http://pmse.scu.edu.cn

基于聚电解质多层膜构建的复合纳滤膜及其在酸性污水处理中的应用进展

徐 峰[1], 卫佳林[1], 叶 杨[1], 乔知远[1], 储敬文[1], 黄宇豪[1], 肖长发[1,2], 王 纯[1,2]
(1. 上海工程技术大学 纺织服装学院, 上海 201620; 2. 上海工程技术大学 纤维材料研究中心, 上海 201620)

摘要:聚电解质多层膜出现以来,因其可以通过改变沉积条件和反应单体而调整所得复合膜材料的性能,而广泛应用于众多领域。文中综述了基于聚电解质多层膜构建的复合纳滤膜的主要特点,整合了影响聚电解质多层膜性质的主要因素,介绍了聚电解质多层膜在基膜表面的 3 种典型成型机制模型:树状模型、岛状模型和进出扩散模型;介绍了 3 类制备方法:静态沉积法、动态组装法和外驱动组装法,并阐明了其各自特点;归纳了通过逐层组装涂层形成耐酸纳滤层的制备方法;总结了所得复合纳滤膜用于纺织、化工酸性污水处理的实例;同时为未来进一步提高聚电解质多层膜的性能提出了建议。

关键词:聚电解质多层膜;层层自组装;纳滤膜;耐酸
中图分类号:TQ051.8^{+}93 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)02-0161-09

聚电解质多层膜(PEMs)的成膜方法主要是层层自组装(LBL),自组装的概念最早由 Iler[1]于 1965 年提出,他采用带正负电荷的胶体颗粒在玻璃上制成指示膜以观察颗粒的微观运动。1991 年,Decher 等[2]成功合成聚阴阳离子化合物,并以层层自组装形式制成多层膜,之后将自组装原料范围扩大至聚电解质,Fig.1 为利用层层自组装技术制造聚电解质膜[3]。如今,层层自组装技术在众多领域都有广泛应用。在分离改性领域,有阻燃改性[4]、气体分离膜[5]、染料分离[6];在医学领域,有生物涂层[7]、组织工程[8]、药物释放[9];在工程能源领域,抗反射涂层[10]、太阳能转换[11]等。

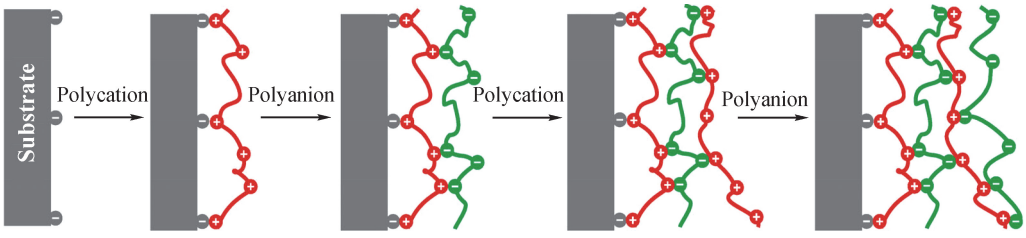


Fig. 1 Schematic illustration of polyelectrolyte multilayer films[3]

聚电解质(Polyelectrolyte,PE)是一种具有可电离基团的大分子,按照电离基团的电性可以分为聚阴离子(Polyanion,PA)、聚阳离子(Polycation,PC)和聚两性电解质(Polyampholytes,PAM)。按照在溶

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0023
收稿日期: 2025-01-10
基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3810501); 江苏省科技研发项目(BE2022140); 大学生创新创业训练计划项目(cx2509017)
通讯联系人: 王纯, 主要从事膜材料制备研究, E-mail: wchsues@sues.edu.cn

Tab. 1 Common polyelectrolytes and their classification

Categories	Polyanions	Polycations
Synthetic polyelectrolytes	Such as polyacrylic acid (PAA), Polystyrene sulfonic acid (PSS), poly(vinyl sulfonic acid) (PVS)	Poly(allylamine-hydrochloride) (PAH), poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC)
Natural polyelectrolytes	Hyaluronic acid, poly (L-glutamic acid), nucleic acid, alginate, chondroitin sulfate	Poly (L-lysine), lysozyme, gelatin, chitosan, dextran, starch

