($2.06 \pm 0.76 \mu\text{m}$)。其中顶层起着分离作用，主要受到材料性质的影响，而支撑层则发挥着支撑顶层的作用，使膜具有必要的机械强度。

通过原子力显微镜分析 CRPM 的表面形态和粗糙度，如图 4-5 表明，CRPM 的 R_a 和 R_q 分别为 3.08 nm 和 3.97 nm 。结果表明 CRPM 拥有较为光滑的表面，膜表面的粗糙度越小，越有利于实现抗污染。由于 CRPM 具有连续的介孔-大孔结构以及良好的亲和性和相容性，预计其孔隙形态和亲水性将有利于增强对亲水性染料分子的吸附和提高防污性能。

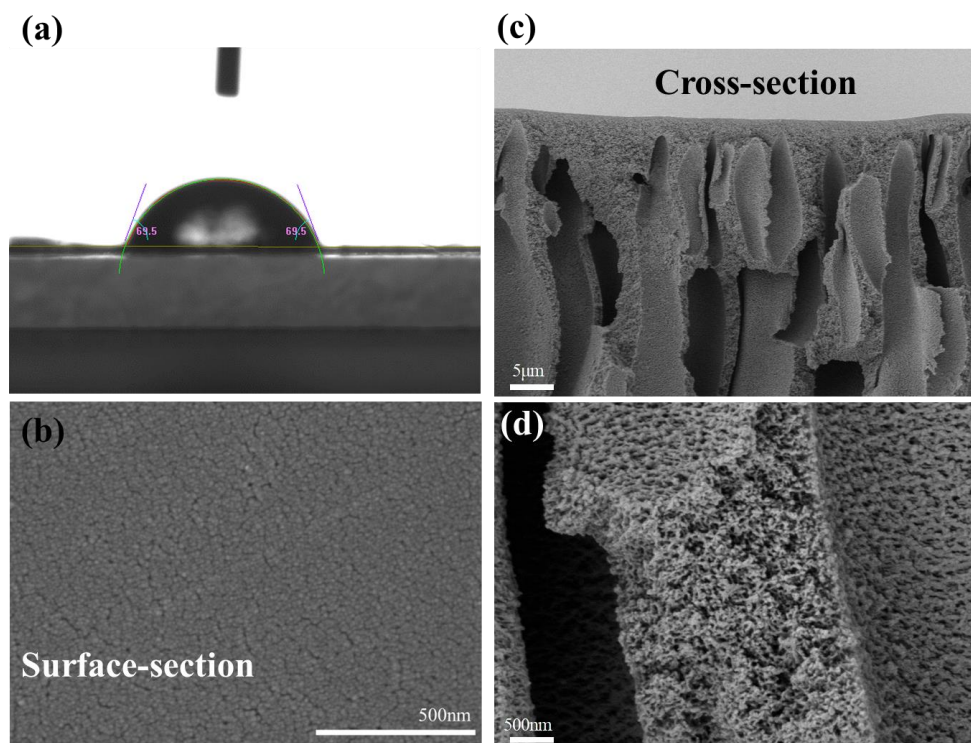


图 4-4 CRPM 表面与断面 SEM 图

Fig. 4-4 CRPM surface and cross-section SEM image

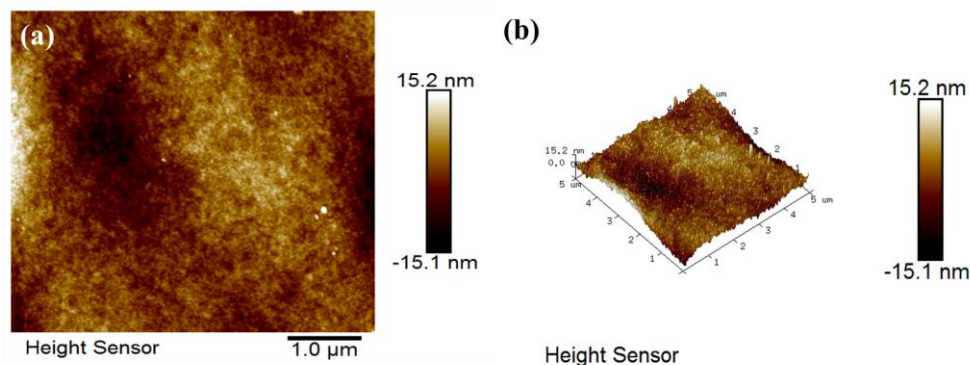
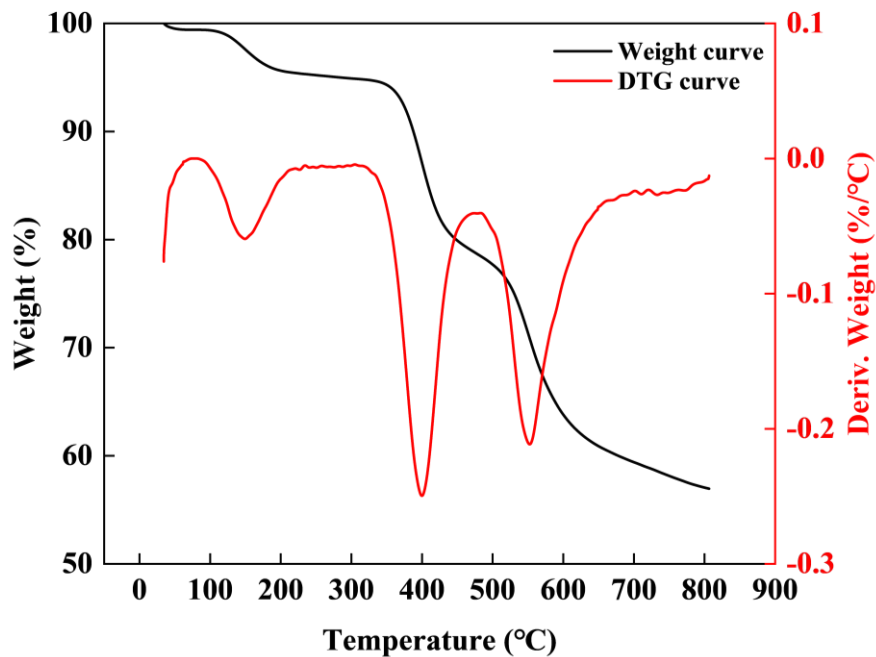


图 4-5 CRPM 的 AFM 图

Fig. 4-5 AFM image for CRPM

4.5.3 CRPM 的热稳定性

图 4-6 CRPM 在 N_2 条件下的 TG 和 DTG 曲线Fig. 4-6 TG and DTG curves of CRPM in N_2 conditions

CRPM 的热重曲线如图 4-6 所示，在 N_2 氛围下，通过 TGA 研究了 CRPM 的热稳定性。CRPM 在 300 °C 以下表现出热稳定性，DTG 曲线显示出两个不同的失重阶段，表明在 300 °C 至 600 °C 的加热过程中存在两个降解阶段。在 350 °C 至 550 °C 的降解过程中，主要是靛红段的分解，而在第二阶段的失重主要是由于主链的分解。

4.5.4 CRPM 的孔径结构

吸附剂的比表面积是有效吸附污染物的关键因素。图 4-7 (a)显示了 CRPM 在 77 K 下的 N_2 吸附和解吸等温线，根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的分类，该等温线呈现出具有代表性的 IV 型曲线。这些结果表明，CRPM 的 BET 表面积和 Langmuir 表面积分别为 $142.81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $137.75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。总孔体积和 Dubinin-Radushkevich 微孔体积分别为 $0.41 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 和 $0.09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。此外，在相对压力 P/P_0 较低时 (~ 0.01)，CRPM 在 P/P_0 处吸收了少量的 N_2 ，这表明膜中存在许多微孔，这是由于刚性扭曲的聚合物骨架含有许多苯环^[150]。在 P/P_0 介于 0.65-0.80 之间时出现的宽回滞环和 $P/P_0 > 0.9$ 时出现的急剧吸收增强表明存在一种连续的介孔-大孔结构^[151]，这种结构有利于活性位点吸收染料并促进染料的快速扩散^[152]。孔径分布见图 4-7 (b)。根据 H-K 模型和 BJH 模型，孔径分布表明在 0.7 nm 至 1.6 nm 范围内存在微孔，并显示所获得的膜具有较高的孔隙率 (97.45%)，平均孔径为 3-20 nm。并且 NLDFT 模型被广泛用于分析含有微孔和中孔的材料。NLDFT 模型计算的结果表明，CRPM 呈现出分层多孔结构，膜的主要微孔直径集中在 1.48 nm 和 1.59 nm 左右，表明膜具有分层介孔-大孔结构。根据 SEM 表面图像进行的 ImageJ 计算显示，CRPM 的表面孔隙率和平均表面孔径分别为 24.19% 和 36.239 nm。

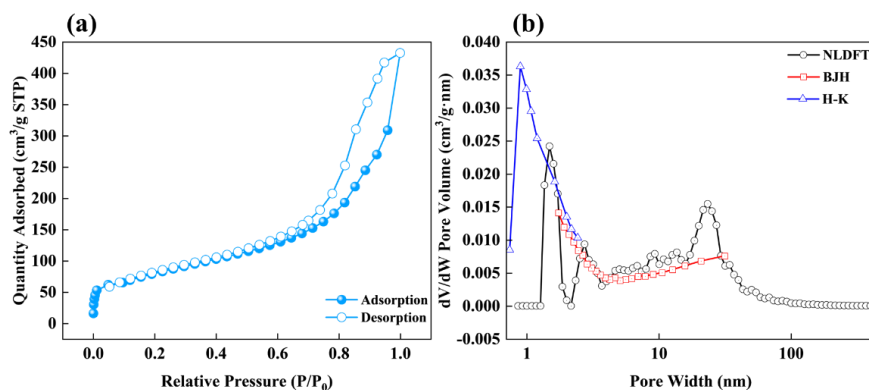


图 4-7 CRPM 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a)，孔径分布 (b)

Fig. 4-7 N_2 adsorption-desorption isotherms of CRPM (a), pore size distribution (b)

4.5.5 CRPM 的吸附等温线

吸附等温线是了解吸附效率和探索潜在吸附机理的关键因素。本节采用了

Langmuir 和 Freundlich 模型研究吸附过程，并分析吸附平衡容量与初始染料浓度之间的相关性。CRPM 吸附染料的拟合曲线见图 4-8，所有等温线参数和相关系数见表 4-1。结果表明，CRPM 对染料的平衡吸附量随初始浓度的增加而迅速增加，这可能是由于吸附剂的迁移阻力减小而产生了更强的驱动力^[153]。从染料在 CRPM 上的吸附等温线模型图中可以看出，与 Langmuir 模型相比，Freundlich 模型的 R^2 值更高。因此，Freundlich 模型更好地描述了 CRPM 上的染料吸附过程。这可能是由于 Freundlich 模型假定不仅在吸附剂上存在多层吸附，而且在吸附分子上也存在非均匀的相互作用表面。因此，可以推断 CRPM 膜的吸附过程因其分层孔结构而具有异质多层吸附的特点。在新型分层多孔碳材料上也观察到了类似的结果，该材料对 RB5 的去除表现出优异的吸附能力^[154]。Freundlich 常量 K_F 和 n 分别表示多层吸附的能力和强度。染料的 Freundlich 模型的 $1/n$ 值在 0.2033 到 0.4260 之间，表明染料优先吸附在 CRPM 上^[155]。此外，研究还发现，与阴离子染料相比，CRPM 对阳离子染料具有优异的吸附性能，这主要是由于未配对电子的电负性显著增强了冠醚对阳离子染料的亲和力^[153, 156]。在 298K 下，RhB、MB、CV 和 MO 的最大吸附容量分别为 253.09 mg g^{-1} 、171.15 mg g^{-1} 、369.13 mg g^{-1} 和 112.49 mg g^{-1} 。表 4-2 列出了已报道的多孔吸附膜对典型阳离子染料 RhB 的最大吸附容量。与 PLLA/CLCS 膜（86.43 mg g^{-1} ）、EDA-g-PAN 纳米纤维膜（138.69 mg g^{-1} ）和生物炭/PVDF（187.35 mg g^{-1} ）相比，CRPM 对 RhB 的吸附能力更强。

