

氮丙啶室温交联聚丙烯酸钠渗透蒸发膜的制备及性能研究

高成云¹, 孙炜杰¹, 廖家友^{2*}, 何健学¹, 崔怡岩¹, 李鹏¹
(1. 太原科技大学化学与生物工程学院, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要:采用氮丙啶与丙烯酸钠进行室温高效反应制备交联渗透蒸发膜。利用 FT-IR、XRD、正电子湮灭光谱仪、SEM、接触角测量仪、热重分析仪、机械拉伸等手段对样品物化性质进行表征,并探讨不同交联度对乙醇和水渗透蒸发性能的影响。结果表明,交联过后膜的抗溶胀性、耐热性及机械性能均明显提高。对其在 70℃ 下的分离特性进行了测定,其渗透通量为 1 389 g/(m²·h),分离因子为 624,较纯膜分离因子提高 2.05 倍。

关键词:聚丙烯酸钠;氮丙啶;渗透蒸发;乙醇脱水

中图分类号:TQ317.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0167-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.031

Preparation of pervaporation membrane through crosslinking sodium polyacrylate with aziridine at room temperature and study on its property

GAO Cheng-yun¹, SUN Wei-Jie¹, LIAO Jia-you^{2*}, HE Jian-xue¹, CUI Yi-yan¹, LI Peng¹

(1.School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A crosslinked pervaporation membrane is prepared through efficient reaction between aziridine and sodium acrylate at room temperature. Its physical and chemical properties are characterized by means of FT-IR, XRD, positron annihilation, SEM, water contact angle, TGA, mechanical stretching and other methods. The effect of crosslinking degree on the pervaporation of ethanol and water is studied. The results show that the expansion resistance, heat resistance and mechanical properties of the membrane are improved due to crosslinking. The permeability flux of the membrane is 1 389 g·m⁻²·h⁻¹ and the separation factor is 624 when the operation temperature is 70℃ and water concentration in feed is 10 wt.%. The separation factor is 2.05 times higher than that of the pure membrane.

Key words: sodium polyacrylate; aziridine; pervaporation; ethanol dehydration

燃料乙醇是一种具有代表性的可再生洁净能源,将其添加到汽油和柴油中,按照一定比例混合,即可成为一种新型的汽车燃料^[1-3]。由于发酵过程中不可避免地产生水,因此在工业生产中,水的去除是一个非常关键的环节。与其他工艺(特殊精馏、分子筛吸附)相比,渗透蒸发法因其无污染、能耗低、产品纯度高、原料消耗少、操作简单而受到人们的关注^[4-7]。

聚丙烯酸钠(Polyacrylic Acid Sodium,简称PAAS)中的羧酸钠离子能够产生水合作用和盐析效应,使得这类膜材料拥有良好的分离性能^[8],但是

有机物或水对聚丙烯酸钠的溶胀会导致分离性能下降。交联是目前一种很好地解决高分子膨胀的途径。交联能够使膜的结构发生变化,聚合物的分子链的坚固程度、膜的选择性随交联程度的增强而提高。Chen等^[9]采用木质素对聚苯并咪唑进行交联,用于四氢呋喃脱水,经交联后的聚苯并咪唑的渗透通量由原膜的 237 g/(m²·h) 提高到 490 g/(m²·h),分离因子由 11 920 增加到 19 440。Du等^[10]采用京尼平交联壳聚糖分离含水量 50% 的异丙醇溶液,操作温度为 30℃,随着交联度的增加,分离因子由纯膜的 1 050 增加到 1 700。由此可见,交联是一种有

收稿日期:2022-08-10;修回日期:2022-10-16

基金项目:国家青年科学基金(21706169);山西省青年科技研究基金(201701D221067);国家青年科学基金(51603225);山西省重点大学生创新创业项目(2020341);太原科技大学大学生创新创业项目(XJ2020047);山西高等学校科技创新项目(2020L0356)

作者简介:高成云(1985-),女,博士,讲师,主要从事膜分离材料与应用研究,2016006@tyust.edu.cn;廖家友(1981-),男,博士,讲师,主要从事膜科学与技术研究,通讯联系人,liaojiayou2316@163.com。

效提高膜渗透蒸发性能的方法。

氮丙啶交联剂是一种具有氮杂环丙烷结构的交联剂,具有较高的活性,在室温条件下能与羧基开环反应形成具有不溶性的网状结构交联产物^[11-13]。普通的交联反应往往导致膜通量降低,而在与羧基进行交联的氮丙啶交联剂中,可以形成亲水性叔胺基团,使交联膜机械性能、耐溶胀性提高的同时,减少渗透性能损失。笔者将氮丙啶应用于有机物溶液脱水行业,为渗透蒸发膜分离技术提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

