

天然高分子静电纺丝水处理膜的研究进展

李亢悔, 蔡佳伟, 张自航, 吴述平*

(高分子材料研究院 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要:膜分离技术具有高效、节能、选择性好、操作简单等优点,是目前非常流行的水处理技术,有着巨大的应用前景。静电纺丝纳米纤维膜以其高孔隙率、孔径均匀、比表面积大、易于制备等独特性能已成为膜分离技术的重要发展方向。本文综述了一维纳米结构、核壳和中空结构以及多级结构静电纺丝纳米纤维材料的制备原理、结构和性能,着重介绍了以天然高分子材料制备的静电纺丝纳米纤维材料在重金属、染料吸附过滤,油水分离和海水淡化领域的研究进展和应用现状,展望了其应用前景和未来发展趋势。

关键词:静电纺丝; 纳米纤维; 天然高分子; 水处理

水是生命之源。世界资源研究所最新数据显示,到 2040 年,超过 20 亿人和 40% 的粮食产区将面临极度淡水短缺危机^[1],如何利用污水循环利用、海水淡化等技术增加淡水资源以应对日益增长的水资源危机,是目前全世界科研工作者亟待解决的重大难题之一。

膜分离技术是目前十分热门的水处理技术,兼有分离、纯化和精制的功能,又具有高效、节能、选择性好、易于控制等特点,目前已被广泛应用于食品、生物、医药、环保、化工^[2~7]等诸多领域。根据膜的孔径和驱动力不同,膜分离可分为微滤、超滤、纳滤和反渗透等,如 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 范围内的孔可截留溶液中的油乳剂及悬浮颗粒; $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 范围内的孔能有效去除废水中的细菌、蛋白质、表面活性剂等; $1\text{nm}\sim 10\text{nm}$ 孔径可分离小分子有机物;孔径范围 $0.1\text{nm}\sim 1\text{nm}$,可实现对所有重金属离子的截留、浓缩,对铬、汞、砷、铜、镉、铅等重金属离子的截留率高达 99% 以上^[8~13]。因此,分离膜的制备方法、孔结构和孔隙率对其性能至关重要。静电纺丝技术理论已十分成熟,实际应用中可以通过调节溶液配比、外加电压、溶液流速等参数来调节纳米纤维直径^[14],这使得静电纺丝纳米纤维膜具有高的比表面积、密集分子通道和均匀的孔径分布,且静电纺丝技术成本低廉,工艺相对简单,具有大规模工业化的潜力,已成为未来分离膜的重要发展方向。

进入 21 世纪,可持续发展成为时代主题。与传统合成高分子材料相比,天然高分子材料具有储量丰富、来源广泛、可降解再生、成本低等特点,世界各国都将其视为国家的重要战略选择^[15~17]。本文对静电纺丝纳米纤维膜的结构、制备方法进行分类和综述,重点阐述了以天然高分子材料制备的静电纺丝纳米纤维材料在重金属离子、染料吸附与过滤,油水分离和海水淡化领域的研究进展和应用现状,展望了其应用前景和未来发展趋势。

1 多尺度静电纺丝纳米纤维

静电纺丝技术最早由 Formhals^[18]于 1934 年提出。1964 年 Taylor^[19]发现随着电压升高,带电液滴会逐渐变成锥形,通过数学模型模拟,计算出锥形半角度数为 49.3° ,这个特征圆锥也被成为 Taylor 锥。随后, Bornat^[20]首先使用了旋转的芯轴收集纤维,实现了纤维的均匀沉积。静电纺丝的原理如图 1 所示^[21],在高压电场作用下,当液滴表面电荷斥力与溶液表面张力达到平衡时,喷丝头前端的带电液滴转

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.03.004

收稿:2020-09-19;修回:2021-09-24;

基金项目:国家自然科学基金(51808263),江苏大学青年英才培育计划资助项目(2018);

作者简介:李亢悔(1996-),男,硕士研究生。E-mail: 913782850@qq.com;

* 通讯联系人:吴述平,副教授,硕士生导师,研究方向为天然高分子材料与环境。E-mail: shupingwu@ujs.edu.cn.

变为 Taylor 锥。Hayati 等^[22]发现, Taylor 锥内部的电场很小, 其表面存在大量的电荷, 并具有较高的电荷梯度, 当电荷斥力超过表面张力时, 液滴表面会产生层流流动, 从而形成射流。射流在电场力的作用下先在一定距离内沿直线运动, 该距离与电场强度、溶液电导率和流速成正比, 然后发生不稳定的高速运动, 连续地弯曲盘绕, 逐渐延伸, 直径迅速减小^[23]。在延伸的过程中, 溶剂逐渐蒸发, 纳米纤维随之凝固, 最终在接收器上得到纳米纤维膜。