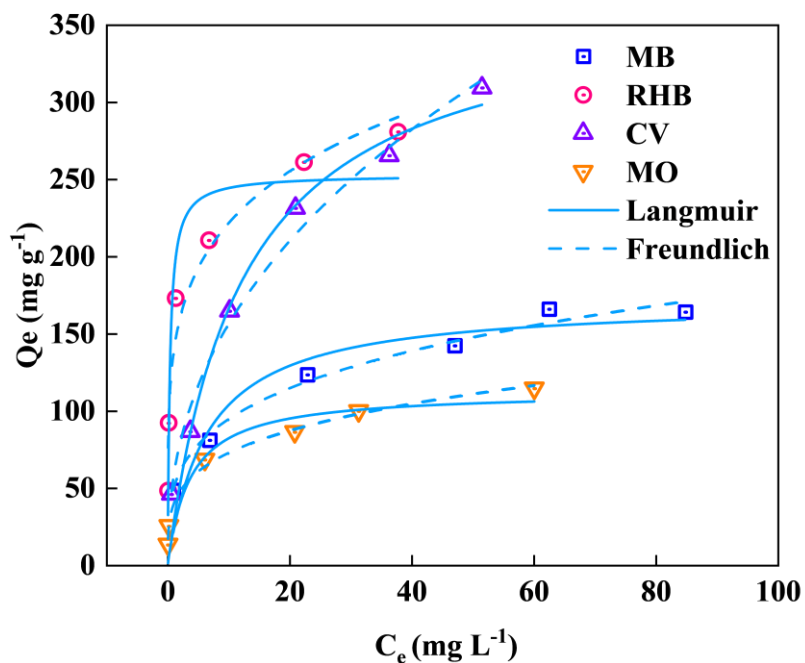


图 4-8 CRPM 对染料的吸附等温线拟合

Fig. 4-8 Adsorption isotherm fitting for CRPM adsorption of different dyes

表 4-1 CRPM 对不同染料的吸附等温线拟合参数

Table 4-1 Model constants for the removal of dyes over CRPM

等温模型	参数	RhB	MB	CV	MO
Langmuir	K_L ($L\ mg^{-1}$)	2.8194	0.1539	0.0819	0.2708
	Q_m ($mg\ g^{-1}$)	253.0892	171.1535	369.1258	112.4887
	R^2	0.9075	0.8736	0.9754	0.8978
Freundlich	K_F ($L\ mg^{-1}$)	138.8292	50.0334	58.6528	39.7397
	$1/n$	0.2033	0.2768	0.4260	0.2626
	R^2	0.9532	0.9807	0.9848	0.9931

表 4-2 多孔吸附膜吸附性能的比较

Table 4-2 Comparison of adsorption capacity by porous adsorption membrane

吸附膜	染料	最大吸附容量 (mg g^{-1})	参考文献
CRPM	RhB	253.09	This work
PPLLA/CLCS membrane	RhB	86.43	[157]
PCC membrane	RhB	4.16	[158]
GO-PDA/PES-SPES membrane	RhB	87.03	[159]
AgTNTTePES-2 membrane	RhB	138.89	[160]
CNT based membrane	RhB	181.79	[161]
Nanofiller-TPU porous membrane	RhB	16.80	[162]
CQDs-decorated BiOCl/carbonized eggshell membrane	RhB	11.21	[163]
QCS/PS-G8-2-8 membrane	RhB	17.04	[164]
PAN-MoS ₂ membrane	RhB	77.70	[165]
ZnO-deposited PTFE membrane	RhB	8.40	[166]
PVA/CMC/GEL membrane	RhB	4.85	[167]
ZIF-8/PES membrane	RhB	193.40	[168]
EDA-g-PAN membrane	RhB	138.69	[169]
Biochar/PVDF membrane	RhB	187.35	[170]

4.5.6 吸附动力学

吸附动力学主要侧重于吸附容量与时间之间的关系，研究动态平衡的速率和原理。它包括研究质量传递和扩散速率，以了解吸附过程。通过分析吸附动力学，可以深入了解吸附机理及其随时间的变化。为了了解可能的吸附机制和吸附速率，我们使用准一级和准二级模型分析了 CRPM 对染料的吸附数据。图 4-9 显示，吸附过程在最初的 200 min 内非常迅速，然后逐渐减慢，直至达到吸附平衡。表 4-3 列出了所有动力学参数和相关系数。准一级和准二级动力学模型的相关系数 (R^2) 都很高，但准一级动力学模型的 R^2 值都大于 0.99。因此，该动力学模型更准确地描述了 CRPM 对染料的吸附。吸附动力学拟合结果表明，

在吸附过程中倾向于物理吸附。这主要是由于静电和氢键相互作用在吸附过程中发挥了重要作用。利用 Weber-Morris 内扩散模型分析了吸附动力学数据，并研究了吸附过程的各个步骤。 K 值越大，表明吸附剂在吸附材料内扩散的可能性越大。当 $I=0$ 时，表明颗粒内扩散是吸附过程中唯一的决定性步骤。此外， I 值越大，说明边界层对吸附过程的影响越明显，膜扩散对整个吸附过程的影响越大。图 4-10 展示了 Weber-Morris 模型的拟合图，其中所有染料在 CRPM 上的吸附都分为两个阶段。初始阶段的斜率 K_1 表示边界层效应，在第二阶段染料分子扩散到膜孔中（斜率 K_2 ）^[171]。第二部分 q_t 与 $t^{1/2}$ 的线性关系曲线源于 y 轴，截距分别为 267.23 mg g^{-1} 、 103.25 mg g^{-1} 、 198.39 mg g^{-1} 和 87.09 mg g^{-1} 。这表明染料的吸附速率受到表面吸附和颗粒内扩散的双重影响。

表 4-3 CRPM 对不同染料的动力学拟合参数

Table 4-3 Model constants for the adsorption of dyes on the CRPM

动力学模型	参数	RhB	MB	CV	MO
准一级动力学	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0.0073	0.0114	0.9937	0.0240
	$Q_e (\text{mg g}^{-1})$	310.5144	116.4059	264.5391	90.4431
	R^2	0.9994	0.9998	0.9992	0.9998
准二级动力学	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0.00002	0.0002	0.00002	0.0005
	$Q_e (\text{mg g}^{-1})$	363.3378	123.1476	314.7379	94.1839
	R^2	0.9956	0.9991	0.9989	0.9996
颗粒内扩散 阶段 1	$K_{d1} (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$	21.6561	8.5522	15.3197	3.3623
	I_1	-59.9712	-8.2482	-30.5480	44.3828
	R^2	0.9949	0.9992	0.9984	0.9328
颗粒内扩散 阶段 2	$K_{d2} (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$	1.3210	0.4314	2.1530	0.1393
	I_2	267.2295	103.2498	198.3935	87.0879
	R^2	0.9222	0.6465	0.8467	0.9346

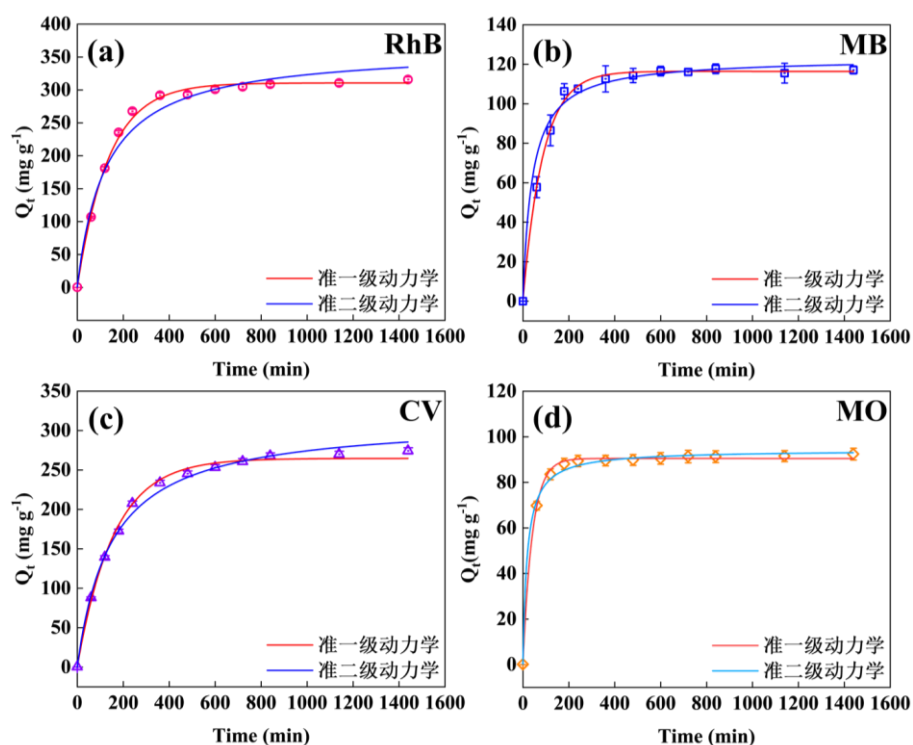


图 4-9 CRPM 对不同染料的动力学拟合

Fig. 4-9 Kinetic fitting of CRPM adsorption of different dyes

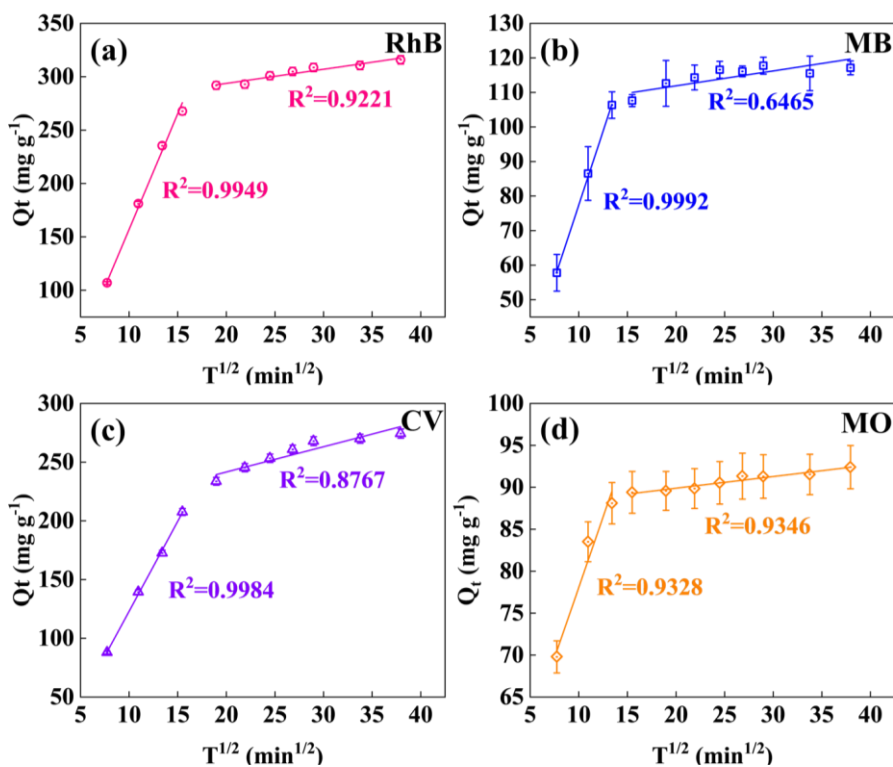


图 4-10 CRPM 对不同染料的 Weber-Morris 模型拟合

Fig. 4-10 Weber-Morris model fitting for CRPM adsorption of different dyes

4.5.7 吸附热力学

通过热力学分析可以深入了解吸附过程中发生的内能变化，从而确定吸附过程的自发性。这些得出的热力学参数对于了解吸附反应的能量动态和可行性至关重要。图 4-11 展示了 CRPM 对染料吸附的热力学分析，其中负的 ΔG^0 值表示吸附过程的自发性，而正的 ΔH^0 值则表示吸附过程的内热性。进一步研究了 $\ln K_c$ 和 $1/T$ ，得出了 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 的值，详见表 4-4。随着温度从 298 K 升至 318 K， ΔG^0 的绝对值逐渐增大，从而增强了高温下吸附的自发性。此外， ΔS^0 的正值表明吸附剂-溶液界面在吸附过程中的随机性增加，表明吸附是一种自发的内热反应^[172]。