液中的电离程度可以分为强电解质(在溶液中完全解离,不受 pH 影响)和弱电解质(解离度取决于 pH 值),常见分类如 Tab.1 所示。酸性环境会影响弱电解质的水解,对溶液的导电性产生影响。聚阴离子一般是由于含有磺酸基,基团电离后显示负电,聚阳离子一般是由于含有氨基,基团电离后带正电。聚电解质在制药、生物医学、水处理、食品工业、造纸和化妆品等领域都有广泛的应用,可作为水处理的絮凝剂和浆料的分散剂[12]。

纳滤(Nanofiltration, NF)是在反渗透的基础上发展起来的分离技术。纳滤膜是指孔径在 1 nm 左右的膜,可用于脱除多价离子盐、部分一价离子盐及相对分子质量大于 200 的有机物。相对于反渗透膜,纳滤膜的荷电效应更为明显,在脱除二价离子时的操作压力远低于反渗透膜。

聚电解质非常适合用于制造纳滤膜,原因有以下 3 点。(1)通过改变最外层沉积 PE 的电性,可以最大限度利用唐南效应,针对不同的离子进行分离;(2)聚电解质多层膜的形貌和厚度可以通过改变沉积方式和时间控制,从而利用筛分效应,获得符合要求的纳滤膜;(3)利用强阳离子 PE(如 PDADMAC)和强阴离子 PE(如 PSS)形成耐酸纳滤层,从而制作聚电解质多层耐酸纳滤膜。

聚电解质多层膜可以很方便地在多孔基底上沉积带电薄膜,并且可以通过改变多层数量、pH 和盐浓度等条件,轻易地改变膜的表面电性和厚度,从而获得所需性能的纳滤膜,满足不同领域的需求。理论上讲,任何聚电解质均可用于 PEMs 的沉积,可以制造的多层膜种类数不胜数。

1 聚电解质多层膜的影响因素

通过 LBL 方法沉积 PEMs 时,可以通过改变沉积条件(如 pH、离子强度等)或是使用 PE 的性质(电离程度,相对分子质量等),调控最终成品的结构与性质。

离子强度是 PEMs 沉积时的重要影响因素,它会影响溶液中 PE 的形态,最终改变多层膜的稳定性及形态。Dubas 等[13]通过改变沉积 PSS/PDADMAC 薄膜时的盐浓度,发现薄膜厚度与离子强度基本呈线性关系,这是由于溶液中离子浓度较小时,聚电解质离子相互排斥,以伸展构象沉积在基膜上,导致沉积厚度较薄。当加入盐后,离子浓度提高,由于电荷屏蔽效应,聚电解质呈卷曲构象,从而沉积更厚的膜。

溶液的 pH 主要影响弱 PE 的沉积,因为 pH 的变化会影响弱 PE 官能团的电离度,从而影响其沉积膜的质量。Elzbieciak 等[14]通过研究 PSS/PEI 薄膜中 PEI 的沉积,发现在 pH=6(PEI 完全电离)时吸附 PEI 层的薄膜比 pH = 10.5 时沉积 PEI 的薄膜更光滑,且当 pH=6 时,PEI 层厚度随层数呈一般线性增长,而当 pH=10.5 时,呈现非单调增长。

一般来说,相对分子质量更高的 PE 所沉积的 PEMs 结构更加稳定[15],低分子量的 PE 在沉积后与相反电荷 PE 接触容易发生解离。另外,相对分子质量还可能影响 PEMs 的生长机制,Sun 等[16]使用市售高分子量 PAA($\overline{M}_w = 9\times10^4$)组装的 PAH/PAA 多层膜表现为线性生长,但由合成的低分子量 PAA($\overline{M}_w = 7.6\times10^3$ 和 5.03×10^4)组装而来的 PAH/PA 多层膜却表现出指数增长。这种现象可能是由于低分子量的 PAH 分子易于发生层间扩散,从而导致指数增长,对于 PEMs 指数增长的成因,将在第 3 节讨论。