膜制备过程及渗透蒸发实验所用的材料和试剂如表 1 所示。

表 1 实验所用材料及试剂的规格和来源

名称	规格	生产厂家
聚丙烯酸钠	分子质量 500 万	阿拉丁
氮吡啶	分析纯	阿拉丁
乙醇	分析纯	阿拉丁
PAN 超滤基膜	截留分子质量 10 万	山东蓝景膜技术工程有限公司
盐酸	分析纯 37%	国药集团
去离子水		实验室纯净水

1.2 实验设备

实验中所用的主要仪器如表 2 所示。

表 2 实验仪器型号及生产厂家

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	BP201S	德国 Sartorius 公司
气相色谱仪	Agilent 4890	美国 Agilent 公司
pH 计	PB-21	德国 Sartorius 公司
刮膜机		自制
恒温恒湿箱	Climacell-222	德国 MMM 公司
多功能搅拌器	D-8401	天津市华兴科学仪器厂

1.3 交联型聚丙烯酸钠膜的制备

将聚丙烯酸钠(PAAS)配成质量分数为 2% 的高分子溶液,用盐酸酸化羧酸钠摩尔数的 3%、6%、9% 和 12%,然后将酸化后的羧酸等摩尔的氮丙啶(简写 A)在常温下交联 4~5 h,反应式如图 1 所示,交联高分子简写为 PAAS-A-X。将所交联的高分子铸膜液涂覆在 PAN 超滤基膜上,70℃ 下测试其分离乙醇和水(10%)混合溶液的性能。

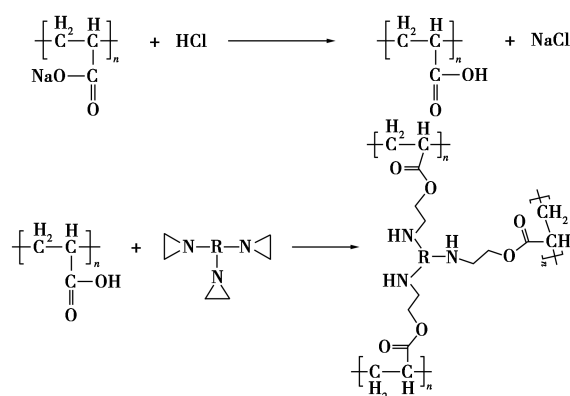


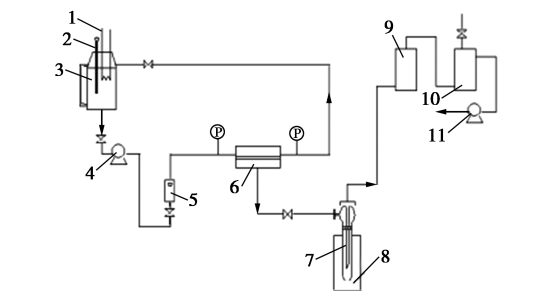
图 1 聚丙烯酸钠与氮丙啶反应式

1.4 交联型聚丙烯酸钠复合膜物化性质与结构表征

利用 BRUKER Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对复合膜进行表征。利用日本生产的 Rigaku D/max 2500 v/pc 型 X-射线衍射仪(铜靶)对样品进行表征,扫描速度为 4°/min。利用中国科学院高能物理研究所核辐射与核技术国家重点实验室传统的正电子湮灭光谱仪分析膜材料中的孔穴大小以及数量。采用 22Na 放射源作为正电子源,源强约为 13 微居。利用 Nanosem 430 型场发射扫描电子显微镜对膜断面和表面进行观测。利用 JC2000C 型接触角测定仪并以水为探测液体测量膜的接触角。利用 NETZSCH TG 209 F3 型热重分析仪对样品进行测试,升温速率为 10℃/min。利用 AX M350-10KN 型拉力试验机(Testometric 公司生产)测定膜的机械性能。

1.5 交联型聚丙烯酸钠复合膜分离乙醇和水渗透汽化性能测评

利用实验室自行研制的测试设备对 PAAS-A-X/PAN 复合膜进行了测试,如图 2 所示。该膜具有 $2.56 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 的有效接触面积。实验的工艺流程:



1—电加热器;2—热电偶;3—料液罐;4—计量泵;
5—转子流量计;6—膜室;7—渗透液收集管;8—液氮冷阱;
9—干燥器;10—缓冲器;11—真空泵

图 2 渗透蒸发实验装置示意图

从料液储罐排出的原料液体经过泵、转子流量计、膜室、节流液返回料液储罐,再从膜的下游排到冷阱,用液氮作为冷却介质,用气相色谱法测定透射液的成分。

将渗透通量 $[J, \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 和分离因子 α 作为渗透蒸发性能的主要评价指标,且分离因子计算式为:

$$\alpha = (P_W/P_E)/(F_W/F_E) \quad (1)$$

式中: P_W 、 P_E 分别为透过液中组分水和乙醇的质量浓度; F_W 、 F_E 分别为原料液中组分水和乙醇的质量浓度。

渗透通量计算式为:

$$J_i = M_i/(A \times t) \quad (2)$$

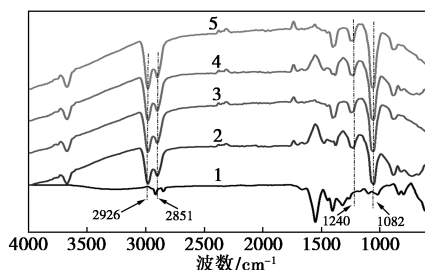
式中: M_i 为组分 i 的透过量,kg; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为操作时间,h; J_i 为组分 i 的渗透通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; A 的数值为 $2.56 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 。

在每个条件下制备3个平行膜样品,对其渗透蒸发性能进行评价后取平均值作为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

纯 PAAS 膜和不同交联程度的 PAAS-A-X 膜的红外谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在交联的 PAAS-A-X 红外谱图中,1 082 cm^{-1} 处出现脂肪族 C—N 吸收峰,1 240 cm^{-1} 处出现酯基 C—O—C 反对称伸缩振动峰^[14],说明聚丙烯酸钠中的部分羧酸根和氮丙啶中氮杂环反应成功;2 926 cm^{-1} 和 2 851 cm^{-1} 处亚甲基的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰的峰强增大,亚甲基的基团数量增多,对应于氮杂环开环后增多的亚甲基基团,进一步证明聚丙烯酸钠与氮丙啶交联成功。



1—PAAS;2—PAAS-A-3%;3—PAAS-A-6%;
4—PAAS-A-9%;5—PAAS-A-12%

图3 纯 PAAS 膜和交联型 PAAS-A-X 膜的红外谱图

2.2 元素分析

不同交联程度的 PAAS-A-X 膜的 N 元素质量

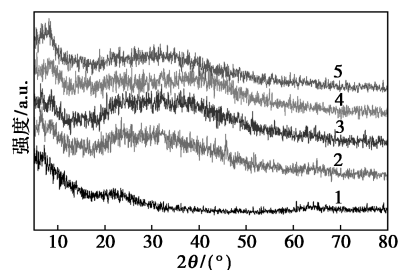
分数及取代度如表 3 所示。由表 3 中可以看出,氮丙啶的取代度 DS 为其氮质量分数的 1/3,由于氮丙啶的取代度与理想接枝度接近,说明此反应进行较充分。

表3 纯 PAAS 膜及 PAAS-A-X 膜的元素分析

膜	$w(\text{N})/\%$	$DS/\%$
PAAS-A-3%	8.49	2.83
PAAS-A-6%	16.88	5.62
PAAS-A-9%	25.32	8.44
PAAS-A-12%	32.42	10.81

2.3 XRD 分析

膜的渗透通量和分离因子会受到高分子结晶度的影响,纯 PAAS 膜和交联型 PAAS-A-X 膜的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,聚丙烯酸钠特征峰主要出现在 5.8°和 33.2°,交联后聚丙烯酸钠呈现出与纯膜特征峰一样的特征峰,随着交联程度的增加,PAAS-A-X 膜在 33°附近的特征峰强度逐渐增强。同时,计算出纯 PAAS 膜及 PAAS-A-X 膜的结晶度,结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,交联后的 PAAS-A-X 膜的结晶度高于纯 PAAS 膜,说明交联导致高分子排列更紧密。