表 4-4 CRPM 对染料的热力学拟合参数

Table 4-4 Thermodynamics parameters of CRPM adsorption dyes

热力学参数	ΔH^0 kJ mol ⁻¹	ΔS^0 J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG^0 kJ mol ⁻¹		
			298K	308K	318K
MB	13.3648	70.5082	-7.5652	-8.5256	-8.9641
RhB	79.7798	315.1998	-13.9500	-17.7282	-20.2263
CV	15.7669	82.7720	-8.8281	-9.8785	-10.4736
MO	13.3341	58.2926	-3.6230	-5.5047	-4.7314

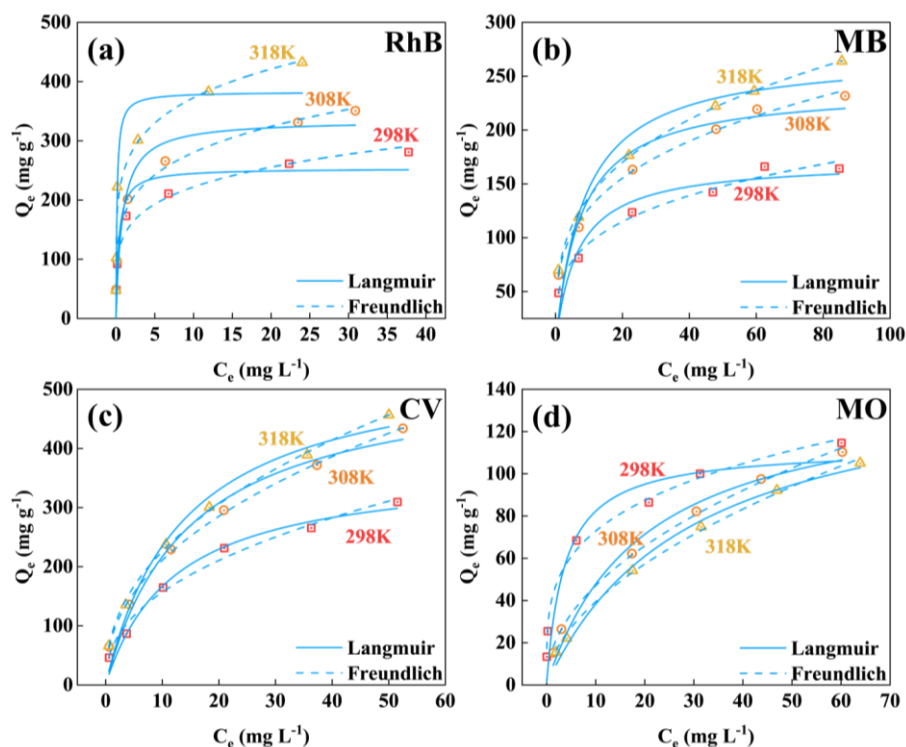


图 4-11 不同温度下 CRPM 对不同染料的吸附等温线拟合

Fig. 4-11 Adsorption isotherm fitting of CRPM for adsorption of different dyes at different temperatures

4.5.8 无机盐浓度对染料吸附的影响

在实际染色废水中，通常会发现一系列共存离子，包括 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 。这些离子的离子强度会对染料在膜上的吸附产生重大影响。本研究选择 NaCl 、 KCl 和 CaCl_2 作为共存离子的代表，以评估它们对 CRPM 吸附 RhB、MB、CV 和 MO 的影响。图 4-12 描述了离子强度对废水中染料去除率的影响。结果表明，染色溶液中共存离子的存在和浓度会增强吸附过程。这可能是由于共存离子存在时吸附剂的离子强度增加，或浓度增加，导致染料在溶液中因分子间作用力（如范德华力、偶极子-偶极子和离子-偶极子相互作用）增强而聚集，从而提高了吸附能力^[173, 174]。

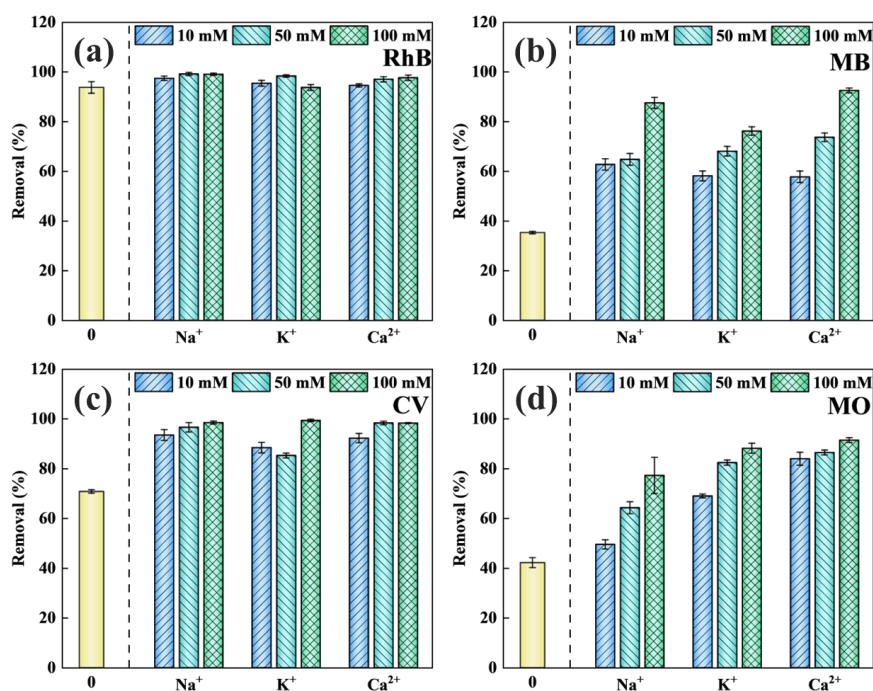


图 4-12 离子强度对 CRPM 吸附不同染料的影响

Fig. 4-12 Effect of ionic strength on adsorption of different dyes by CRPM

4.5.9 动态吸附-解吸分离

动态吸附-解吸分离效率是评估吸附膜再生应用的重要指标。图 4-13 显示了 CRPM 吸附的四种单一染料在五个吸附-解吸周期内动态吸附分离过程中的通量和去除率。结果表明，四种单一染料溶液的通量保持在 $81.05\text{--}102.63 \text{ LMH bar}^{-1}$ 之间，RhB、MB 和 CV 的去除率分别达到 99.09%、98.63%和 99.14%，而 MO 的去除率为 52.64%。由于实际废水中含有多种染料，因此采用二元溶液模拟实际废水，以进一步评估 CRPM 的潜在优势。在二元溶液中使用 MO、RhB 进行了膜对染料的动态吸附。图 4-14 显示了 MO/RhB 在动态吸附分离过程中的紫外可见吸附光谱。RhB 的吸收峰几乎消失，但 MO 的一个小的特征吸收峰有所下降。膜的多周期性能如图 4-15 所示。随着时间的推移，膜通量在每个循环中都有所下降，这可能是由于染料在膜表面和膜孔内积累，导致膜逐渐堵塞^[175]。

并且我们还与商业中经常使用的 PVDF 膜进行对比，PVDF 膜的制备方法与 CRPM 相同。PVDF 膜对 MO 和 RhB 的去除率分别为 36.59%和 50.09%。相比之下，CRPM 对 MO 和 RhB 的去除效率分别达到 60.53%和 98.96%。因此，CRPM

的去除染料的性能明显优于 PVDF 膜。通量恢复率 (FRR) 参数用于评估膜的防污性能。图 4-15 显示, CRPM 的 FRR 值一直很高。在通量循环测试中, PVDF 膜的 FRR 仅为 83.48%, 而 CRPM 的 FRR 则保持在 93.66%。CRPM 具有值得称赞的化学稳定性、机械强度和热稳定性, 使再生变得简单易行。与稳定性较低的有机吸附剂相比, CRPM 具有明显的优势。