2 聚电解质多层膜的生长机制

层层自组装法以静电作用、氢键、配位键、电荷

转移等为驱动力促进阴阳离子聚电解质对的自行组装[17]。对 PEMs 的生长机制开展研究,有利于更好地理解其组装规律,从而更好地利用 LBL 技术。

然而,单一生长机制不可能适用于所有体系。众所周知,PEMs 的组装动力来自于每次浸渍后其表面的电荷反转,有一些系统的膜厚随着沉积层的数量线性增长,但也有一些系统,如聚(L-赖氨酸)(PLL)/海藻酸盐[18]、PLL/透明质酸(HA)[19]和 PLL/聚丙烯酸呈现出指数增长的趋势[20],到目前为止,仍无法预测某种体系是线性增长还是指数增长,但对于指数增长的机制,研究者已经提出了几种模型。

目前 PEMs 的指数生长模型主要有 3 种,分别是岛状模型、树状模型和进出扩散模型。其中进出扩散模型是最为科学界所认可的模型[21]。

2.1　岛状模型和树状模型

树状模型是假设树枝状结构在薄膜表面形成,从而导致下一个吸附过程中薄膜表面上聚合物结合位点的数量增加,进而导致 PEMs 的指数增长。Waduge 等[22]曾使用枝状多肽验证该模型,结果发现实验结果与树状模型一致。

岛状模型由 Picart 等[19]在 2001 年提出,通过分析 PLL/HA 堆积过程,提出了膜堆积过程中的 2 种状态,第 1 种的特征是形成孤立的岛屿,这些岛屿通过在其顶部添加新的聚电解质和与其他岛屿的相互聚结而生长。当形成连续的薄膜时,第 2 种状态就开始了,其特征是质量呈指数级增加,作者认为其成因是 PLL 分子链的扩散,以上 2 种模式如 Fig.2 所示。

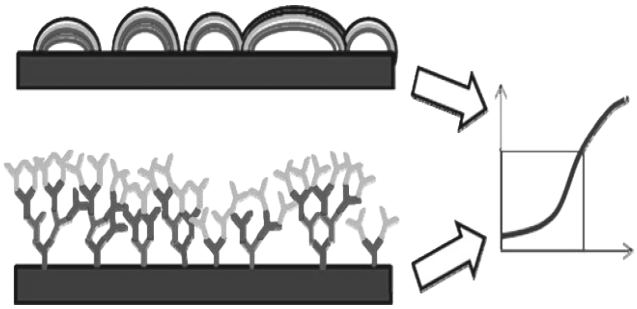


Fig. 2　Hypothesis of island model and dendritic model leading to the exponential growth of PEMs

2.2　进出扩散模型

2002 年,Picart 等[23]将岛状模型进一步深化,提出了进出扩散模型。作者认为,大多数指数增长机制是由于膜结构中使用的 2 种聚电解质中的至少 1 种的类似进出扩散过程,这种扩散过程如 Fig.3 所示。薄膜与 PC 溶液接触时,大多数链扩散薄膜,而有些链吸附在薄膜顶部,导致薄膜中的正电荷过度补偿。经过一个漂洗步骤后,薄膜中仍留有一些游离 PC;正端膜与聚阴离子溶液之间的接触,随后自由 PC 链"向外"扩散,导致负电荷过补偿,吸附循环产生的膜比上一循环更厚。在十几年间,许多研究