1—PAAS;2—PAAS-A-3%;3—PAAS-A-6%;
4—PAAS-A-9%;5—PAAS-A-12%

图4 纯 PAAS 膜和交联型 PAAS-A-X 膜的 XRD 谱图

表4 纯 PAAS 膜及 PAAS-A-X 膜的结晶度

膜	PAAS	PAAS-A-3%	PAAS-A-6%	PAAS-A-9%	PAAS-A-12%
结晶度	5.69	6.24	6.89	7.65	8.77

2.4 自由体积特性分析

利用正电子湮灭寿命能谱(PALS)探测了纯 PAAS 和 PAAS-A-X 膜的自由体积特性及结构变化,结果如表 5 所示。其中, r_3 、 I_3 分别为网络孔的尺寸和数量, r_4 、 I_4 分别为聚集孔的尺寸和数量, f_{app}

为表观自由体积分数^[15]。从表 5 中可以看出,随着交联度的增大,网络孔和聚集孔均呈现逐渐减小的趋势,网络孔强度均小于纯 PAAS 膜的强度,交联度为 6% 时最大,这是由于 PAAS 分子链经氮丙啶交联后,限制了 PAAS 分子链的运动性,使得高分子排列更紧密,导致网络孔孔径变小、强度变强。

表 5 纯 PAAS 膜及 PAAS-A-X 膜的自由体积特性参数

膜	r_3/nm	I_3	r_4/nm	I_4	f_{app}
PAAS	0.273	8.22	0.438	0.9	1.160
PAAS-A-3%	0.266	7.56	0.403	1.3	0.952
PAAS-A-6%	0.258	7.82	0.388	1.8	1.002
PAAS-A-9%	0.253	5.61	0.361	2.7	0.912
PAAS-A-12%	0.248	5.02	0.354	3.0	0.877

2.5 SEM 分析

纯 PAAS 膜和交联型 PAAS-A-X 膜的 SEM 图见图 5。从图 5 中可看出,纯聚丙烯酸钠膜及交联膜在微观尺度上膜表面均平滑、无缺陷、均匀致密。

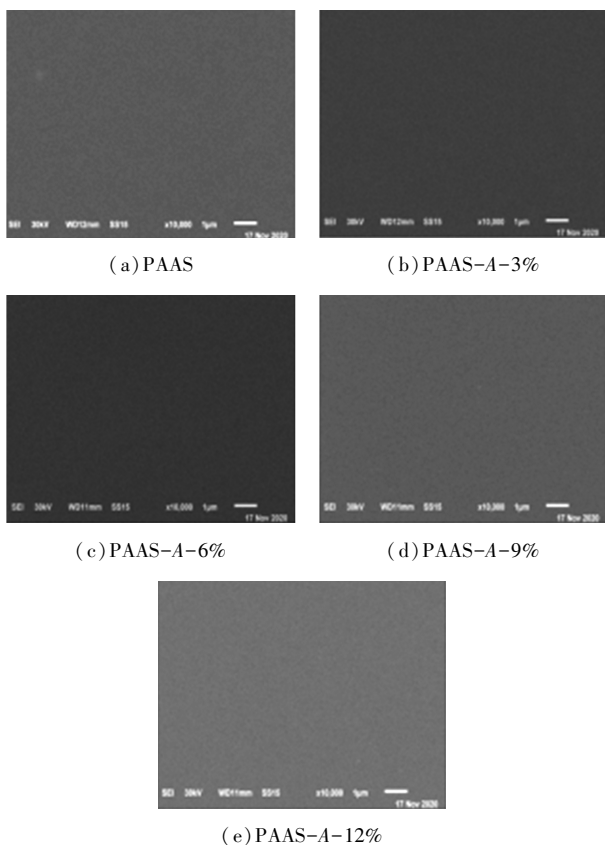


图 5 纯 PAAS 膜和交联型 PAAS-A-X 膜的 SEM 图

2.6 接触角

通过测定静态水接触角对不同膜表面的亲水性展开研究,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,交

联后的 PAAS-A-X 膜的接触角无明显变化,增加交联度,接触角略微增大,亲水性略减小。这是由于随着交联度的增大,PAAS 分子链上的羧酸根与氮丙啶的氮杂环发生开环反应生成酯基,亲水性会略微下降,但氮丙啶三元环开环后生成具有亲水性的叔胺基团,因此交联后的 PAAS-A-X 膜的接触角整体上不会发生较大的变化。