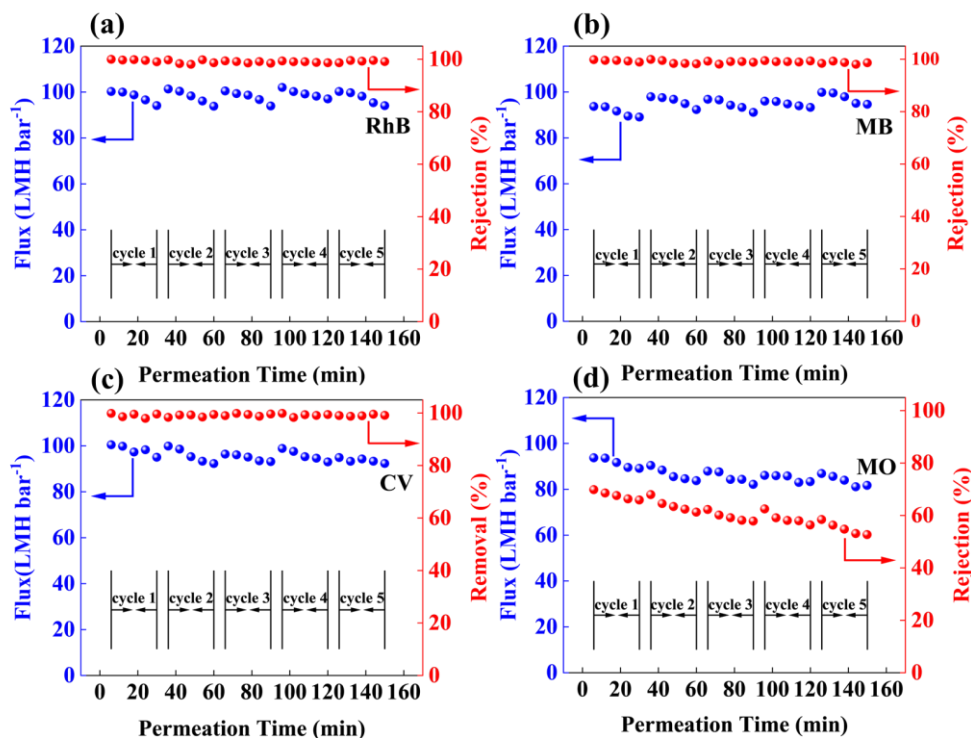


图 4-13 CRPM 吸附-解吸循环中的通量和染料截留率

Fig. 4-13 Cycle diagram of CRPM dynamic adsorption of different dyes

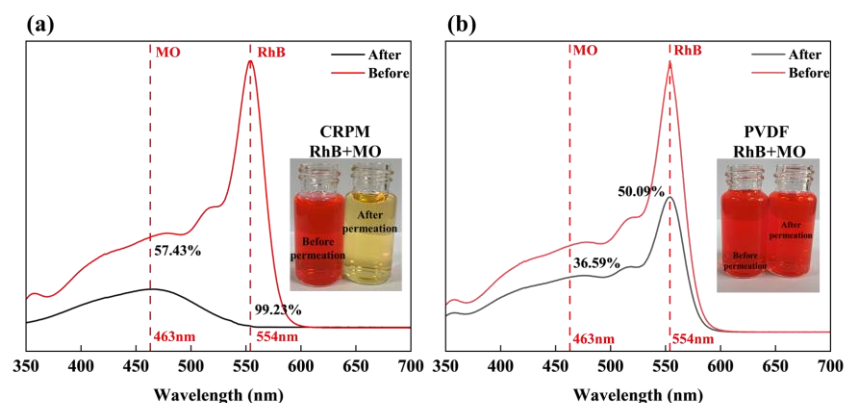


图 4-14 CRPM 动态吸附过程中紫外可见吸附光谱

Fig. 4-14 UV-visible adsorption spectra during dynamic adsorption in CRPM

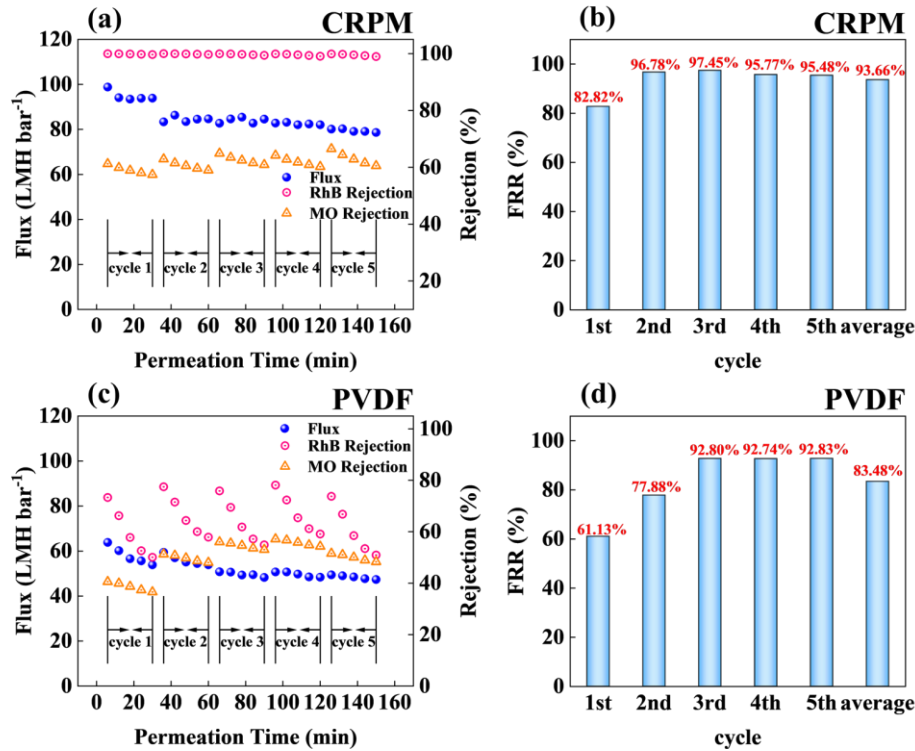


图 4-15 CRPM 的多循环性能：通量、去除率和 FRR

Fig. 4-15 Multi-cycle performance of CRPM: flux, rejection and FRR

为了比较 CRPM 和商用 PVDF 膜在实际染料废水（印染废水的生化处理废水， $\text{COD}=325\text{mg L}^{-1}$ ）中的分离性能，进行了渗透实验。图 4-16 显示了过滤后实际染料废水的化学需氧量（COD），以过滤溶液的体积表示。结果表明，对于出水 COD 浓度低于 200 mg L^{-1} 的实际染料废水（《中国染料工业废水排放标准》（GB 4287-2012）），CRPM 能够过滤 600 mL 实际染料废水，过滤体积是 PVDF 膜的 2.4 倍。这些研究结果证明了 CRPM 在实际应用中的潜在优势。

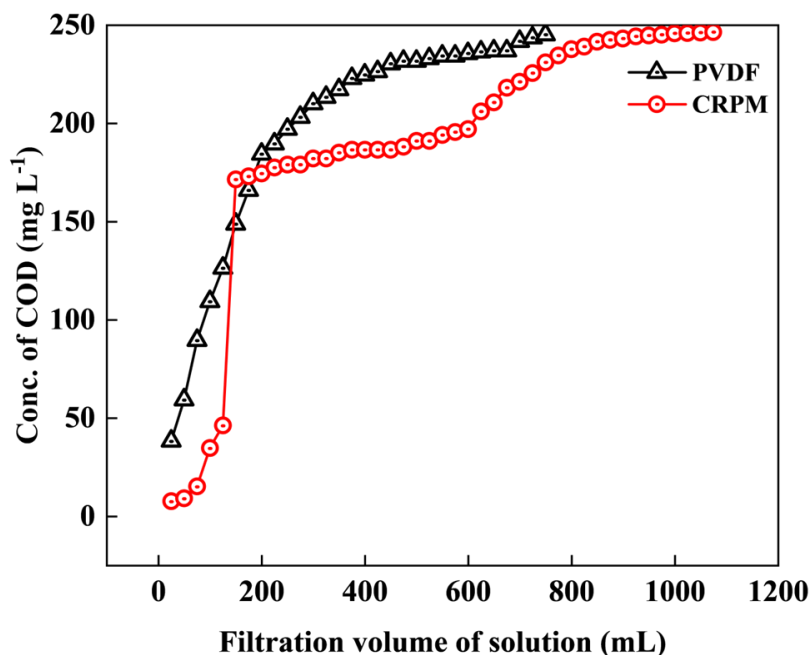


图 4-16 CRPM 与 PVDF 处理实际染料废水渗透实验

Fig. 4-16 CRPM and PVDF treatment of actual dyeing wastewater filtration experiments

4.5.10 DFT 计算与吸附机理

为了解可行的机理，图 4-17 展示了 RhB/MO 吸附到 CRPM 前后的傅立叶红外光谱分析。CRPM 在 3385 cm^{-1} 附近出现了一个宽吸收峰，该吸收峰源于 CRPM 中靛红单元的 N-H 伸展振动，在 2927 cm^{-1} 处出现了一个峰，该峰源于 C-H 键的对称和不对称伸缩振动^[176, 177]。 1711 cm^{-1} 处的峰值可归因于 CRPM 中羰基(C=O)的伸缩振动^[178]。为了进一步了解染料与 CRPM 之间的吸附机理，比较了 CRPM 吸附 RhB 和 MO 前后的傅立叶红外光谱。1409 cm^{-1} 附近的吸收峰与羟基和羧基有关，1272 cm^{-1} 附近的吸收峰代表 MO 分子的 S=O 伸展振动，这证实了 CRPM 对 RhB 和 MO 的有效吸附^[179, 180]。胺基和羰基的伸展带分别移动到了 3383、3380 和 1713、1710 cm^{-1} ，表明聚合物分子中的胺基和羰基可能是与 RhB 结合的位点。胺基基团特征峰的移动支持了氢键相互作用的发生^[181]。RhB 和 MO 吸附后，相对于苯环的 1505 cm^{-1} 处的 C=C 伸缩振动特征峰移动到 1510 和 1589 cm^{-1} 处，表明 π - π 相互作用与 RhB 和 MO 的脱局域芳香 π 键有关。这证

实了膜与 RhB 和 MO 之间的吸附作用^[182, 183]。

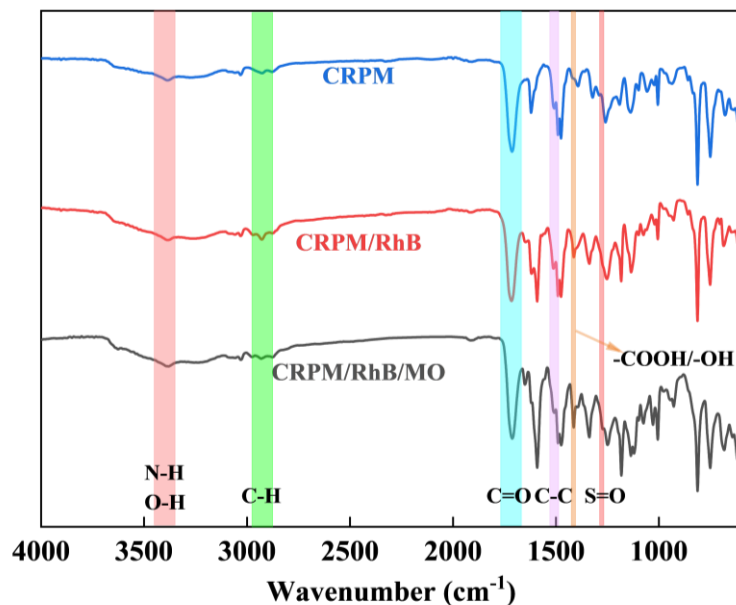


图 4-17 CRPM 吸附染料前后的红外光谱图

Fig. 4-17 Infrared spectra of CRPM before and after dye adsorption

静电电位(ESP)用于测量分子的电荷分布^[184]。图 4-18 (a)显示了 CRPM 的 ESP 图谱, 分子内键的电子电荷密度在-0.003 至+0.003 a.u 之间, 这进一步证实了冠醚环内部带负电, 由于存在 π 电子, 负电荷主要分布在 18 元环的氧原子上。MO 分子带负电, 而 RhB 分子整体带正电。RhB 的正电荷和 MO 分子的负电荷分别归因于一个季铵阳离子 ($[\text{NR}_4]^+$) 和一个磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$)。卓越的吸附能力源于沿冠醚空腔内部的 O 的孤对电子作为电子供体, 而 RhB^+ 等缺电子阳离子染料则作为电子受体^[185]。静电吸引/排斥在 CRPM 吸附染料的过程中发挥了重要作用。因此, 带负电荷的膜表面与带正电荷的有机染料具有很强的静电吸引力。结果还显示, CRPM-RhB 复合物的计算吸附能 (E_{ads}) 为 $-20.46 \text{ kcal mol}^{-1}$, 低于 CRPM-MO 复合物的吸附能 ($-16.42 \text{ kcal mol}^{-1}$)。较低的吸附能表明, 由于吸附位点更稳定, 反应更有可能发生^[186]。这进一步表明对 RhB 的吸附能力较强, 而对 MO 的吸附性能较差, 这与实验结果相符。类似的研究表明, 活性黑 5 在浮石和核桃活性炭上的吸附增强, 活性染料和酸性染料在壳聚糖-乙二醛薄膜上的吸附增强^[187]。

如图 4-18(b)所示, 简化密度梯度 (RDG) 分析用于探索这些体系中分子的化学键合情况^[188]。RDG 散射谱分为三种颜色, 分别代表 $\lambda_2(2)$ 的函数 (-0.05 a.u. -

+0.05 a.u.)。 $\lambda_2(2)<0$ 处的蓝色峰值表示出现了氢键和静电相互作用。 $\lambda_2(2)=0$ 处的绿色峰值表示较弱的非共价相互作用，例如范德华力^[184]。 $\lambda_2(2)>0$ 处的红色尖峰表示分子间的立体斥力，包括环状或笼状分子结构中可产生张力的立体斥力，显示了红色等值面周围原子的斥力效应。图 4-18 (c)显示了 CRPM 和染料分子的平衡构型和三维梯度等值面。膜分子与 MO 或 RhB 分子之间的蓝色和绿色区域反映了氢键相互作用的存在^[189]。在 RhB 的 RDG 散点图中，0.00 和 -0.01 a.u. 之间出现了更多的绿色尖峰，这表明由于分子尺寸较大，范德华相互作用的作用更大。红色等值面确定了苯环中心的立体排斥。