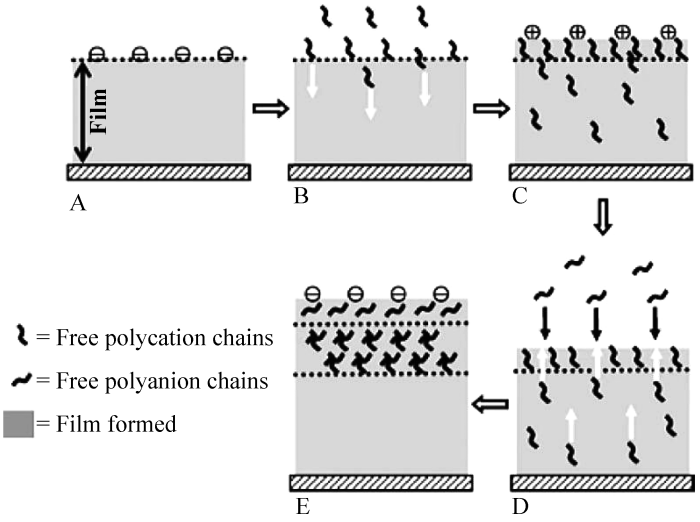


Fig. 3　Schematic illustration of the formation mechanism of PLL/HA polyelectrolyte multilayer films based on polycation diffusion[23]

者对进出扩散模型进行了验证[24]，该扩散模型逐渐被科学界广泛接受。

3 聚电解质多层膜的制备方法

聚电解质多层膜的成膜动力主要来自于阴阳离子之间的静电作用力，目前已有多种方法被开发出来，主要可以分为 3 类，静态沉积法、动态组装法和外驱动组装法，后 2 类方法在第 1 类方法的基础上发展而来，可以在不同方面改善 PEMs 的性质，但静态沉积法仍是应用最广泛的制备方法。

3.1 静态沉积法

自 Decher 发明层层自组装以来，静态沉积法一直是构建聚电解质多层膜最经典也最常用的自组装办法[25]，将带电基膜浸润在电性相反的聚电解质溶液中，一段时间后，膜的表面电性会反转，在经过去离子水冲洗后，重复上述步骤，得到层层自组装膜。

每一次浸润之间的去离子水冲洗是 PEMs 制备过程中的重要步骤，洗去沉积不牢的 PE，对于沉积结构的稳定性意义重大。以此种方法得到的 PEMs 厚度和粗糙度均高于其他方法。

这种方法由于其操作简便，成膜效果好，广泛使用在各种 PEMs 的制备中，尽管之后又有许多新的制备方法被开发出来，但静态沉积法仍然是研究人员的第一选择。

3.2 动态组装法

动态组装法是在静态沉积的原理上，通过改变聚电解质溶液与基膜的接触方式，使用更加动态的组装方法，以此来改变 PEMs 的性质，目前主要有 2 种，旋转组装法和喷涂组装法。

旋转组装法是为了改善 PEMs 的平整度，Cho 等[26]在旋转平台上进行 LBL，在离心力、黏性力、空气剪切力的共同作用下，可以在大约 10 s 内完成单层组装，且生成的膜形貌更为平整和有序[27]。这种方法相对于传统静态沉积法的优点在于可以快速沉积 PE，产生高度有序的内部结构，并且可以精确预测及控制 PE 层的厚度及表面粗糙度。

喷涂组装法是最有希望将 PEMs 由学术研究转入工业生产的组装方法[28]，它大大缩短了组装时间，并且允许通过改变参数来控制 PEMs 的性质。这种办法最早由 Schlenoff 等[29]使用，适用于大面积迅速沉积均匀薄膜，据研究，喷涂组装的 PEMs 形态、均匀度及选择性与静态沉积法所得基本一致。Alongi 等[30]对比了垂直平台与水平平台的喷涂结果后发现，水平喷涂可以获得更加均匀的 PEMs 表面。