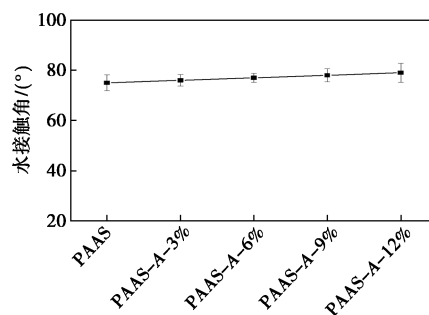


图 6 纯 PAAS 膜和交联型 PAAS-A-X 膜的接触角

2.7 溶胀度

将 PAAS-A-X 分别浸入 90% 的乙醇/水原料液中,76℃ 恒温 48 h 以达到吸附平衡,测定各样品的溶胀度,结果如表 6 所示。

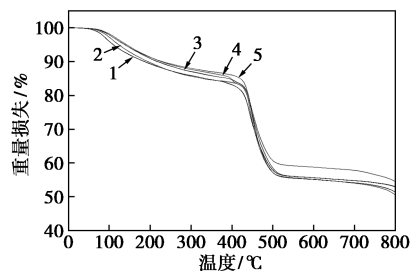
表 6 纯 PAAS 膜和交联型 PAAS-A-X 膜的溶胀度

膜	溶胀度/%
PASS	10.94±0.63
PASS-A-3%	10.23±0.6
PASS-A-3%	9.66±0.64
PASS-A-3%	8.76±0.48
PASS-A-3%	8.01±0.45

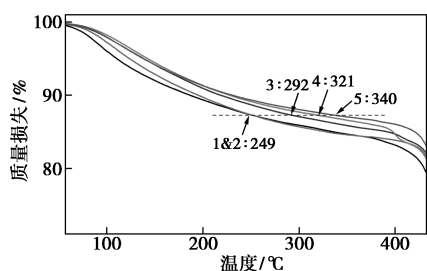
从表 6 中可以看出,随着交联度的增加,膜的溶胀度由纯膜的 10.94 降低到 8.01,抗溶胀能力逐渐增强,说明用氮丙啶交联 PAAS 后,限制了 PAAS 链的运动,提高其抗溶胀能力。

2.8 TGA 分析

纯 PAAS 膜和交联型 PAAS-A-X 膜的 TGA 曲线如图 7 所示。



(a) 16~800℃ 全温度段



(b) 50~450°C 部分温度段

1—PAAS; 2—PAAS-A-3%; 3—PAAS-A-6%;
4—PAAS-A-9%; 5—PAAS-A-12%

图 7 纯 PAAS 膜和交联型 PAAS-A-X 膜的 TGA 曲线

从图 7(a) 中可以看出,不同交联度 PAAS-A-X 膜具有与纯 PAAS 膜相同的热降解形式。交联后的 PAAS-A-X 膜质量损失低于纯 PAAS 膜,这一现象在第 2、第 3 阶段表现明显。从图 7(b) 中可以看出,当膜降解到 87% 时,纯膜的降解温度为 249°C,而交联后的膜 PAAS-A-3、PAAS-A-6、PAAS-A-9 和 PAAS-A-12 的降解温度分别为 249、292、321°C 和 340°C,说明交联后的 PAAS-A-X 膜的热稳定性提高。

2.9 机械性能

交联度对 PAAS 膜机械性能的影响如表 7 所示。

表 7 纯 PAAS 膜及 PAAS-A-X 膜的机械性能参数

膜	伸长率/%	抗拉强度/MPa
PAAS	4.51	81
PAAS-A-3%	4.33	86
PAAS-A-6%	4.01	93
PAAS-A-9%	3.89	95
PAAS-A-12%	3.12	79

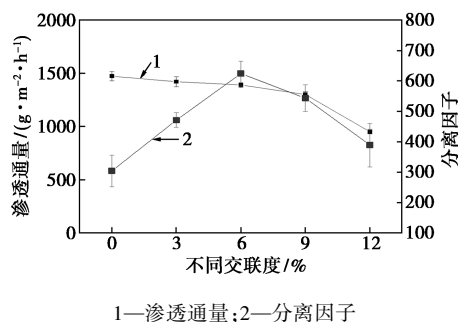
从表 7 中可以看出,纯 PAAS 膜表现出较好的机械性能,当交联度为 3%~9%,其抗拉强度相对于纯 PAAS 膜都显著增加,说明经交联后,PAAS 分子链间作用力增强,拉断时所需的最大应力变大。当交联度达到 12% 时,伸长率有降低趋势,这是由于 PAAS 链经高度交联后,交联点之间分子质量的下降会对应力传递产生不利,同时有效网链数量的减少引起网链负载不均,使其在局部网格链上聚集,从而降低抗拉强度。