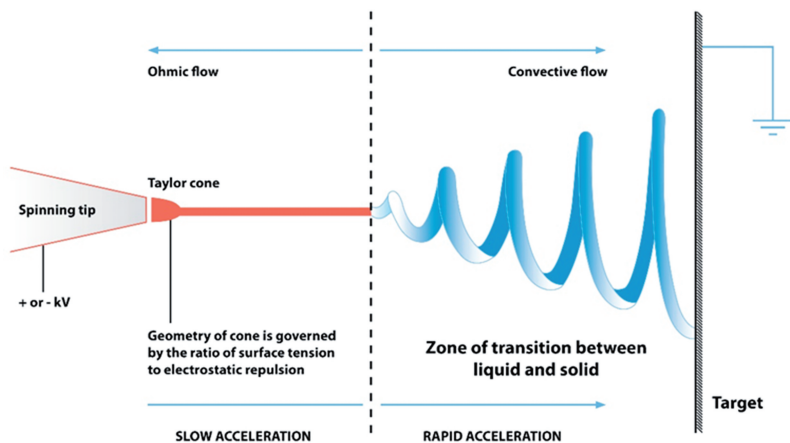


图1 静电纺丝示意图^[21]

Figure 1 Schematic diagrams of electrospinning^[21]

1.1 一维静电纺丝纳米纤维

在静电纺丝技术兴起的早期, 合成高分子是应用最广泛的材料, 如聚丙烯腈(PAN)、聚乳酸(PLA)、聚酰亚胺(PI)、聚己内酯(PCL)、聚氧化乙烯(PEO)^[24~27]等, 溶于适当的溶剂后即可直接静电纺丝。但是这些纳米纤维往往存在力学性能较差的缺陷, 因此, 各种复合纳米纤维应运而生, 将增强材料直接分散到聚合物溶液中进行静电纺丝, 即可得到多功能的复合纳米纤维。

Ao 等^[28]制备了一种超亲水的氧化石墨烯(GO)/纤维素静电纺丝纳米纤维膜, 具有出色的防污性能和油水分离效率, 能够分离较宽 pH 范围或含高浓度盐的油水混合物。Azhar 等^[29]将羟基磷灰石(HAp)分散到醋酸纤维素溶液中, 通过静电纺丝制备了复合纳米纤维膜, 所得到的纳米纤维膜对 Pb^{2+} 和 Fe^{3+} 的截留率分别为 99.7% 和 95.5%。Mariko 等^[30]以木质素、聚乙烯醇(PVA)和纤维素纳米晶体为原料, 通过静电纺丝制备了复合纳米纤维, 由于 PVA/木质素基体与均匀分布的纤维素纳米晶体之间的氢键作用, 纳米纤维的机械强度和热稳定性都有所增强。图 2 展示了各种一维纳米结构静电纺丝纤维的扫描电镜图像。

1.2 核壳/中空结构静电纺丝纳米纤维

核壳材料具有双层结构, 核层与壳层材料在功能上可以实现复合或者互补, 从而得到有别于壳层或核层材料本身性能的新型功能材料; 中空结构质轻, 且具有超高的比表面积和长径比, 是纳米科学中不可或缺的一部分。如图 3 所示, 同轴静电纺丝可以很方便地制备具有核壳或中空结构的纳米纤维, 这是提高纳米纤维比表面积的一种非常有效的方法^[31, 32]。Loscertales 等^[33]发现只需改变核层或壳层的溶液流速和所施加的电压, 就可以优化中空纳米纤维的尺寸和壁厚。Mehdi 等^[34]采用同轴静电纺丝制备了具有核壳结构的 PEO/壳聚糖纳米纤维, 通过洗去核层的 PEO 得到了连续均匀的中空壳聚糖纳米纤维(图 4), 在水处理等领域具有很大的应用潜力。

尽管中空或核壳纳米纤维大多用于催化、传感和药物缓释等领域, 但它们在水处理领域中也有着巨大的应用潜力, 由于自身在微/纳米尺寸上具有极高的比表面积和大量活跃的官能团, 因此能更有效地吸附废水中的污染物。

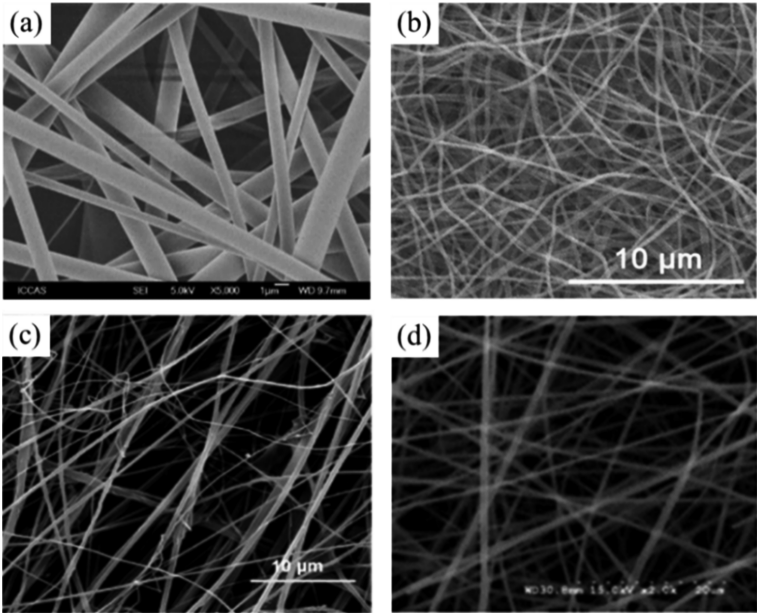


图 2 各种一维纳米结构静电纺丝纤维的 SEM 图像:(a)PEO 纳米纤维^[24];(b)PI 纳米纤维^[25];
(c)GO/纤维素纳米纤维^[28];(d)HAp/醋酸纤维素纳米纤维^[29]