从平衡构型来看，染料分子中的 H 原子与冠醚 O 原子的孤对电子相互作用形成 O-H...X H 键。图 4-18 (c)显示，CRPM 与 RhB 之间的氢键距离为 1.592 Å，其键长短于 CRPM 与 MO 之间的距离（1.796 Å）。与 RhB 分子相比，由于非线性结构和 N⁺中心附近的横向链，RhB 分子的立体阻碍远高于 MO 分子^[190]。研究发现，静电作用和 H 键作用是 CPRM 与 RhB 之间的主要作用机制，而 π - π 作用和氢键作用则在 CRPM 与 MO 之间的染料吸附中发挥作用^[191]。通过抵消静电吸引的不利影响，可以提高 CRPM 对 MO 的吸收能力^[192]。芳香环越多， π - π 相互作用越强。MB 是线性的，芳香环较少，与膜的 π - π 相互作用较弱，导致阳离子吸附效率遵循 RhB>MB 的顺序。因此，可以得出结论，CRPM 之间的静电吸引是带负电的冠醚基团与阳离子染料之间的主要驱动力^[193]。不过，苯环之间的氢键和 π - π 相互作用也是染料吸附的原因。因此，利用 CRPM 可以实现阳离子染料的高吸附容量和高效吸附。所提出的 CRPM 吸附染料的协同机制如图 4-18 (d)所示。

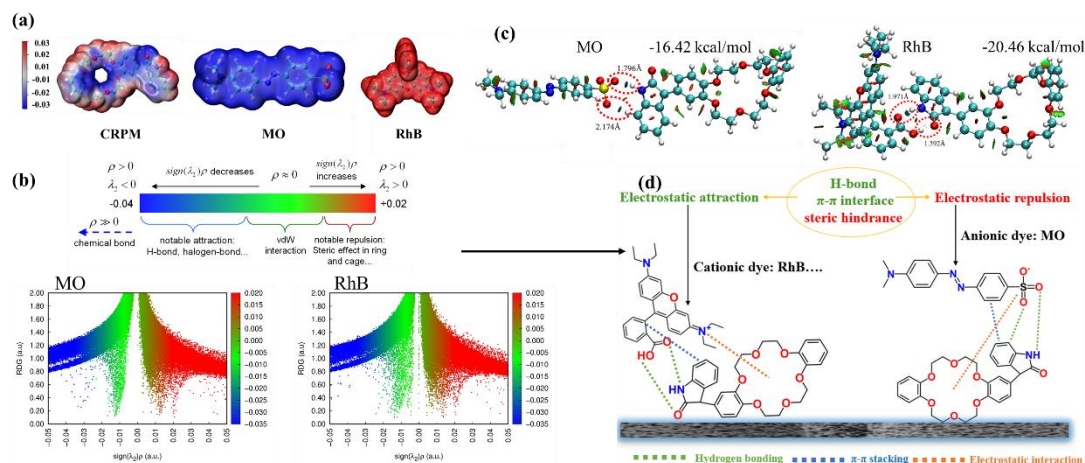


图 4-18 CRPM 与染料的静电电位 (a); 吸附的 RDG 散点图 (b); 平衡构型 (c); CRPM 上染料吸附机理 (d)

Fig. 4-18 Electrostatic potential of CRPM with dye (a); RDG scatter plot of adsorption (b); equilibrium configuration (c); mechanism of dye adsorption on CRPM (d)

4.6 本章小结

(1) 本文制备了一种基于冠醚聚合物的新型多孔膜，以研究其对染色废水的吸附性能。结果表明，该膜具有丰富的微孔和分层多孔结构，对阳离子染料具有优异的吸附能力，对 RhB 的最大吸附量为 253.09 mg g^{-1} 。

(2) 吸附动力学研究表明，吸附过程遵循伪一阶动力学模型。Freundlich 模型很好地描述了实验数据，表明 CRPM 表面的吸附过程是通过多层吸附实现的。此外，该膜对染色废水的吸附性能较好，通量为 $81.05\text{-}102.63 \text{ LMH bar}^{-1}$ 。动态分离结果表明，经过五个周期的使用，MO/RhB 二元溶液的去除率分别达到了 60.53% 和 98.96%。

(3) DFT 计算和红外光谱的结果表明，CRPM 的吸附是由 π - π 相互作用、静电吸引和氢键相互作用的协同效应驱动的。

第五章 结论与展望

5.1 结论

两亲性共聚物膜在燃料电池领域广泛使用，但是在超滤中却鲜有文献进行报道。本文根据前期课题组对两亲性共聚物在超滤膜中应用的研究，在聚合物材料进行分子水平上的设计，并向聚合物中引入新的基团用以改善膜的性能为出发点进行新的研究。

(1) 本研究通过 N-甲基-4-哌啶酮与 1,4-丁磺酸内酯进行反应，成功合成了两性离子化的哌啶酮单体。通过超强酸催化下发生 Friedel-Crafts 型共缩聚反应，向三联苯基聚合物中引入哌啶酮单体和两性离子化的哌啶酮单体并制备出一种两性离子三联苯基两亲性共聚物，并通过调整聚合物中两性离子单体的比例对聚合物膜进行改性。结果表明，提高了聚合物中两性离子单体的比例，膜的亲水性逐渐增强，渗透通量以及对 BSA 的截留率也有所提高。膜的孔径结构也随着改性单体比例的提高也发生改变，由原始的指状孔结构转变为海绵孔结构。引入两性离子单体超滤膜的 FRR 值也高于未引入的超滤膜，说明膜的抗污染性能的增强。这可以归因于膜表面亲水性的增强，会在膜的表面形成水合层，污染物难以附着。通过 AFM 发现，与未改性膜相比，改性膜形成了更为明显的微相分离结构，这有利于膜孔径的调整，并可以改善膜的渗透性能。通过向聚合物中引入两性离子化单体的聚合物膜可以发现相较于原膜，其表面孔隙、内部孔隙结构、渗透通量、抗污染能力等都有明显的改善。

(2) 通过超强酸催化下发生 Friedel-Crafts 型共缩聚反应，向三联苯基聚合物中引入冠醚和靛红基团，成功合成了一种两亲性共聚物并使用 NIPS 法制备了 CRPM。并且由于冠醚基团本身的特点表现出对阳离子染料的出色的吸附能力，由此新型的含冠醚三联苯基超滤膜拥有了优异的吸附性能。CRPM 拥有十分优异的循环性能，即使经过多个循环周期其对染料的去除率仍然保持在较高的水平。CRPM 与商业 PVDF 膜相比，具有更高的通量回收率 (FRR)，CRPM 的 FRR 值为 93.66%，而 PVDF 仅有 83.48%。并且在处理实际染料废水时，CRPM 的性能是传统 PVDF 膜的 2.4 倍。为了了解膜的吸附机理，进行了吸附等温线实验以及吸附动力学实验，结果显示 Freundlich 模型以及准一级动力学模型可以很

好的描述实验数据，说明吸附过程因其分层孔结构而具有异质多层吸附并且倾向于物理吸附，主要是由于静电和氢键相互作用在吸附过程中发挥了重要作用。为了进一步的阐述吸附机理，研究了 RhB/MO 吸附到 CRPM 前后的傅立叶红外光谱分析并进行了密度泛函理论计算，最终得到结果 CRPM 的吸附是由 π - π 相互作用、静电吸引和氢键相互作用的协同效应驱动的。

5.2 展望

(1) 通过本论文的研究，三联苯基聚合物在超滤有广阔的应用前景。并且向其中引入不同的基团可以赋予聚合物膜不同的特点。

(2) 超滤膜分离的主要缺点是膜污染，这会严重降低渗透通量。膜表面的亲水性或疏水性对膜的形态、分离性能和膜污染有重大影响。在超滤工艺中，膜表面应具有亲水性，亲水性表面对膜污染问题有很好的耐受性。渗透通量与不对称膜的孔隙率、孔径分布、上下层膜厚度以及膜的亲水性直接相关。截留率是超滤分离过程中的另一个重要参数，出色的超滤排斥率严格依赖于膜的孔径分布和孔隙率，在膜制备的相转化过程中改变结节微结构对控制大分子去除率起着重要作用。由于超滤分离过程是通过压力驱动步骤进行的，因此相应膜的机械强度也很重要。

(3) 三联苯基聚合物进行分子水平的设计可以克服超滤膜中的各种问题，向聚合物中引入亲水基团则是可以改善聚合物膜的亲水性，使膜的抗污染性能得到增强。因此，克服挑战的一致设计必将带来新的机遇并改善超滤过程的应用，新型三联苯基聚合物超滤膜是下一代超滤分离技术的研究方向。

参考文献:

- [1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, 452(7185): 301-310.
- [2] Geise G M, Lee H-S, Miller D J, et al. Water purification by membranes: The role of polymer science [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(15): 1685-1718.
- [3] Sanders K T, Webber M E. Evaluating the energy consumed for water use in the United States [J]. *Environmental Research Letters*, 2012, 7(3): 034034.
- [4] Zeng H, Yu Z, Shao L, et al. A novel strategy for enhancing the performance of membranes for dyes separation: Embedding PAA@UiO-66-NH₂ between graphene oxide sheets [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126281.
- [5] Marchetti P, Jimenez Solomon M F, Szekely G, et al. Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 10735-10806.
- [6] Kadhim R J, Al-Ani F H, Al-shaeli M, et al. Removal of Dyes Using Graphene Oxide (GO) Mixed Matrix Membranes [J]. *Membranes*, 2020, 10(12):366
- [7] Fryczkowska B J D, Treatment W. The application of ultrafiltration composite GO/PAN membranes for removing dyes from textile wastewater [J]. 2018, 128: 79-88.
- [8] Thamaraiselvan C, Noel M. Membrane Processes for Dye Wastewater Treatment: Recent Progress in Fouling Control [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(10): 1007-1040.
- [9] Fonseca Couto C, Lange L C, Santos Amaral M C. A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 26: 156-175.
- [10] Bowen W R, Mohammad A W, Hilal N. Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes — use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 126(1): 91-105.
- [11] Bowen W R, Mohammad A W. Characterization and Prediction of Nanofiltration Membrane Performance—A General Assessment [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 1998, 76(8): 885-893.
- [12] Wijmans J G, Baker R W. The solution-diffusion model: a review [J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 107(1): 1-21.
- [13] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges [J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2317-2348.
- [14] Petersen R J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 83(1): 81-150.
- [15] Bowen W R, Cassey B, Jones P, et al. Modelling the performance of membrane nanofiltration—application to an industrially relevant separation [J]. *Journal of*

- Membrane Science, 2004, 242(1): 211-220.
- [16] Hampu N, Werber J R, Chan W Y, et al. Next-Generation Ultrafiltration Membranes Enabled by Block Polymers [J]. ACS Nano, 2020, 14(12): 16446-16471.
- [17] Pouliot Y. Membrane processes in dairy technology—From a simple idea to worldwide panacea [J]. International Dairy Journal, 2008, 18(7): 735-740.
- [18] Mohammad A W, Ng C Y, Lim Y P, et al. Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control [J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(4): 1143-1156.
- [19] Ren Y, Ma Y, Min G, et al. A mini review of multifunctional ultrafiltration membranes for wastewater decontamination: Additional functions of adsorption and catalytic oxidation [J]. Science of The Total Environment, 2021, 762: 143083.
- [20] Mistry V V, Maubois J-L. Chapter 27 - Application of Membrane Separation Technology to Cheese Production [M]//MCSWEENEY P L H, FOX P F, COTTER P D, et al. Cheese (Fourth Edition). San Diego; Academic Press. 2017: 677-697.
- [21] Chen G Q, Leong T S H, Kentish S E, et al. Chapter 8 - Membrane Separations in the Dairy Industry [M]//GALANAKIS C M. Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology. Academic Press. 2019: 267-304.
- [22] Liu L, Xu X, Zhao C, et al. A new helical membrane module for increasing permeate flux [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 360(1): 142-148.
- [23] Loo S-L, Fane A G, Krantz W B, et al. Emergency water supply: A review of potential technologies and selection criteria [J]. Water Research, 2012, 46(10): 3125-3151.
- [24] Sajid M, Plotka-Wasyłka J. Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences [J]. Microchemical Journal, 2020, 154: 104623.
- [25] Kammakakam I, Lai Z. Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges [J]. Chemosphere, 2023, 316: 137669.
- [26] Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes [J]. Polymer, 2006, 47(7): 2217-2262.
- [27] Chae Park H, Po Kim Y, Yong Kim H, et al. Membrane formation by water vapor induced phase inversion [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 156(2): 169-178.
- [28] Chen Z, Deng M, Chen Y, et al. Preparation and performance of cellulose acetate/polyethyleneimine blend microfiltration membranes and their applications [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 235(1): 73-86.
- [29] Matsuyama H, Teramoto M, Nakatani R, et al. Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase. I. Phase diagram and mass transfer process [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(1): 159-170.
- [30] Caquineau H, Menut P, Deratani A, et al. Influence of the relative humidity on