3 渗透蒸发性能测试

3.1 不同氮丙啶含量交联聚丙烯酸钠膜对渗透蒸发性能的影响

PAAS 分离层中氮丙啶的交联度对 PAAS 渗透

蒸发的影响如图 8 所示。由图 8 中可以看出,交联度的增加导致膜渗透通量缓慢下降,而分离因子先上升后下降。膜的渗透通量对膜中自由体积的大小具有一定的依赖性,由自由体积特性参数(表 5)可以看出,交联后 PAAS-A-X 膜的表现自由体积均小于纯 PAAS 膜,纯 PAAS 膜具有较大的网络空穴半径 0.273 nm,均大于水(0.13 nm)和乙醇(0.26 nm)的动力学半径^[16],而交联 PAAS-A-X 膜的网络半径在 0.248~0.266 nm,除了 PAAS-A-3%,其余的均小于乙醇的动力学直径,只有水分子可通过,乙醇分子无法扩散通过,分离因子提高。且交联度为 6% 时,网络孔强度达最大值 7.82。同时由于氮丙啶与羧基反应时,羧基变酯基,氮杂环开环变成叔胺基团,平衡膜的亲水性,PAAS-A-6%/PAN 膜分离因子得到提高的同时,渗透通量并没有明显的下降,渗透通量为 1 389 g/(m²·h),分离因子为 624,较纯 PAAS 膜的 1 472 g/(m²·h)和 304,分离因子提高 2.05 倍。随着交联度的进一步增大,有效网链数减少,聚集孔强度增大,对透过的乙醇和水没有选择性,导致分离因子降低。水分子和乙醇传递过程如图 9 所示。综合分析结果,氮丙啶的摩尔数为纯 PAAS 单元结构摩尔数的 6% 为合适的交联度。



1—渗透通量; 2—分离因子

图 8 PAAS 与氮丙啶摩尔比对 PAAS-A-X/PAN 复合膜渗透蒸发性能的影响

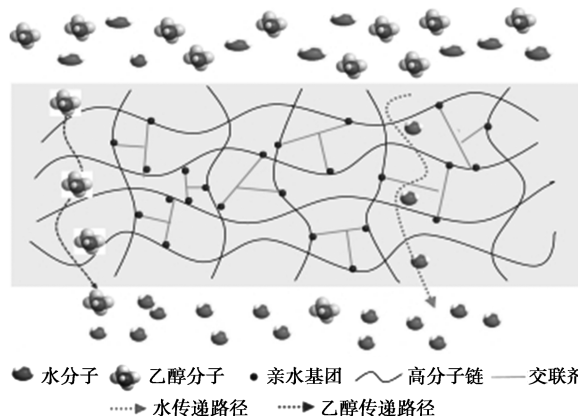
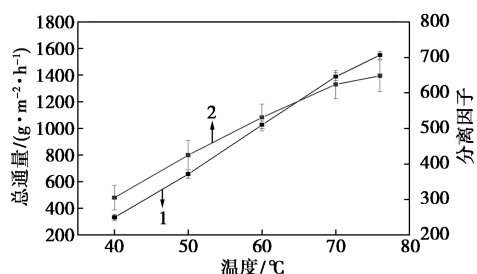


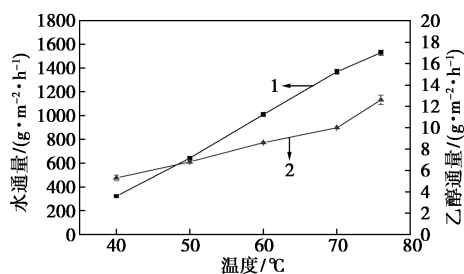
图 9 水和乙醇在交联膜中传递示意图

3.2 操作温度对杂化膜渗透蒸发性能的影响

在 313~349 K 范围内,用 90% 乙醇的乙醇/水混合液为原料进行 PAAS-A-6%/PAN 膜的渗透蒸发分离实验,结果如图 10 所示。



1—总通量;2—分离因子
(a)不同温度下膜的总通量和分离因子



1—水通量;2—乙醇通量
(b)不同温度下水和乙醇分通量

图 10 温度对 PAAS-A-6%/PAN 复合膜渗透蒸发性能的影响

从图 10 中可以看出,随着原料液温度的升高,PAAS-A-6%/PAN 膜的总通量和分离因子不断提高;水和乙醇的通量同时增加。原因是:伴随着实验温度的增加,原料液中乙醇和水的蒸汽气压增加,从而增加了传递推动力;升高温度能增强分子的热运动,由此将提高膜内的扩散速率;升高温度,膜内自由体积增加,高分子链的运动性得到增强。由此乙醇和水的渗透通量伴随着原料液温度的升高而增加^[17]。