Figure 2 SEM images of various one-dimensional electrospun nanofibers: (a) PEO nanofibers^[24],
(b) PI nanofibers^[25], (c) GO/cellulose nanofibers^[28], (d) HAp/cellulose acetate nanofibers^[29]

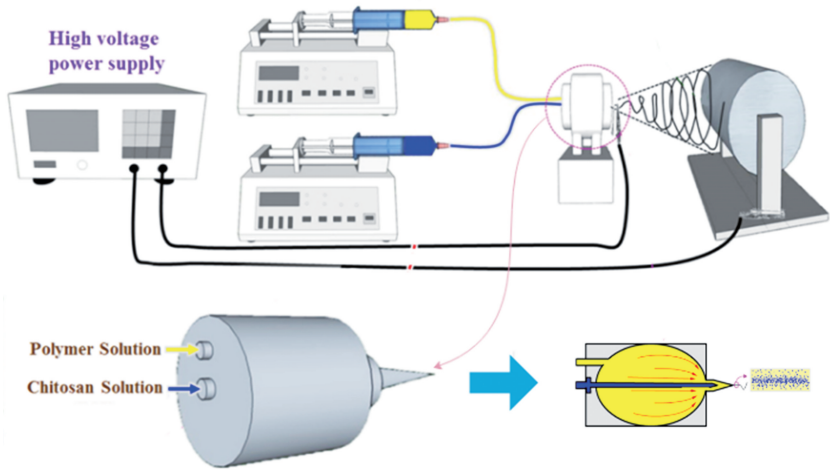


图 3 同轴静电纺丝示意图^[31]

Figure 3 Schematic diagram of coaxial electrospinning^[31]

1.3 多级结构静电纺丝纳米纤维

由静电纺丝制备的纳米纤维膜可以进一步通过自组装或多层叠加等方式形成更为高级的多级结构。逐层自组装(layer-by-layer,LbL)多层膜是通过带异性电荷组分之间的静电吸引,分子间氢键、配位键等相互作用形成的^[35]。LbL 技术可以通过在不同层中加入聚电解质、碳材料、金属氧化物等,赋予纳米纤维膜多种功能。Ogawa 等^[36]以氟硅烷改性醋酸纤维素(Cellulose acetate,CA)纳米纤维,再利用静电作用使聚丙烯酸自组装到纤维表面,形成了类银叶菊叶子的具有沟槽结构的粗糙表面,极大地提高了纳米纤维膜的疏水性,在油水分离领域具有巨大的应用潜力。

薄膜纳米纤维复合膜(Thin film nanofibrous composite membranes,TFC 膜)是多级结构纳米纤维

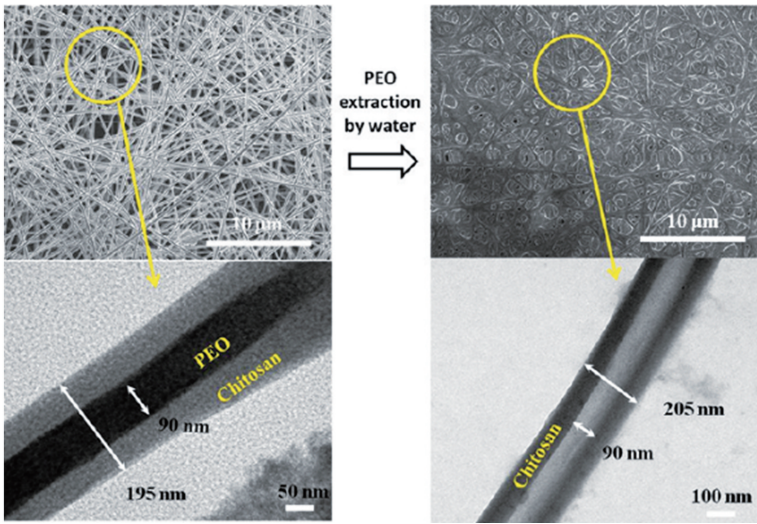


图 4 核壳结构的 PEO/壳聚糖纳米纤维和洗去 PEO 后的中空壳聚糖纳米纤维^[34]
Figure 4 PEO/chitosan nanofibers with core-shell structure and hollow chitosan nanofiber after PEO^[34]

膜的另一个研究热点。因其高孔隙度的特点,静电纺丝纳米纤维膜常被选作为基体材料,然后通过界面聚合等复合工艺,在基体表面形成厚度为数百纳米的功能性涂层(图 5)^[37~39],这种多层的复合膜结构可以结合各组分的优点,进一步提升材料的应用性能。Ali 等^[40]制备了一种可用于海水淡化的 TFC 膜,通过多次静电纺丝在醋酸纤维素纳米纤维膜基体上沉积了壳聚糖/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)活性涂层,经马来酸交联后 TFC 膜展现出了优异的反渗透脱盐性能,截盐率和水通量分别可达 98.3% 和 274.2L/(m²·h)。