- p>film formation by vapor induced phase separation [J].
- Polymer Engineering & Science*
- , 2003, 43(4): 798-808.
- [31] Elimelech M, Phillip W A. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment [J]. *Science*, 2011, 333(6043): 712-717.
 - [32] Marshall A D, Munro P A, Trägårdh G. The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: A literature review [J]. *Desalination*, 1993, 91(1): 65-108.
 - [33] Belfort G, Davis R H, Zydney A L. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 96(1): 1-58.
 - [34] Meng F, Chae S-R, Drews A, et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material [J]. *Water Research*, 2009, 43(6): 1489-1512.
 - [35] Jiang Y, Liu Y, Shi D, et al. Membrane fouling in a powdered activated carbon – membrane bioreactor (PAC-MBR) for micro-polluted water purification: Fouling characteristics and the roles of PAC [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 122341.
 - [36] Kang I-J, Yoon S-H, Lee C-H. Comparison of the filtration characteristics of organic and inorganic membranes in a membrane-coupled anaerobic bioreactor [J]. *Water Research*, 2002, 36(7): 1803-1813.
 - [37] Ognier S, Wisniewski C, Grasmick A. Characterisation and modelling of fouling in membrane bioreactors [J]. *Desalination*, 2002, 146(1): 141-147.
 - [38] Zhang R, Liu Y, He M, et al. Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(21): 5888-5924.
 - [39] Li Q, Xu Z, Pinnau I. Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 290(1): 173-181.
 - [40] Elimelech M, Xiaohua Z, Childress A E, et al. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 127(1): 101-109.
 - [41] Vrijenhoek E M, Hong S, Elimelech M. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 188(1): 115-128.
 - [42] Jeon S I, Lee J H, Andrade J D, et al. Protein—surface interactions in the presence of polyethylene oxide: I. Simplified theory [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 142(1): 149-158.
 - [43] Krishnan S, Weinman C J, Ober C K. Advances in polymers for anti-biofouling surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(29): 3405-3413.
 - [44] Chen W, Su Y, Peng J, et al. Engineering a Robust, Versatile Amphiphilic Membrane Surface Through Forced Surface Segregation for Ultralow Flux-Decline [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(1): 191-198.

- [45] Lejars M, Margailan A, Bressy C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(8): 4347-4390.
- [46] He M, Su Y, Zhang R, et al. In-situ construction of antifouling separation layer via a reaction enhanced surface segregation method [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 190: 89-97.
- [47] Wu J, Lin W, Wang Z, et al. Investigation of the Hydration of Nonfouling Material Poly(sulfobetaine methacrylate) by Low-Field Nuclear Magnetic Resonance [J]. *Langmuir*, 2012, 28(19): 7436-7441.
- [48] Xiang Y, Xu R-G, Leng Y. Molecular Dynamics Simulations of a Poly(ethylene glycol)-Grafted Polyamide Membrane and Its Interaction with a Calcium Alginate Gel [J]. *Langmuir*, 2016, 32(18): 4424-4433.
- [49] Chen S, Li L, Zhao C, et al. Surface hydration: Principles and applications toward low-fouling/nonfouling biomaterials [J]. *Polymer*, 2010, 51(23): 5283-5293.
- [50] Gunkel G, Weinhart M, Becherer T, et al. Effect of Polymer Brush Architecture on Antibiofouling Properties [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(11): 4169-4172.
- [51] Brady Jr R F, Singer I L. Mechanical factors favoring release from fouling release coatings [J]. *Biofouling*, 2000, 15(1-3): 73-81.
- [52] van de Witte P, Dijkstra P J, van den Berg J W A, et al. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation [J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 117(1): 1-31.
- [53] Huang T, Yin J, Tang H, et al. Improved permeability and antifouling performance of Tröger's base polymer-based ultrafiltration membrane via zwitterionization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 646: 120251.
- [54] Xie Y-X, Wang K-K, Yu W-H, et al. Improved permeability and antifouling properties of polyvinyl chloride ultrafiltration membrane via blending sulfonated polysulfone [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 579: 562-572.
- [55] Dai F, Xu K, Ke Z, et al. Poly(ionic liquid) blended polyphenylene sulfone ultrafiltration membranes with enhanced surface hydrophilicity and antifouling performance [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 325: 124708.
- [56] Desiriani R, Susanto H, Istirokhatun T, et al. Preparation of polyethersulfone ultrafiltration membrane coated natural additives toward antifouling and antimicrobial agents for surface water filtration [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(1): 111797.
- [57] Zhang X, Zhao F, Yang L, et al. Constructing quaternized graphene oxide filtration layer on PVDF membrane by a facile strategy via dopamine crosslinking and its performance [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111611.
- [58] Meng B, Liu G, Mao Y, et al. Fabrication of surface-charged MXene membrane and its application for water desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 623: 119076.
- [59] Van Wagner E M, Sagle A C, Sharma M M, et al. Surface modification of

- commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 367(1): 273-287.
- [60] Nie F-Q, Xu Z-K, Huang X-J, et al. Acrylonitrile-Based Copolymer Membranes Containing Reactive Groups: Surface Modification by the Immobilization of Poly(ethylene glycol) for Improving Antifouling Property and Biocompatibility [J]. *Langmuir*, 2003, 19(23): 9889-9895.
- [61] Chang Y, Shih Y-J, Ruaan R-C, et al. Preparation of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane with uniform surface-copolymerized poly(ethylene glycol) methacrylate and improvement of blood compatibility [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 309(1): 165-174.
- [62] Zuo J, Shi G M, Wei S, et al. The Development of Novel Nexar Block Copolymer/Ultem Composite Membranes for C2–C4 Alcohols Dehydration via Pervaporation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13874-13883.
- [63] Qiu X, Yu H, Karunakaran M, et al. Selective Separation of Similarly Sized Proteins with Tunable Nanoporous Block Copolymer Membranes [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 768-776.
- [64] Yang S Y, Ryu I, Kim H Y, et al. Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration of Viruses [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(6): 709-712.
- [65] Greil S, Rahman A, Liu M, et al. Gas Transport Selectivity of Ultrathin, Nanoporous, Inorganic Membranes Made from Block Copolymer Templates [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(21): 9572-9578.
- [66] Cooney D T, Hillmyer M A, Cussler E L, et al. Diffusion in nanoporous materials made from block copolymers [J]. *Crystallography Reviews*, 2006, 12(1): 13-24.
- [67] Striemer C C, Gaborski T R, McGrath J L, et al. Charge- and size-based separation of macromolecules using ultrathin silicon membranes [J]. *Nature*, 2007, 445(7129): 749-753.
- [68] Fang S, Tang H, Wang M, et al. The antifouling and separation performance of an ultrafiltration membrane derived from a novel amphiphilic copolymer containing a crown ether [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 676: 121620.
- [69] Zhou M-Y, Fang L-F, Sun C-C, et al. Pore size tailoring from ultrafiltration to nanofiltration with PVC-g-PDMA via rapid immersion thermal annealing [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 401-409.
- [70] Shen J, Zhang Q, Yin Q, et al. Fabrication and characterization of amphiphilic PVDF copolymer ultrafiltration membrane with high anti-fouling property [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 521: 95-103.
- [71] Vriezেকolk E J, Nijmeijer K, de Vos W M. Dry–wet phase inversion block copolymer membranes with a minimum evaporation step from NMP/THF mixtures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 504: 230-239.
- [72] Pendergast M M, Mika Dorin R, Phillip W A, et al. Understanding the structure and performance of self-assembled triblock terpolymer membranes [J]. *Journal*

- of Membrane Science, 2013, 444: 461-468.
- [73] Mary P, Bendejacq D D, Labeau M-P, et al. Reconciling Low- and High-Salt Solution Behavior of Sulfobetaine Polyzwitterions [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(27): 7767-7777.
- [74] Sin M-C, Chen S-H, Chang Y. Hemocompatibility of zwitterionic interfaces and membranes [J]. Polymer Journal, 2014, 46(8): 436-443.
- [75] Izquierdo-Barba I, Colilla M, Vallet-Regí M. Zwitterionic ceramics for biomedical applications [J]. Acta Biomaterialia, 2016, 40: 201-211.
- [76] Jiang S, Cao Z. Ultralow-Fouling, Functionalizable, and Hydrolyzable Zwitterionic Materials and Their Derivatives for Biological Applications [J]. Advanced Materials, 2010, 22(9): 920-932.
- [77] Xuan F, Liu J. Preparation, characterization and application of zwitterionic polymers and membranes: current developments and perspective [J]. Polymer International, 2009, 58(12): 1350-1361.
- [78] Chen S, Zheng J, Li L, et al. Strong Resistance of Phosphorylcholine Self-Assembled Monolayers to Protein Adsorption: Insights into Nonfouling Properties of Zwitterionic Materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(41): 14473-14478.
- [79] Bernards M T, Cheng G, Zhang Z, et al. Nonfouling Polymer Brushes via Surface-Initiated, Two-Component Atom Transfer Radical Polymerization [J]. Macromolecules, 2008, 41(12): 4216-4219.
- [80] Kudaibergenov S, Jaeger W, Laschewsky A. Polymeric Betaines: Synthesis, Characterization, and Application [M]. Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers. Berlin, Heidelberg; Springer Berlin Heidelberg. 2006: 157-224.
- [81] Li J-H, Li M-Z, Miao J, et al. Improved surface property of PVDF membrane with amphiphilic zwitterionic copolymer as membrane additive [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(17): 6398-6405.
- [82] Tang Y P, Cai T, Loh D, et al. Construction of antifouling lumen surface on a poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membrane via a zwitterionic graft copolymerization strategy [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 176: 294-305.
- [83] Huang H, Yu J, Guo H, et al. Improved antifouling performance of ultrafiltration membrane via preparing novel zwitterionic polyimide [J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 38-47.
- [84] Shen X, Zhao Y, Chen L. The construction of a zwitterionic PVDF membrane surface to improve biofouling resistance [J]. Biofouling, 2013, 29(8): 991-1003.
- [85] Rong G, Zhou D, Han X, et al. Preparation and characterization of novel zwitterionic poly(arylene ether sulfone) ultrafiltration membrane with good thermostability and excellent antifouling properties [J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 1065-1075.
- [86] Wei Q, Becherer T, Angioletti-Uberti S, et al. Protein Interactions with Polymer Coatings and Biomaterials [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(31): 8004-8031.