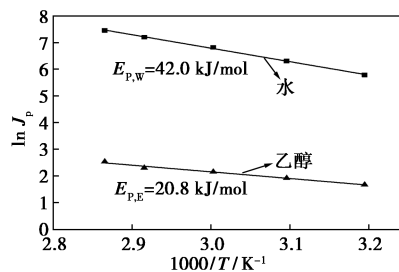
随着温度的变化,液体的表观活化能可通过阿伦尼乌斯方程来描述,其计算式为:

$$J_p = A_p \exp(-E_p/RT) \quad (3)$$

其中: A_p 、 J_p 、 E_p 、 R 和 T 分别为指数因子、渗透通量、表观活化能、气体常数和进料温度。

PAAS-A-6%/PAN 复合膜分离丙酮/水的阿伦尼乌斯曲线如图 11 所示。从图 11 中可以看出, $\ln J_p$ 与 $1000/T$ 拟合为一条直线,表明水和乙醇的渗透符合阿伦尼乌斯定律。水和乙醇的表观活化能在 293~323 K 间分别为 42.0 kJ/mol 和 20.8 kJ/mol,表明水的渗透通量对温度的变化表现出更强的敏感

性,因此当温度提高时,水的渗透通量随温度升高而增长的变化幅度要大于乙醇的变化幅度,所以膜的分

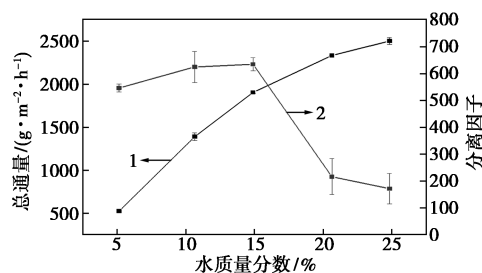


1—丙酮;2—水

图 11 PAAS-A-6%/PAN 复合膜分离丙酮/水的阿伦尼乌斯曲线

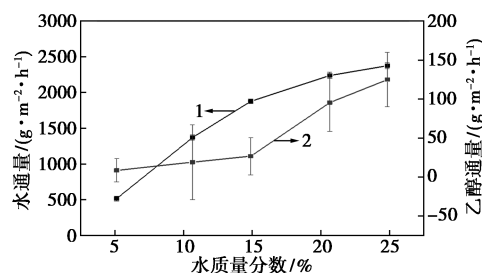
3.3 原料液中水质量分数对杂化膜渗透蒸发性能的影响

在 76°C 环境下,不同原料液中水质量分数对 PAAS-A-6%/PAN 膜渗透通量和分离因子的影响如图 12 所示。



1—膜总通量;2—分离因子

(a)不同水含量膜的总通量和分离因子



1—水通量;2—乙醇通量

(b)不同水含量膜的水通量和乙醇通量

图 12 原料液质量分数对 PAAS-A-6%/PAN 膜分离性能的影响

从图 12 中可以看出,随着原料液中水质量分数的增加,膜总通量、乙醇通量和水通量均随之上升,而分离因子则先上升后下降。其原因是:随着原料液中水质量分数的增大,膜上游侧水的分压增大,乙醇分压下降,而下游侧的分压没有明显的改变,因而提高了水的传质推动力,乙醇的传质推动力降低,分

分离因子增大^[21];另外,添加的水过量时会使高分子发生塑化效应,膜发生溶胀,使分子链间距增加,有利于水和乙醇的渗透,且由于原料液中水的质量分数低于乙醇的质量分数,其渗透通量逐渐增大,分离因子随之减小。

4 结论

考察了不同量的氮丙啶室温交联聚丙烯酸钠制备 PAAS-A-X/PAN 复合膜,结果表明常温下氮丙啶成功交联聚丙烯酸钠,且其具有良好的抗溶胀性、耐热性和机械性能,将其用于 76℃ 时 90% 的乙醇水溶液的分离,获得较好的分离性能,当交联度为 6% 时,PAAS-A-6%/PAN 膜的渗透通量为 1 389 g/(m²·h),分离因子为 624,较纯 PAAS 膜分离因子提升了 2.05 倍。同时研究了操作温度、原料液质量分数等因素对 PAAS-A-6%/PAN 膜分离效果的影响,实验结果表现出稳定的操作性,提高原料液温度以及水质量分数使得渗透蒸发过程的分离效率得到强化。