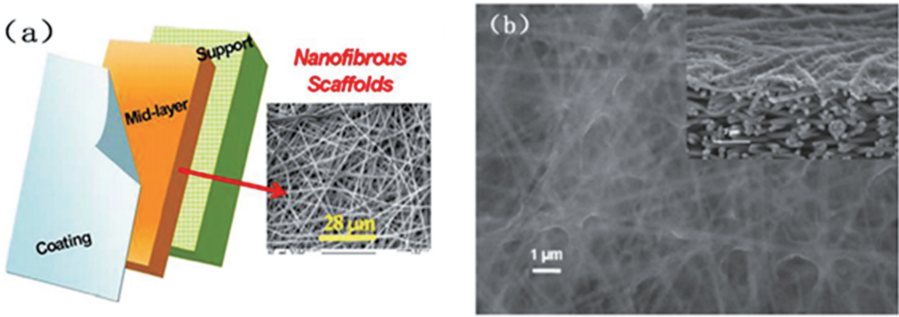


图 5 (a)多层复合膜结构示意图^[8];(b)多层复合膜的 SEM 图像(插图为复合膜的横截面图像)^[38]
Figure 5 (a) Structure diagram of a multi-layer composite membrane^[8]; (b) SEM image of a multi-layer composite membrane (The inset is a cross-sectional image of the composite membrane)^[38]

2 天然高分子静电纺丝纳米纤维膜在水处理中的应用

2.1 重金属与染料的吸附过滤

我国是工农业废水的排放大户。根据资料显示,相关产业的废水日均排放量约为 5000 万~6000 万吨^[41],其中所含的大量重金属和染料是造成水体污染的罪魁祸首。重金属是指密度大于 4.5g/cm³ 的金属,在水中常以离子的形式存在,它们难以被生物降解,反而能通过食物链的生物放大作用,在成千上百倍地富集之后进入人体,导致中毒,对人类和生态系统都造成了严重危害;而染料会阻隔阳光,增大水体的不透明度,影响水生植物的光合作用,致使水体缺氧,进而会危及水生动植物的生存,破坏水体的自净能力和生态平衡,未能有效处理将会严重危害人体健康^[42~46],因此去除水体中的重金属和染料具有相

当重要的意义。天然高分子材料,如纤维素、壳聚糖、海藻酸盐等,其分子链上含有大量的氨基、羟基、羧基等活性官能团,可以与金属离子和有机染料形成稳定的螯合物,因此常被用于分离膜的制备。

Habiba 等^[47]将通过静电纺丝技术将沸石分散到了 PVA/壳聚糖纳米纤维中,制备了具有高稳定性的重金属分离膜。沸石与 PVA/壳聚糖纳米纤维构成了多尺度的微/纳结构,进一步提高了纳米纤维膜对 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 的吸附能力,该膜在各种介质中均有较好的稳定性,且经过 5 次吸附-解吸循环后,分离膜的性能损失小于 3%。进一步研究发现,低脱乙酰度的纳米纤维膜对 Fe^{3+} 的吸附能力较强,而高脱乙酰度的纳米纤维膜对 Cr^{6+} 的吸附能力较强^[48]。Ma 等^[49]通过同轴静电纺丝制备了具有核壳结构的 CA-PCL/壳聚糖纳米纤维膜(图 6a-d),这种复合膜在酸性条件下对 Cr^{6+} 具有较高的吸附能力和良好的耐久性,其中核壳比为 0.442 的 CA-PCL/壳聚糖纳米纤维膜对 Cr^{6+} 的吸附量可达 126mg/g,经 5 次循环测试后,其性能损失在 5%以内。