3.3 外驱动组装法

外驱动组装方法是指使用外加的力或场来加快组装，并使组装结构更加紧密的组装办法。目前主要有 2 种，压力驱动组装法和电场强化组装法。

压力驱动组装法具有制备周期短、节省原料的优点。在压力作用下，以带正电基膜为例，使用基膜分别过滤聚阴离子溶液、去离子水、聚阳离子溶液，以此来完成 PEMs 的组装。Zhang 等[31]最早使用了压力驱动自组装法来制造 PEMs 用作渗透汽化分离膜，以此方法制得的 PEMs 在沉积 4 个双层时的渗透汽化性能即可达到静态沉积法 50~60 层的效果。

电场强化组装法利用外加电源所产生的电场来沉积 PEMs，这种方法制备 PEMs 非常迅速，并且可以通过改变电压、时间和 PE 的浓度来控制膜的厚度。但是，由于生成的薄膜不导电，此种方法不能用于沉积大量的多层[32]。Chen 等[33]通过在商用 PTFE 膜上涂覆碳纳米管（CNT）来制造复合膜，随后应用交流（AC）电场以提高其性能。涂层 CNT 层由于其静电排斥而表现出良好的 HA 抵抗力，两者都带有强负电荷和高密度亲水性官能团。研究还发现，除了带电物质的运动距离远大于固定静电双层的厚度外，一定频率的交流电场使带相反电荷的物质保持运动状态，从而能显著缩短共存时间，进一步缓解结垢。

4 通过逐层组装涂层制备耐酸层

LBL 组装涂层已广泛用于制造具有定制表面特性和所需性能的 NF 膜。阳离子聚电解质（PE），如 PEI、聚二烯基二甲基氯化铵（PDADMAC）和多环芳烃（PAH），与阴离子 PE，如海藻酸盐（ALG）、聚丙烯酸（PAA）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS），之间的各种配对已用于制造 NF 膜，如 Fig.4 所示[34]，其中一些聚电解质多层（PEM） NF 膜已经进行了酸稳定性测试。

最常见的 LBL 组装涂层是采用强阳离子 PE（如 PDADMAC）和强阴离子 PE（如 PSS），因为无论溶

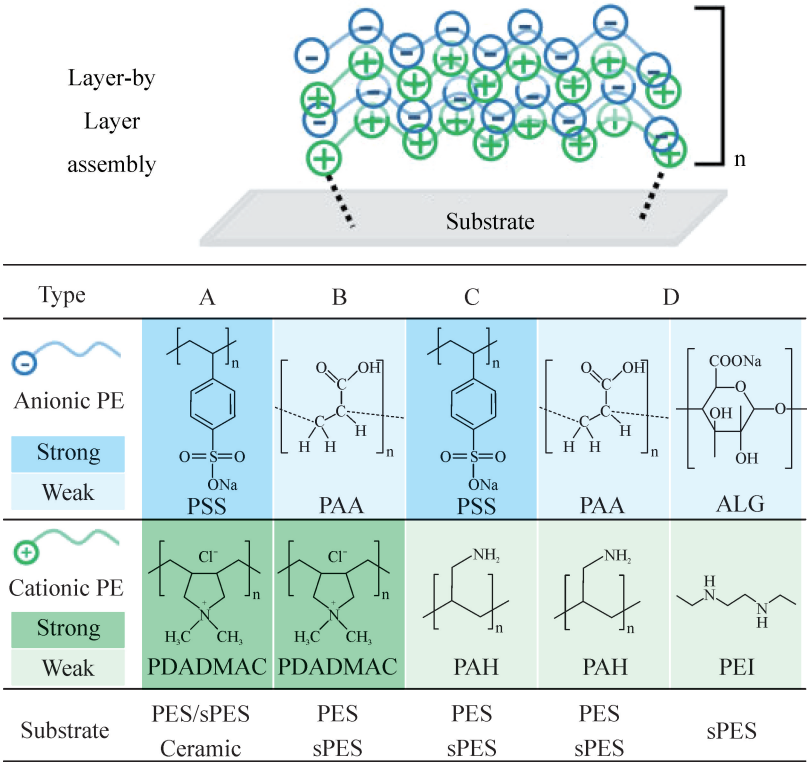


Fig. 4　Schematic illustration of acid-resistant NF preparation via LBL PE deposition[40]