参考文献

- [1] Wang S, Kang Z, Xu B, *et al.* Wettability switchable metal-organic framework membranes for pervaporation of water/ethanol mixtures [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2017, 82: 64-67.
- [2] Dobre T, Patrichi C A M, Parvulescu O C, *et al.* Pervaporation of aqueous ethanol solutions through rigid composite polyvinyl-alcohol/bacterial cellulose membranes [J]. *Processes*, 2021, 9(3): 437.
- [3] Wu Z, Zhang C, Peng L, *et al.* Enhanced stability of MFI zeolite membranes for separation of ethanol/water by eliminating surface Si-OH groups [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 3175-3180.
- [4] Kuzminova A I, Dmitrenko M E, Poloneeva D Y, *et al.* Sustainable composite pervaporation membranes based on sodium alginate modified by metal organic frameworks for dehydration of isopropanol [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 626: 119194.
- [5] Peng P, Lan Y, Liang L, *et al.* Membranes for bioethanol production by pervaporation [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2021, 14(1): 1-33.
- [6] Wu Y, Ding L, Lu Z, *et al.* Two-dimensional MXene membrane for ethanol dehydration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 590: 117300.
- [7] Zentou H, Abidin Z Z, Yunus R, *et al.* Modelling of mass transfer during pervaporation of ethanol/water mixture using polydimethylsiloxane membrane [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2021, 175: 320-329.
- [8] Zhu M, Qian J, Zhao Q, *et al.* Preparation method and pervaporation performance of polyelectrolyte complex/PVA blend membranes for dehydration of isopropanol [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 361(1-2): 182-190.
- [9] Chen Y T, Liao Y L, Sun Y M, *et al.* Lignin as an effective agent for increasing the separation performance of crosslinked polybenzoxazine based membranes in pervaporation dehydration application [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 578: 156-162.
- [10] Du J R H, Hsu L H, Xiao E S, *et al.* Using genipin as a "green" crosslinker to fabricate chitosan membranes for pervaporative dehydration of isopropanol [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 244: 116843.
- [11] Kobayashi M, Uchino K, Ishizone T. Synthesis of well-defined polymers end-functionalized with crosslinkable aziridine groups by living anionic polymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 2005, 43(18): 4126-4135.
- [12] Mun S Y, Lee H D, Kim Y H. Effects of the aziridine crosslinking on the hydrolysis of PTMG-IPDI and PC-IPDI water-borne polyurethane films [J]. *Polymer-Korea*, 2018, 42(3): 504-512.
- [13] Wang W, Yang J X, He B, *et al.* A novel method to prepare crosslinked polyethyleneimine hollow nanospheres [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2007, 25(5): 431-435.
- [14] 胡苗苗, 沈一丁, 王海花, 等. 氮丙啶交联对水性聚氨酯-丙烯酸酯力学和防腐性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(10): 6.
- [15] Zhao J, Fang C H, Zhu Y W, *et al.* Manipulating the interfacial interactions of composite membranes via a mussel-inspired approach for enhanced separation selectivity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(39): 19980-19988.
- [16] Cao K T, Jiang Z Y, Zhao J, *et al.* Enhanced water permeation through sodium alginate membranes by incorporating graphene oxides [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469: 272-283.
- [17] Gao C, Zhang M, Jiang Z, *et al.* Preparation of a highly water-selective membrane for dehydration of acetone by incorporating potassium montmorillonite to construct ionized water channel [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 135: 461-471.
- [18] Castro-Munoz R, Buera-Gonzalez J, de la Iglesia O, *et al.* Towards the dehydration of ethanol using pervaporation cross-linked poly(vinyl alcohol)/graphene oxide membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582: 423-434.
- [19] Dudek G, Borys P, Strzelewicz A, *et al.* Characterization of the structure and transport properties of alginate/chitosan microparticle membranes utilized in the pervaporative dehydration of ethanol [J]. *Polymers*, 2020, 12(2): 411.
- [20] Dudek G, Turczyn R, Konieczny K. Robust poly(vinyl alcohol) membranes containing chitosan/chitosan derivatives microparticles for pervaporative dehydration of ethanol [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 234: 116094.
- [21] Wu Y, Ding L, Lu Z, *et al.* Two-dimensional MXene membrane for ethanol dehydration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 590: 117300. ■