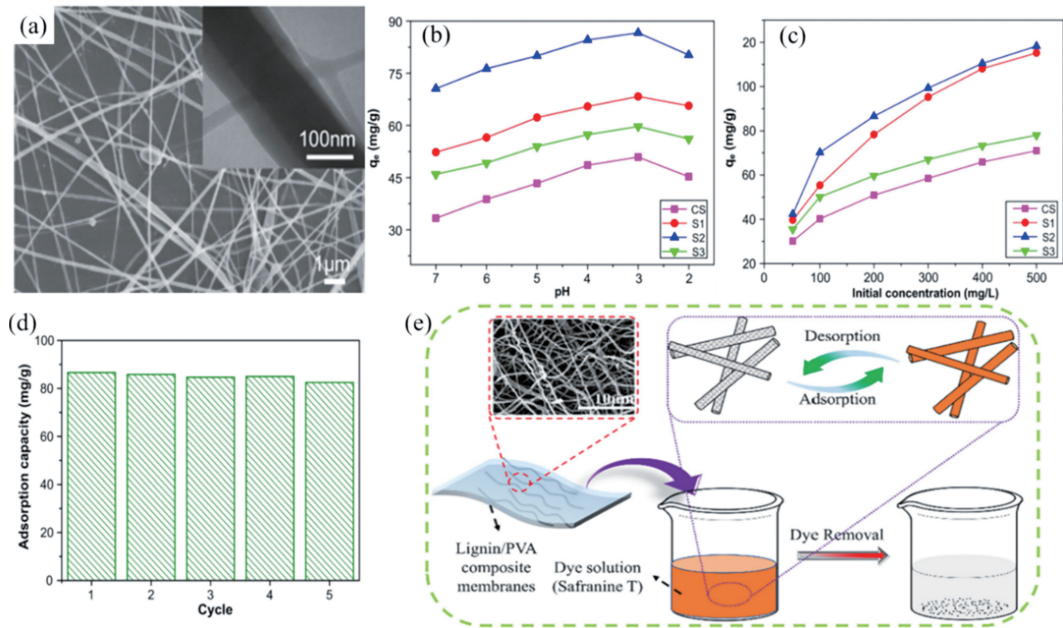


图 6 (a)核壳比为 0.442 的 CA-PCL/壳聚糖纳米纤维膜的 SEM 图像(插图为 TEM 图像), pH 值(b)、 Cr^{6+} 初始浓度 (c)对平衡吸附值 q_e 的影响,(d)CA-PCL/壳聚糖纳米纤维膜循环使用性能^[49];

(e)木质素/PVA 纳米纤维膜的制备及吸附 ST 染料示意图^[57]

Figure 6 (a) SEM image of CA-PCL/chitosan nanofibrous membrane with a core-shell ratio of 0.442 (The inset is TEM image), The effect of pH (b) and initial concentration of Cr^{6+} (c) on the equilibrium adsorption value q_e , (d) The cycling performance of Ca-PCL/chitosan nanofiber membrane^[49];

(e) Schematic diagram of preparation of Lignin/PVA nanofiber membrane and adsorption of ST dye^[57]

Ali 等^[56]将聚苯胺(PANI)和 β -环糊精纳米颗粒加入到 CA 纳米纤维膜中,得到的复合膜具有多尺度结构,其亲水的表面和疏水的内腔增加了对亚甲基蓝(MB)染料的吸附能力,经三次循环测试后,吸附率仍在 80%以上。Zhang 等^[57]通过调节纺丝液中木质素的含量,成功地制备了连续、均匀的木质素/PVA 复合纳米纤维(图 6e),然后研究了其对藏红 T 染料的吸附性能。研究表明,吸附容量随温度的升高和 pH 的增大而增大,其结果与 Langmuir 等温线有较好的一致性,而且该复合膜还具有良好的脱附性能和重复利用性。Wang 等^[58]分别用 CaCl_2 、GA 蒸汽和三氟乙酸(TFA)对 PEO/海藻酸钠(Sodium alginate, SA)静电纺丝纳米纤维膜进行交联,然后研究了它们的力学性能和对 MB 的吸附性能。其中, CaCl_2 交联膜的综合性能最好,具有最高的拉伸强度(10.4MPa)、最大的实际吸附容量(2230mg/g)和最短的吸附平衡时间(50min),而 TFA 交联膜具有最高的比表面积(15.26m²/g)。此外,在酸性环境中,

TFA 交联膜的吸附性能损失最小;而在碱性环境中,GA 交联膜吸附性能下降最少;在海水环境中,GA 交联膜的稳定性和吸附性能是最好的。

表 1 比较了不同文献中天然高分子静电纺丝纳米纤维对重金属和染料的吸附过滤效果。

表 1 不同的天然高分子静电纺丝纳米纤维膜对水中不同污染物的处理效果
Table 1 Effect of different electrospun natural polymer nanofibrous membrane on the treatment of different pollutants in water

材料种类	污染物	最大吸附量	参考文献
氧化石墨烯/海藻酸钠	Pb ²⁺	386.2mg/g	[50]
	Cu ²⁺	102.4mg/g	
壳聚糖/纤维素	As ⁵⁺	39.4mg/g	[51]
	Pb ²⁺	57.3mg/g	
	Cu ²⁺	112.6mg/g	
聚丙烯酸/纤维素	Cd ²⁺	160mg/g	[52]
聚甲基丙烯酸/CA	Hg ²⁺	24mg/g	[53]
蒙脱土/CA	Cr ⁶⁺	19.2mg/g	[54]
	Cr ⁶⁺	138.96mg/g	
聚甲基丙烯酸缩水甘油酯/PEI/壳聚糖	Cu ²⁺	69.27mg/g	[55]
	Co ²⁺	68.31mg/g	
PVA/壳聚糖	MO 染料	183mg/g	[48]
聚苯胺/ β -环糊精/CA	MB 染料	48.45mg/g	[56]
PVA/木质素	ST 染料	97.85mg/g	[57]

经过数年的研究与发展,静电纺丝纳米纤维膜对于重金属和染料的吸附过滤已经能取得较为理想的效果,但其生产效率较低的问题一直没有得到解决,也一定程度上限制了其大规模的工业化应用,因此,更加高效的静电纺丝技术与设备的研究开发应是未来研究的重点。