液 pH 值如何,其强电荷强度都保持一致[35]。通过用不同浓度的 NaCl(5×10^{-3}~1 mol/L)制备 PDADMAC 和 PSS 溶液,研究了涂层溶液中盐浓度对 PEM NF 膜酸稳定性的影响。结果表明,使用 1 mol/L NaCl 溶液形成的 PSS 层在 1 mol/L HCl 溶液中不稳定,在短期(1 h)实验中对 Fe 和 Sc 的拦截率减小[36]。在另一项研究中,使用在 0.5 mol/L NaCl 溶液制备的 6 层 PDADMAC 和 PSS 涂层溶液制备中空纤维 PEM NF 膜[37],在高达 95% 的高重金属截留率和高磷酸通过率之间表现出优异的选择性。同时保持 21 L/(m^2·h·bar)的优异透水性直至达到 80% 的水回收率。Wei 等[38]将 PEM 沉积在具有强 PE 的 PPTA UF 衬底上。通过改变 PPTA 基材的表面电位,巧妙地调节 PE 与基材之间的相互作用,从而导致指数增长和线性生长。结果表明,PPTA/PEMs-PD3 对 $NaSO_4$ 的保留率为 98%,对 $MgSO_4$ 的保留率为 91%,Eosin Y 的保留率为 99.9%,连续测试 100 h 后仅下降 2%,PPTA/PEMs-PD3 表现出较强的耐酸性。

将具有强 PE 的 LBL 涂层应用于大孔陶瓷载体(孔径为 100 nm)上,制备了可再生 PEM NF 膜。这种方法的目的是在恶劣操作条件下重复使用导致选择性层损坏/损伤后恢复 PE 涂层[39]。

通过弱阳离子 PAH 聚合物与强阴离子 PSS 聚合物偶联制备的 PEM-NF 膜对 H_3PO_4 和 HNO_3 具有显著的抗性。PAH/PSS 双分子层的 PEM-NF 膜在 PES 载体上涂覆后,具有 12.8 L/(m^2·h·bar)的稳定透水性,在 HNO_3 中长期浸泡后,$MgSO_4$ 和 Na_2SO_4 的截留率为 90%。虽然 PAH 是一种弱 PE,但它在低 pH 下仍能保持正电荷,因此,当与强阴离子 PSS 堆叠时,可形成稳定的双分子层[40]。

基于静电相互作用和带相反电荷的 PE 对之间的氢键的 LBL 组装涂层可以形成具有可调性能的分离层。然而,PE 结合的膨胀或解离发生在高离子强度和极端 pH 条件下,这可能导致选择层的变形[41]。因此,为了在极端 pH 值条件下保持 PEM 层的结构稳定性,需要额外的交联剂。

5　聚电解质纳滤膜在酸性污水处理中的应用

目前,纳滤技术已广泛用于污水处理、水软化、

食品加工和医药等行业,传统纳滤膜的主要材料是聚酰胺,但聚酰胺在酸性环境下 C═O 键容易受到 H^+ 亲核攻击,随后发生水解。但在强酸环境中,强电解质不受 pH 影响,可长时间维持静电作用,故选择具有持久荷电性的聚电解质,或通过后改性手段来强化聚电解质之间的相互作用是构建耐酸型聚电解质膜的关键。

5.1 酸性污染物

在金属加工流程中,酸液有着广泛的应用,像材料的剥离、表面的清洗及工件的酸洗等环节,都离不开酸液的参与。随着酸洗的进行,酸液中金属含量逐渐增加,如铁、铜、镍和锌等,对酸液中的重金属离子进行提取回收,并实现酸液的循环再利用,是当前金属加工产业可持续发展进程中极具重要意义的关键举措[42]。