- [87] Jeyachandran Y L, Mielczarski E, Rai B, et al. Quantitative and Qualitative Evaluation of Adsorption/Desorption of Bovine Serum Albumin on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces [J]. *Langmuir*, 2009, 25(19): 11614-11620.
- [88] Hoffman A S. Non-Fouling Surface Technologies [J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 1999, 10(10): 1011-1014.
- [89] Ostuni E, Chapman R G, Holmlin R E, et al. A Survey of Structure–Property Relationships of Surfaces that Resist the Adsorption of Protein [J]. *Langmuir*, 2001, 17(18): 5605-5620.
- [90] Shao Q, Jiang S. Molecular Understanding and Design of Zwitterionic Materials [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 15-26.
- [91] Cao B, Tang Q, Cheng G. Recent advances of zwitterionic carboxybetaine materials and their derivatives [J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2014, 25(14-15): 1502-1513.
- [92] He M, Gao K, Zhou L, et al. Zwitterionic materials for antifouling membrane surface construction [J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 40: 142-152.
- [93] Li Q, Wen C, Yang J, et al. Zwitterionic Biomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(23): 17073-17154.
- [94] Ahmadi A, Foroutan R, Esmaeili H, et al. Montmorillonite clay/starch/CoFe₂O₄ nanocomposite as a superior functional material for uptake of cationic dye molecules from water and wastewater [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 284: 126088.
- [95] Ali J, Bakhsh E M, Hussain N, et al. A new biosource for synthesis of activated carbon and its potential use for removal of methylene blue and eriochrome black T from aqueous solutions [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 179: 114676.
- [96] Jegatheesan V, Pramanik B K, Chen J, et al. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 204: 202-212.
- [97] Chen H, Yu X, Wang X, et al. Dyeing and finishing wastewater treatment in China: State of the art and perspective [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 326: 129353.
- [98] Song Y, Wang L, Qiang X, et al. An overview of biological mechanisms and strategies for treating wastewater from printing and dyeing processes [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 55: 104242.
- [99] de Camargo Lima Beluci N, Tonial dos Santos T R, Marcuzzo J S, et al. Facile filtration system to remove Diuron in aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124163.
- [100] Vidovix T B, Januário E F D, Bergamasco R, et al. Bisfenol A adsorption using a low-cost adsorbent prepared from residues of babassu coconut peels [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(15): 2372-2384.
- [101] Quesada H B, Baptista A T A, Cusioli L F, et al. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review [J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 766-780.
- [102] Quesada H B, Cusioli L F, de O Bezerra C, et al. Acetaminophen adsorption using a low-cost adsorbent prepared from modified residues of *Moringa oleifera*

- Lam. seed husks [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(10): 3147-3157.
- [103] Ewuzie U, Saliu O D, Dulta K, et al. A review on treatment technologies for printing and dyeing wastewater (PDW) [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 50: 103273.
- [104] Cusioli L F, Quesada H B, Baptista A T A, et al. Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue contaminant [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2020, 39(2): e13328.
- [105] Liu X, Wang J. Decolorization and degradation of various dyes and dye-containing wastewater treatment by electron beam radiation technology: An overview [J]. *Chemosphere*, 2024, 351: 141255.
- [106] Rai H S, Bhattacharyya M S, Singh J, et al. Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques With Reference to Biological Treatment [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2005, 35(3): 219-238.
- [107] Mahmood S, Khalid A, Arshad M, et al. Detoxification of azo dyes by bacterial oxidoreductase enzymes [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2016, 36(4): 639-651.
- [108] Feng L, Liu J, Guo Z, et al. Reactive black 5 dyeing wastewater treatment by electrolysis-Ce (IV) electrochemical oxidation technology: Influencing factors, synergy and enhancement mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 285: 120314.
- [109] Routoula E, Patwardhan S V. Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(2): 647-664.
- [110] Yukseler H, Uzal N, Sahinkaya E, et al. Analysis of the best available techniques for wastewaters from a denim manufacturing textile mill [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 203: 1118-1125.
- [111] Moyo S, Makhanya B P, Zwane P E. Use of bacterial isolates in the treatment of textile dye wastewater: A review [J]. *Heliyon*, 2022, 8(6): e09632.
- [112] Vyavahare G, Jadhav P, Jadhav J, et al. Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 207: 296-305.
- [113] Jorge A M S, Athira K K, Alves M B, et al. Textile dyes effluents: A current scenario and the use of aqueous biphasic systems for the recovery of dyes [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 55: 104125.
- [114] Adenan N H, Lim Y Y, Ting A S Y. Removal of triphenylmethane dyes by *Streptomyces bacillaris*: A study on decolorization, enzymatic reactions and toxicity of treated dye solutions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 318: 115520.
- [115] Abe F R, Machado A L, Soares A M V M, et al. Life history and behavior effects of synthetic and natural dyes on *Daphnia magna* [J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124390.
- [116] Sponza D T. Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey

- [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(3): 438-447.
- [117] Abe F R, Soares A M V M, Oliveira D P d, et al. Toxicity of dyes to zebrafish at the biochemical level: Cellular energy allocation and neurotoxicity [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 255-262.
- [118] Ighalo J O, Rangabhashiyam S, Dulta K, et al. Recent advances in hydrochar application for the adsorptive removal of wastewater pollutants [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 184: 419-456.
- [119] Zhang C, Chen H, Xue G, et al. A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321: 128971.
- [120] Haq I, Raj A, Markandeya. Biodegradation of Azure-B dye by *Serratia liquefaciens* and its validation by phytotoxicity, genotoxicity and cytotoxicity studies [J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 58-68.
- [121] Lellis B, Fávaro-Polonio C Z, Pamphile J A, et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms [J]. *Biotechnology Research and Innovation*, 2019, 3(2): 275-290.
- [122] Hassan M M, Carr C M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 201-219.
- [123] Yang B, Cunman Z. Progress in constructing high-performance anion exchange Membrane: Molecular design, microphase controllability and In-device property [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141094.
- [124] Hren M, Božič M, Fakin D, et al. Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(3): 604-637.
- [125] Ge X, Zhang F, Wu L, et al. Current Challenges and Perspectives of Polymer Electrolyte Membranes [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(10): 3773-3787.
- [126] Chen N, Lu C, Li Y, et al. Tunable multi-cations-crosslinked poly(arylene piperidinium)-based alkaline membranes with high ion conductivity and durability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 588: 117120.
- [127] Lee W-H, Park E J, Han J, et al. Poly(terphenylene) Anion Exchange Membranes: The Effect of Backbone Structure on Morphology and Membrane Property [J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6(5): 566-570.
- [128] Mayadevi T S, Sung S, Varghese L, et al. Poly(meta/para-Terphenylene-Methyl Piperidinium)-Based Anion Exchange Membranes: The Effect of Backbone Structure in AEMFC Application [J]. *Membranes*, 2020, 10(11): 329
- [129] Song W, Peng K, Xu W, et al. Upscaled production of an ultramicroporous anion-exchange membrane enables long-term operation in electrochemical energy devices [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2732.
- [130] Nikam S P, Chen P, Nettleton K, et al. Zwitterion Surface-Functionalized Thermoplastic Polyurethane for Antifouling Catheter Applications [J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21(7): 2714-2725.
- [131] Chen W, Wei M, Wang Y. Advanced ultrafiltration membranes by leveraging microphase separation in macrophase separation of amphiphilic polysulfone block copolymers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 525: 342-348.

- [132] Samaddar P, Deep A, Kim K-H. An engineering insight into block copolymer self-assembly: Contemporary application from biomedical research to nanotechnology [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 71-89.
- [133] Guillen G R, Pan Y, Li M, et al. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(7): 3798-3817.
- [134] Susanto H, Ulbricht M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 327(1): 125-135.
- [135] Barzin J, Madaeni S S, Mirzadeh H, et al. Effect of polyvinylpyrrolidone on morphology and performance of hemodialysis membranes prepared from polyether sulfone [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(6): 3804-3813.
- [136] Wen X, He C, Hai Y, et al. Fabrication of an antifouling PES ultrafiltration membrane via blending SPSF [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(3): 1460-1470.
- [137] Sahebi S, Phuntsho S, Woo Y C, et al. Effect of sulphonated polyethersulfone substrate for thin film composite forward osmosis membrane [J]. *Desalination*, 2016, 389: 129-136.
- [138] Widjojo N, Chung T-S, Weber M, et al. The role of sulphonated polymer and macrovoid-free structure in the support layer for thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 383(1): 214-223.
- [139] Fan Y, Zhou J, Chen J, et al. Polyaryl piperidine anion exchange membranes with hydrophilic side chain [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(46): 17630-17640.
- [140] Wang S-Y, Fang L-F, Cheng L, et al. Improved antifouling properties of membranes by simple introduction of zwitterionic copolymers via electrostatic adsorption [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564: 672-681.
- [141] Jin X, Huang X, Hoek E M V. Role of Specific Ion Interactions in Seawater RO Membrane Fouling by Alginic Acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3580-3587.
- [142] Zhao S, Yan W, Shi M, et al. Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 478: 105-116.
- [143] Yang L, Zhan Y, Yu R, et al. Facile and Scalable Fabrication of Antibacterial CO₂-Responsive Cotton for Ultrafast and Controllable Removal of Anionic Dyes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 2694-2709.
- [144] Yang L, Shang J, Dou B, et al. CO₂-responsive functional cotton fibers decorated with Ag nanoparticles for “smart” selective and enhanced dye adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 429: 128327.
- [145] Li L, Dou B, Lan J, et al. Scalable sulfonate-coated cotton fibers as facile recyclable adsorbents for the highly efficient removal of cationic dyes [J].

- Cellulose, 2022, 29(13): 7445-7463.
- [146] Yu J, Tian S, Yao A, et al. Compressible polydopamine modified pomelo peel powder/poly(ethyleneimine)/κ-carrageenan aerogel with pH-tunable charge for selective removal of anionic and cationic dyes [J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 323: 121377.
 - [147] Dong Y, Liu Y, Li H, et al. Crown ether-based Tröger's base membranes for efficient Li⁺/Mg²⁺ separation [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 665: 121113.
 - [148] Wang Y-X, Bi Y-P, Cui Y-Y, et al. Synthesis of crown ether-based microporous organic networks: A new type of efficient adsorbents for chlorophenols [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130268.
 - [149] Yang Q, Li L, Gao X L, et al. Crown ether bridged anion exchange membranes with robust alkaline durability [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 578: 230-238.
 - [150] Ye H, Zhang C, Huo C, et al. Advances in the Application of Polymers of Intrinsic Microporosity in Liquid Separation and Purification: Membrane Separation and Adsorption Separation [J]. Polymer Reviews, 2021, 61(2): 239-279.
 - [151] Wang H, Li Z, Yahyaoui S, et al. Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advanced modelling [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 128116.
 - [152] Joshi P, Prota A, Mehta S, et al. Adsorptive removal of multiple organic dyes from wastewater using regenerative microporous carbon: Decisive role of surface-active sites, charge and size of dye molecules [J]. Chemosphere, 2022, 308: 136433.
 - [153] Yang Z, Wei C, Chai Y, et al. Dibenzo-18-crown-6-functionalized organic nanotubes for the synergistic adsorption of dyes and phenols from aqueous solutions [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103213.
 - [154] Ye X, Wu L, Zhu M, et al. Lotus pollen-derived hierarchically porous carbons with exceptional adsorption performance toward Reactive Black 5: Isotherms, kinetics and thermodynamics investigations [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 300: 121899.
 - [155] Attallah O A, Al-Ghobashy M A, Nebesen M, et al. Removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution with magnetite/pectin and magnetite/silica/pectin hybrid nanocomposites: kinetic, isotherm and mechanism analysis [J]. RSC Advances, 2016, 6(14): 11461-11480.
 - [156] Xu T, He Y, Qin Y, et al. Facile preparation of porous organic copolymer based on triptycene and crown ether for efficient organic dye adsorption [J]. RSC Advances, 2018, 8(9): 4963-4968.
 - [157] Zia Q, Tabassum M, Umar M, et al. Cross-linked chitosan coated biodegradable porous electrospun membranes for the removal of synthetic dyes [J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 166: 104995.
 - [158] Gharbani P, Mehrizad A. Preparation and characterization of graphitic carbon nitrides/polyvinylidene fluoride adsorptive membrane modified with chitosan