2.2 油水分离

进入 21 世纪以来,世界各国对石油资源的需求与日俱增,溢油事故频发,对海洋造成了十分严重的污染,人们迫切需要更高效、更经济的油水分离技术。受自然界中荷叶、水黽等生物启发,科研人员发现超亲油超疏水材料具有高表面粗糙度和低表面能的特点,为制备高效油水分离膜提供了理论支持。

Gore 等^[59]通过静电纺丝将 PLA 纳米纤维沉积在纤维素基体的表面,然后利用纳米黏土对其进行改性,增大了材料表面的粗糙度,所制备的复合膜在沉积 PLA 纳米纤维的一侧具备了超疏水特性(水接触角为 152°),而另一侧则是超亲水的。对于含有正己烷的油水混合物,最大渗透通量可达 65000L/(m²·h),经 30 次洗涤循环后,分离效率仍能保持在 99% 以上。此外,所制备的复合膜在各种酸性和碱性(pH=1~10)、高盐溶液(10%~40%)、紫外线辐射(254nm)和零下温度(-20℃~0℃)条件下仍可保持其性能。更重要的是,所制备的复合膜表现出了良好的可生物降解性,在革兰阳性芽孢杆菌存在的室温环境中,复合膜的质量在 28 天内减少了 78%。

向纺丝液中添加纳米颗粒也是常用的增加表面粗糙度的方法之一。Shang 等^[60]将疏水二氧化硅纳米颗粒加入到 CA 溶液中,经静电纺丝后用氟化聚苯并噁嗪(F-PBZ)对纳米纤维膜进行表面改性,使纳米纤维膜形成了多尺度微/纳粗糙结构,水接触角和油接触角分别为 161°和 3°,具备了超疏水性和超亲油性。当油水混合物接触到膜表面时,油相可以迅速地从膜孔隙中透过,而水相被完全截留,整个过程仅靠重力驱动,30s 即可实现完全分离。Ma 等^[61]在此基础上通过同轴静电纺丝制备了具有核壳结构的 F-

PBZ/CA/聚乙烯亚胺(PEI)纳米纤维膜,与前者相比,F-PBZ/CA/PEI 纳米纤维膜具有更好的力学性能,拉伸强度高于 200MPa,在酸、碱及高温环境中具有更高的稳定性,具有潜在的应用潜力。

2.3 海水淡化

海洋是地球上最大的天然水库,占水资源总量的 97%。在淡水资源日益短缺的今天,越来越多的国家开始注重海水淡化技术的研究。海水的高含盐量($\approx 35000\text{ppm}$,饮用水应低于 280ppm)导致其无法直接饮用,因此如何提高分离膜的除盐率是海水淡化技术的核心问题之一。然而,常见的微滤膜和超滤膜并不能满足对小尺寸盐离子(如 Na^+ 、 K^+)的截留要求,因此需要进一步地通过改性或复合来制备孔径更小的纳滤膜或反渗透膜。

Li 等^[62]首次制备了一种以亲水醋酸丙酸纤维素(Cellulose Acetate Propionate, CAP)电纺丝纳米纤维为基底,通过界面聚合将聚酰胺复合到 CAP 基体上的正渗透膜。在以 2M NaCl 水溶液模拟海水的过滤实验中,CAP 复合膜的盐水比通量 J_s/J_w 约为 0.05g/L ,水通量约为 $12.3\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,截盐率可以达到 90%。Liu 等^[63]通过多次静电纺丝构建了以超亲水的醋酸纤维素为基体,疏水的 PVDF 为表层的复合正渗透膜,PVDF 疏水侧的空气层可以有效抑制盐溶质的反向扩散,而 CA 亲水性的基体可以通过导流减少水流对复合膜的冲击,起到保护和支撑的作用。该复合膜水通量高达 $274.2\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,反向盐通量为 $1.65\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,盐水比通量远低于目前以界面聚合制备的聚酰胺正渗透膜。

同轴静电纺丝是制备具有高孔隙率、机械稳定性和亲水性的核壳结构高性能分离膜的有效方法。Shibuya 等^[64]通过同轴静电纺丝制备了由 PVDF 核层和 CA 壳层组成的纳米纤维膜,核层和壳层分别提供了机械稳定性和亲水性,使得 CA/PVDF 纳米纤维膜不仅提高了亲水性,而且大大提高了水通量,且具有与纯 PVDF 纳米纤维相当的机械强度。以 0.5M NaCl 水溶液进行过滤测试,该纳米纤维膜的水通量为 $31.2\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,盐水比通量为 0.03g/L ,是一种高性能的正渗透膜。

3 总结与展望

本文讨论了天然高分子电纺纳米纤维膜的制备及其在水处理领域的应用。目前对重金属和染料的吸附过滤研究最为成熟和广泛,相当一部分成果已实现产业化。对于常见的污染物,如 Cr^{6+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 As^{5+} 、 Cu^{2+} 、MB、MO 等均能实现较为理想的去除效果。而对于油水分离膜而言,尽管在实验室中已经能达到十分理想的分离效果,但在情况更加复杂、条件更加恶劣的实际应用中,如何保持其结构和性能的稳定是亟需解决的一大难题。海水淡化膜因其对过滤精度有着更高的要求,使得其渗透通量远低于其它类型的分离膜,效率和能耗也不尽如人意。同时,对性能的高要求也使得海水淡化膜的结构更为复杂,如何实现稳定、连续、大批量地生产也是需要解决的另一难题。