聚电解质纳滤膜凭借其表面所携带的电荷,能够依据离子价态的不同,针对性地对各类离子选择性截留。在酸性污水中,一些高价态的金属离子污染物,如铬酸根离子(CrO_4^{2-})、砷酸根离子(AsO_4^{2-})等,会被纳滤膜有效截留,从而降低污水中重金属离子的浓度,减少其对环境的危害,对于一些酸性有机污染物,如有机酸、酚类等,聚电解质纳滤膜也能够根据其分子大小和电荷特性进行截留,使这些污染物与水分离,达到净化污水的目的。

5.2 脱盐和水软化

脱盐与水软化常用的分离技术是反渗透膜,需要很高的压力,消耗大量能量。而 PEMs 由于表面具有电荷,能与盐离子形成排斥作用,可以在较低压力下分离盐类。Remmen 等[43]通过将聚电解质稀释在高浓度 NaCl 溶液中提高离子强度,制备 PDADMAC/PSS 膜,该膜可对 SC^{3+} 进行有效截留,通量为 64 L/(m^2·h·MPa)。分离盐对膜的耐酸碱性能要求很高,不仅因为产业中往往需要在酸性环境中分离盐,更是由于许多膜反洗所用的清洁剂均为酸性(硝酸、柠檬酸、磷酸等)。此研究所制得膜可在 pH = 0.1 的强酸性环境中稳定运行。Lopez 等[44]还使用纳滤膜去除酸性矿井水中的砷和硒,使废水达到工业排放标准,模拟结果表明,水回收量可达 80%。

5.3 其它污染物

随着社会的发展,对水处理的要求越来越高,其新趋势是要求完全不存在任何可能的污染物,其中包括微污染物(MPs),即在水中以极低浓度(通常以 ng/L 到 μg/L 为单位)存在的污染物,常见的 MP 有抗生素、真菌毒素、药物副产物、甾体激素等有机物,虽然浓度低,但难以降解,并会影响人类生殖系统,极大地危害人类健康。陈顺兰等[45]利用带相反电荷的壳聚糖季铵盐(HACC)与海藻酸钠(SA)电荷组装制备了多糖聚电解质复合物(PEC)膜以提高其抑菌性能。根据文献中目标 MP 浓度的现有数据来进行截留测试,经处理的 PEMs 不仅对 MPs 保持很高的截留,并且对于盐的截留显著下降,不易产生结垢,该膜在清洗后几乎可以恢复到原始截留水平。

来自纺织行业的大量污水通常成分复杂,其中含有的许多有机物、酸性废水及染料有毒且很难降解,而使用 PEMs 分离染料不仅截留率高,而且膜寿命长。Guo 等[46]使用超亲水聚亚乙亚胺/聚苯乙烯磺酸(PEI/PSS)-水合硅酸钙(CSH)在聚丙烯腈(PAN)表面沉积,当沉积 2 个双层时,制成的 PEMs 水接触角仅为 2.1°,水通量为 191.5 L/(m^2·h·MPa),对二甲苯酚橙(XO)和罗丹明 B(RB)的截留率分别达到 94.0% 和 91.2%,当沉积更多双层时,截留率会上升但通量显著下降。膜污染是所有过滤膜都不可避免的问题,但对于纳滤膜来说,导致膜污染的原因更为复杂,因为污染物与膜孔的作用发生于纳米尺度下。一般来说,纳滤膜表面的亲水性越好,膜的通量更高,且抗污染性能越强[47],此研究所制得的纳滤膜具有优异的防污性能,在运行 60 h 后仍能保持 90% 以上的通量。

6 结语

由于目前的各种工业活动产生高酸性废水,由于其体积大,对环境的影响和有限的处理选择而引起特别关注。其中聚电解质多层膜构建的复合纳滤膜在污水处理领域,尤其是酸性污水处理方面展现出了巨大的发展潜力与应用价值。通过多种聚电解质材料的巧妙组合与层层构建,这种复合纳滤膜具备独特的物理化学性质,例如可调节的孔径、良好的化学稳定性及对特定污染物的选择性截留能力等。