- p>for Rhodamine B dye removal from water: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 277: 118860.
- [159] Wang X, Guo Y, Jia Z, et al. Fabrication of graphene oxide/polydopamine adsorptive membrane by stepwise in-situ growth for removal of rhodamine B from water [J]. Desalination, 2021, 516: 115220.
 - [160] Lukka Thuyavan Y, Arthanareeswaran G, Ismail A F, et al. Treatment of synthetic textile dye effluent using hybrid adsorptive ultrafiltration mixed matrix membranes [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, 159: 92-104.
 - [161] Yang Y, Xiong Z, Wang Z, et al. Super-adsorptive and photo-regenerable carbon nanotube based membrane for highly efficient water purification [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 621: 119000.
 - [162] Upreti D, Rajendran A, Lenka N, et al. Designing a robust biocompatible porous polymeric membrane using Laponite and graphene oxide for versatile and selective adsorption of water contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142738.
 - [163] Zhou Q, Huang W, Xu C, et al. Novel hierarchical carbon quantum dots-decorated BiOCl nanosheet/carbonized eggshell membrane composites for improved removal of organic contaminants from water via synergistic adsorption and photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 129582.
 - [164] Zhang Y, Wang J, Wang L, et al. Study on adsorption properties of QCS/PS-G8-2-8 anion exchange membrane for Rhodamine B [J]. Journal of Molecular Structure, 2015, 1089: 116-123.
 - [165] Lu Y, Fang Y, Xiao X, et al. Petal-like molybdenum disulfide loaded nanofibers membrane with superhydrophilic property for dye adsorption [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 553: 210-217.
 - [166] Xiong S, Kong L, Zhong Z, et al. Dye adsorption on zinc oxide nanoparticulates atomic-layer-deposited on polytetrafluoroethylene membranes [J]. AIChE Journal, 2016, 62(11): 3982-3991.
 - [167] Radoor S, Karayil J, Jayakumar A, et al. Adsorption of Cationic Dye onto ZSM-5 Zeolite-Based Bio Membrane: Characterizations, Kinetics and Adsorption Isotherm [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2022, 30(8): 3279-3292.
 - [168] Qiu B, Fan S, Chen Y, et al. Micromembrane absorber with deep-permeation nanostructure assembled by flowing synthesis [J]. AIChE Journal, 2021, 67(8): e17272.
 - [169] Haider S, Binagag F F, Haider A, et al. Adsorption kinetic and isotherm of methylene blue, safranin T and rhodamine B onto electrospun ethylenediamine-grafted-polyacrylonitrile nanofibers membrane [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55(6): 1609-1619.
 - [170] Ghaffar A, Zhu X, Chen B. Biochar composite membrane for high performance pollutant management: Fabrication, structural characteristics and synergistic mechanisms [J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 1013-1023.
 - [171] Goswami M, Phukan P. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic

- acid modified activated carbon [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3508-3517.
- [172] Wang X, Jiang C, Hou B, et al. Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes [J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 587-596.
- [173] Peng X, Huang D, Odoom-Wubah T, et al. Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetics [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 430: 272-282.
- [174] Nassar M Y, Mohamed T Y, Ahmed I S, et al. MgO nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: An efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 225: 730-740.
- [175] Wang Z, Luo X, Song Z, et al. Microporous polymer adsorptive membranes with high processing capacity for molecular separation [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4169.
- [176] Liao B, Sun W-y, Guo N, et al. Comparison of Co^{2+} adsorption by chitosan and its triethylene-tetramine derivative: Performance and mechanism [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 20-28.
- [177] Liu J, Liu W, Wang Y, et al. A novel reusable nanocomposite adsorbent, xanthated Fe_3O_4 -chitosan grafted onto graphene oxide, for removing $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367: 327-334.
- [178] Li Y, Xu H, Ouyang S, et al. In situ surface alkalinized g- C_3N_4 toward enhancement of photocatalytic H_2 evolution under visible-light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(8): 2943-2950.
- [179] Jiang Y, Liu B, Xu J, et al. Cross-linked chitosan/ β -cyclodextrin composite for selective removal of methyl orange: Adsorption performance and mechanism [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 182: 106-114.
- [180] Li Z, Sellaoui L, Franco D, et al. Adsorption of hazardous dyes on functionalized multiwalled carbon nanotubes in single and binary systems: Experimental study and physicochemical interpretation of the adsorption mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124467.
- [181] Chowdhury A, Kumari S, Khan A A, et al. Synthesis of mixed phase crystalline CoNi_2S_4 nanomaterial and selective mechanism for adsorption of Congo red from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106554.
- [182] Bhaumik M, McCrindle R I, Maity A, et al. Polyaniline nanofibers as highly effective re-usable adsorbent for removal of reactive black 5 from aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 466: 442-451.
- [183] Shaikh W A, Kumar A, Chakraborty S, et al. Removal of toxic dye from dye-laden wastewater using a new nanocomposite material: Isotherm, kinetics and adsorption mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136413.
- [184] Salahshoori I, Jorabchi M N, Ghasemi S, et al. An in silico study of sustainable drug pollutants removal using carboxylic acid functionalized-MOF nanostructures ($\text{MIL-53 (Al)}-(\text{COOH})_2$): Towards a greener future [J].

- Desalination, 2023, 559: 116654.
- [185] Wang Z, Zhu C-Y, Mo J-T, et al. White-Light Emission from Dual-Way Photon Energy Conversion in a Dye-Encapsulated Metal–Organic Framework [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(29): 9752-9757.
- [186] Bakhshi F, Farhadian N. Co-doped graphene sheets as a novel adsorbent for hydrogen storage: DFT and DFT-D3 correction dispersion study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(17): 8355-8364.
- [187] Jawad A H, Norrahma S S A, Hameed B H, et al. Chitosan-glyoxal film as a superior adsorbent for two structurally different reactive and acid dyes: Adsorption and mechanism study [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 135: 569-581.
- [188] Cheng L, Ji Y, Liu X, et al. Sorption mechanism of organic dyes on a novel self-nitrogen-doped porous graphite biochar: Coupling DFT calculations with experiments [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 242: 116739.
- [189] Anithaa V S, Shankar R, Vijayakumar S. DFT-based investigation on adsorption of methane on pristine and defected graphene [J]. *Structural Chemistry*, 2017, 28(6): 1935-1952.
- [190] Yi F-Y, Zhu W, Dang S, et al. Polyoxometalates-based heterometallic organic–inorganic hybrid materials for rapid adsorption and selective separation of methylene blue from aqueous solutions [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(16): 3336-3339.
- [191] Zhang X, Tran H N, Liu Y, et al. Nitrogen-doped magnetic biochar made with $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ to adsorb dyes: Experimental approach and density functional theory modeling [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 383: 135527.
- [192] Min M, Shen L, Hong G, et al. Micro-nano structure poly(ether sulfones)/poly(ethyleneimine) nanofibrous affinity membranes for adsorption of anionic dyes and heavy metal ions in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 88-100.
- [193] Wei W, Hu H, Ji X, et al. Selective adsorption of organic dyes by porous hydrophilic silica aerogels from aqueous system [J]. *Water Science and Technology*, 2018, 78(2): 402-414.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] **M. Wang**, R. Yan, M. Shan, S. Liu, H. Tang, Fabrication of crown ether-containing copolymer porous membrane and their enhanced adsorption performance for cationic dyes: Experimental and DFT investigations, *Chemosphere* 352 (2024) 141363. (第一作者)
- [2] **M. Wang**, T. Huang, M. Shan, M. Sun, S. Liu, H. Tang, Zwitterionic Tröger's Base Microfiltration Membrane Prepared via Vapor-Induced Phase Separation with Improved Demulsification and Antifouling Performance, *Molecules*, 2024, 29(5), 1001. (第一作者)
- [3] R. Yan, **M. Wang**, M. Shan, H. Tang, Preparation of a novel type-II FePc/PDINH heterojunction photocatalyst via electrostatic interactions for high-efficient phenol degradation, *Applied Surface Science* 639 (2023) 158257. (第二作者)
- [4] S. Fang, H. Tang, **M. Wang**, Z. Xu, N. Li, The antifouling and separation performance of an ultrafiltration membrane derived from a novel amphiphilic copolymer containing a crown ether, *Journal of Membrane Science* 676 (2023) 121620. (第三作者)

致谢

论文可以停留在这一章，但是生活向前，故事继续。

行文至此，落笔为终。未觉池塘春草梦，阶前梧叶已秋声。论文的撰写工作已经接近尾声，这意味着三年的研究生生活即将结束，心中百感交集，或是焦虑，或是不舍，又或是遗憾。三年的时光转瞬即逝，仿佛第一次进入实验室的时刻就在昨天，但是如今却要离开。在这三年的学习中学到了许多新的知识，认识到自己的不足，改正自己的缺点，在过程中不断地遇到更好的自己。在三年学习的过程中，遇到过很多人，行于途，不究终点，沿途皆风景，始于初，不应有憾，遇见皆惊喜。人生总是充满惊喜和失落，有恰到好处的遇见，也有撕心裂肺的怀念，但时间总是向前，感谢每次相遇。

一朝沐杏雨，一生念师恩。非常感谢我的导师唐海教授，从一开始进入课题组时的研究方向选定，到实验方案的设计，实验的进行，再到后期论文的撰写与修订给了我极大的帮助，使我的科研之路顺畅进行。在过程中，总是会遇到问题，不会总是一帆风顺。而当我遭受挫折时，唐老师总是在第一时间站出来帮助我进行总结失败的原因，并提出相应的解决方法。可以说，唐老师是我科研路上的指路明灯，照亮了我的科研之路。唐老师对于研究认真严谨的态度以及对于问题独到的见解也在不断的影响着我，使我可以自己处理许多的问题。在此，对唐老师表示诚挚的感谢。以将唐老师比作海上的灯塔，灯塔是守望者，在浩瀚海洋中肆意航行的船，如果没有深夜中灯塔的守候，就会没有航向，没有目标。

桃李不言，下自成蹊。同时，也非常感谢刘莎莎老师对我的帮助，虽然刘老师并不是我的导师，但是刘老师仍然视我为己出，当我遇到问题时，刘老师总是不遗余力的帮助我解决问题。不仅是在学习上帮助，在生活中刘老师也向我提供了很多的帮助。在我焦虑迷茫的时候，刘老师便能发现我低落的情绪，耐心的宽慰。刘老师开朗、乐观、纯真的心态也渐渐的影响着我，师泽如光，微以致远，师泽如水，润物无声。刘老师是默默守护在身边的人，在遭遇迷茫，焦虑的时候，就会有一股温柔的力量支撑着继续走下去，导吾以狭路，示吾以通途。

涓涓师恩，铭记于心。在此，还要感谢胡颖老师，虽然与胡老师的认识时间并不是很长，但是当我向胡老师询问我从未涉及到的领域的问题时，胡老师不仅耐心的解释我所提出的问题，并且还一步一步的教我实验步骤，让我非常的感动。还要感谢来自印度的 Saras 老师，在我的研究路上给我提供了很多的帮助。感谢徐大勇老师、徐晓平老师、张明老师、杨晓凡老师、洪冉老师、彭昌盛老师、张庆云老师、朱美庆老师，是各位老师的悉心教导，拓宽了我的知识面。

传道授业如一叶扁舟路行缓，渡远航人去潋潋的水岸，遥望东方既白的启明星盏，携微光陪伴，前程似锦不曾孤单。师者春风化雨一尘不染，后浪便胜出于蓝。

感谢老师的指导，学生朽木。

岁月病谢，与友长兮。感谢已经毕业的刘娣和黄婷婷师姐、方思圣和朱开轩师兄，感谢师兄师姐对我实验的悉心指导。感谢单梦、孙龙、陈力嘉、徐玉涛、孙莹珂、吴灿、吴静怡、吴楷这些师弟师妹们对我科研和生活上的帮助。感谢我的同学邵帅、李锦程、鄢荣康、唐晓露、庞晓慧、曾帅，感谢三年以来的互相帮助互相扶持。

感谢自己，在遇到伤害时，不放弃希望。这三年，感谢自己，为了自己起早贪黑，为了自己努力奋斗，不断地寻梦，不断地变好，总会苦尽甘来，所有的奔赴都会有意义。

感谢我的家人，感谢家人们对我学业上的支持，他们是最坚强的后盾，感谢在深夜为我亮起的灯。

风有起止，人有聚散，认真生活，不负遇见，关关难过关关过，愿前路漫漫亦灿烂。