参考文献:

- [1] Joshua R G, Jack R H, Jan C D. Water Res, 2021, 194: 116937~116941.
- [2] Han Y, Xu Z, Gao C. Adv Funct Mater, 2013, 23 (29): 3693~3700.
- [3] 李红果, 李天祥, 朱静, 胡雪, 王睿哲. 应用化工, 2018, 12: 2739~2743.
- [4] Miller D J, Dreyer D R, Bielawski C W, Paul D R, Freeman B D. Angew Chem Int Edit, 2017, 56 (17): 4662~4711.
- [5] Ling S, Qin Z, Huang W, Cao S, Kaplan D L, Buehler M J. Sci Adv, 2017, 3 (4): e1601939.
- [6] 李猛, 姚宇健, 张轩, 王连军. 化工进展, 2019, 38 (1): 365~381.
- [7] Werber J R, Osuji C O, Elimelech M. Nat Rev Mater, 2016, 1: 1~15.
- [8] Bolisetty S, Mezzenga R. Nat Nanotechnol, 2016, 11 (4): 365~371.
- [9] Feng Q, Wu D, Zhao Y, Wei A, Wei Q, Fong H. J Hazard Mater, 2018, 344 (15): 819~828.
- [10] 孙久义. 当代化工研究, 2019, 2: 27~28.
- [11] Liao Y, Loh C H, Tian M, Wang R, Fane A G. Prog Polym Sci, 2018, 77: 69~94.
- [12] Shariful M I, Sepehr T, Mehrali M, Ang B C, Amalina M A. J Appl Polym Sci, 2018, 135 (7): 45851~45864.

- [13] 陈献富, 季华, 范益群. 化工进展, 2019, 38 (1): 394~403.
- [14] Lasprilla-botero J, Alvarez-lainez M, Lagaron J M. Mater Today Commun, 2018, 14: 1~9.
- [15] 吴述平. 半纤维素—壳聚糖基生物功能材料研究及其应用. 武汉: 武汉大学, 2014.
- [16] 曾超敏. 生物质基吸附剂的制备及其吸附性能研究. 福州: 福州大学, 2018.
- [17] Zhu Y, Romain C, Williams C K. Nature, 2016, 540: 354~362.
- [18] Formhals A. US Patent 1975504, 1934.
- [19] Taylor G. Math Phys Sci, 1964, 280: 383~397.
- [20] Bornat A. US Patent 4323525, 1982.
- [21] Mantsopa K S, Suprakas S R, Vincent O, Rotimi S. RSC Adv, 2018, 8 (66): 37915~37938.
- [22] Hayati I, Bailey I A, Tadros F T. Nature, 1986, 319: 41~43.
- [23] Yoon J, Yang H S, Lee B S, Yu W R. Adv Mater, 2018, 30 (42): e1704765.
- [24] 王艳芝. 合成纤维工业, 2018, 41 (4): 52~57.
- [25] Huang L, Nagapudi K, Apkarian R P, Chaikof E L. J Biomater Sci, 2001, 12 (9): 979~993.
- [26] Nah C, Han S H, Lee M H, Kim J S, Lee D S. Polym Int, 2003, 52: 429~432.
- [27] Li B, Zhang Y, Ma D, Shi Z, Ma S. Nat Commun, 2014, 5: 5537~5543.
- [28] Ao C, Yuan W, Zhao J, He X, Zhang X, Li Q, Xia T, Zhang W, Lu C. Carbohydr Polym, 2017, 175: 216~222.
- [29] Hamad A A, Hassouna M S, Shalaby T I, Elkady M F, Abd Elkawi M A, Hamad H A. Int J Biol Macromol, 2019, 151: 1299~1313.
- [30] Ago M, Okajima K, Jakes J E, Park S, Rojas O J. Biomacromolecules, 2012, 13 (3): 918~926.
- [31] Mccann J T, Li D, Xia Y. J Mater Chem, 2005, 15 (7): 735~738.
- [32] Wu C S, Wang S S. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10 (49): 42127~42135.
- [33] Loscertales G I, Barrero A, Marquez M, Spreiz R, Velarde-Ortiz R, Larsen G. J Am Chem Soc, 2004, 126: 5376~5377.
- [34] Pakravan M, Heuzey M C, Ajji A. Biomacromolecules, 2012, 13 (2): 412~421.
- [35] Shibuya M, Park M J, Lim S, Phuntsho S, Matsuyama H, Shon H K. Desalination, 2018, 445: 63~74.
- [36] Ogawa T, Bin Ding, Yuji Sone, Seimei Shiratori. Nanotechnology, 2007, 18: 165607.
- [37] Chen J, Cheng G, Liu R, Zheng Y, Huang M, Yi Y, Shi X, Du Y, Deng H. J Colloid Interface Sci, 2018, 523: 208~216.
- [38] Wang X, Ma H, Chu B, Hsiao S B. Desalination, 2017, 420: 91~98.
- [39] Hadi P, Yang M Y, Ma H Y, Huang X Y, Walker H, Hsiao B S. J Membr Sci, 2019, 579: 162~171.
- [40] Ali I, Muhammad A R, Rashid M, Atif I, Aneela S, Nafisa G, Sang H P, Rafi U K. Int. J Mol Sci, 2020, 21, 7338~7351.
- [41] De F A F, Perreault F, Shaulsky E, Chavez L H A, Elimelech M. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7 (23): 12751~12759.
- [42] Lindman B, Karlström G, Stigsson L. J Mol Liq, 2010, 156 (1): 76~81.
- [43] Shang Y, Si Y, Raza A, Yang L, Mao X, Ding B, Yu J. Nanoscale, 2012, 4 (24): 7847~7854.
- [44] Ma W, Guo Z, Zhao J, Zhao J, Yu Q, Wang F, Han J, Pan H, Yao J, Zhang Q, Samal K S, Smedt D S, Huang C. Sep Purif Technol, 2017, 177: 71~85.
- [45] Lu F, Astruc D. Coordin Chem Rev, 2018, 356: 147~164.
- [46] Tian Y, Wu M, Liu R, Li Y, Wang D, Tan J, Wu R, Huang Y. Carbohydr Polym, 2011, 83 (2): 743~748.
- [47] Habiba U, Afifi A M, Salleh A, Ang B C. J Hazard Mater, 2017, 322: 182~194.
- [48] Habiba U, Siddique T A, Talebian S, Lee J J L, Salleh A, Ang B C, Afifi A M. Carbohydr Polym, 2017, 177: 32~39.
- [49] Pan L, Wang Z, Zhao X, He H. Int J Biol Macromol, 2019, 134: 223~229.
- [50] Ma L, Shi X, Zhang X, Dong S, Li L. Phys Status Solidi A, 2019, 216 (22): 1900379~1900387.
- [51] Phan D N, Lee H, Huang B, Mukai Y, Kim I S. Cellulose, 2018, 26: 1781~1793.
- [52] Chitpong N, Husson S M. J Membr Sci, 2017, 523: 418~429.
- [53] Tian Y, Wu M, Liu R, Li Y, Wang D, Tan J, Wu R, Huang Y. Carbohydr Polym, 2011, 83 (2): 743~748.
- [54] Cai J, Lei M, Zhang Q, He J, Chen T, Liu S, Fu S, Li T, Liu G, Fei P. Composites Part A, 2017, 92: 10~16.
- [55] Yang D, Li L, Chen B, Shi S, Nie J, Ma G. Polymer, 2019, 163: 74~85.
- [56] Ali A S M, Elaassar M R, Hashem F S, Moussa N A. Fibers Polym., 2019, 20: 2057~2069.
- [57] Zhang W, Yang P, Li X, Zhu Z, Chen M, Zhou X. Int J Biol Macromol, 2019, 141: 747~755.
- [58] Wang Q, Ju J, Tan Y, Hao L, Ma Y, Wu Y, Zhang H, Xia Y, Sui K. Carbohydr Polym, 2019, 205: 125~134.
- [59] Prakash M G, Balasubramanian K. J Mater Chem A, 2018, 6: 7457~7479.
- [60] Shang Y, Si Y, Raza A, Yang L, Mao X, Ding B, Yu J. Nanoscale, 2012, 4 (24): 7847~7854.

- [61] Ma W, Guo Z, Zhao J, Zhao J, Yu Q, Wang F, Han J, Pan H, Yao J, Zhang Q, Samal K S, Smedt D S, Huang C. Sep Purif Technol, 2017, 177: 71~85.
- [62] Xue L, Kai Y W, Bradley H, Tai S C. Ind Eng Chem Res, 2012, 51 (30): 10039~10050.
- [63] Zhou S, Liu F, Wang J, Lin H, Han Q, Zhao S, Tang C Y. Environ Sci Technol Lett, 2019, 6 (2): 79~85.

Research Progress of Electrospun Natural Polymer Water Treatment Membranes

LI Kang-hui, CAI Jia-wei, ZHANG Zi-hang, WU Shu-ping*

(Research School of Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Membrane separation technology is a very popular water treatment technology in the 21st century, which has great potential application due to its high-efficiency, energy saving, good selectivity and easy operation. Electrospun nanofibrous membranes have become an important development direction of membrane separation technology because of their distinctive characteristics such as high porosity, uniform pore size, large specific surface area and easy preparation. In this article, we summarize the synthesis principles, structure design, and properties of various electrospinning nanofiber materials including one-dimensional nanostructures, core-shell or hollow structure, and hierarchical structure. Furthermore, we focus on recent progress on the research development and application status of electrospinning nanofibers based on natural polymers in the fields of adsorption and filtration of heavy metals and dyes, oil-water separation and sea water desalination. Meanwhile, we prospect the development trends and research directions of electrospun bio-based nanofibrous membranes for water treatment.

Key words: Electrospinning; Nanofibers; Natural polymers; Water treatment