在酸性污水处理应用进展中,它能有效地截留酸性废水中的重金属离子、有机污染物等有害物质,在实现降低废水酸度的同时,提升水质使其更趋近于排放标准,或是便于后续进一步深度处理及回用。众多研究从膜的制备工艺优化、性能提升到实际应用场景拓展等多方面持续推进,不过目前仍面临着诸如膜通量的进一步提高、长期运行稳定性增强及成本控制等挑战。但总体而言,基于聚电解质多层膜构建的复合纳滤膜为酸性污水处理提供了一个极具前景的技术方向,未来有望通过跨学科的深入研究与技术创新,不断克服现存难题,在环保领域发挥更为重要的作用,助力实现酸性污水的高效、绿色处理与资源化利用。

参考文献:

[1] Iler R, Multilayers of colloidal particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1966, 21: 569-594.

[2] Decher G, Hong J D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: II. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces[J]. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1991, 95: 1430-1434.

[3] 张金苗, 贾瑞, 李树轩, 等. 共价层层自组装纳滤膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(1): 161-169.
Zhang J M, Jia R, Li S X, *et al*. Preparation and performance study of covalent layer-by-layer self-assembled nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(1): 161-169.

[4] 张宝根, 徐乙梅, 李林刚, 等. 植酸/壳聚糖层层自组装阻燃羽绒的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(12): 45-51.
Zhan B G, Xu Y M, Li L G, *et al*. Preparation and property of phytic acid/chitosan layer-by-layer self-assembled flame-retardant down fibers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(12): 45-51.

[5] Pramanik N B, Regen S L. Hyperthin membranes for gas separations via layer-by-layer assembly[J]. Chemical Record, 2020, 20: 163-173.

[6] Liu Y F, Bai Z X, Lin G, *et al*. Tannic acid-mediated interfacial layer-by-layer self-assembly of nanofiltration membranes for high-efficient dye separation [J], Applied Surface Science, 2022, 602: 154264.

[7] Li P C, Li X J, Cai W H, *et al*. Phospholipid-based multifunctional coating via layer-by-layer self-assembly for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering, 2020, 116: 111237.

[8] 李亚东, 王 敏, 张慧慧, 等. 聚乳酸微胶囊的层层自组装及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8): 158-162.
Li Y D, Wang M, Zhang H H, *et al*. Preparation and characterization of poly(lactic acid) microcapsules by layer-by-layer self-assembly method[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(8): 158-162.

[9] Jin J B, Wang L Y, Liu Y M, *et al*. Self-assembled drug-polymer micelles with NO precursor loaded for synergistic cancer therapy[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 3: 387-398.

[10] Hu Z Q, Shang J Q, Wang P Z, *et al*. Omnidirectional antireflective coatings prepared with chitin nanofibers via layer-by-layer self-assembly [J], Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 650: 676-685.

[11] Liu B J, Chen Q, Mo Q L, *et al*. Robust, versatile, green and emerging layer-by-layer self-assembly platform for solar energy conversion[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 493: 215285,

[12] 伍红雨, 肖海, 曾向东, 等. 导电水凝胶材料研究进展及在超级电容器的应用[J]. 材料导报, 2024, 38(19): 242-249.
Wu H Y, Xiao H, Zeng X D, *et al*. Research progress of conductive hydrogel materials and their applications in supercapacitors[J]. Materials Reports, 2024, 38(19): 242-249.

[13] Dubas S T, Schlenoff J B. Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers[J]. Macromolecules, 1999, 32: 8153-8160.

[14] Elzbieciak M, Zapotoczny S, Nowak P, *et al*. Influence of pH on the structure of multilayer films composed of strong and weak polyelectrolytes[J]. Langmuir, 2009, 25: 3255-3259.

[15] 郜雪松, 罗锋, 杨叶华, 等. 杂多酸掺杂质子交换膜的制备、结构及性能[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 30-42.
Gao X S, Luo F, Yang Y H, *et al*. Preparation, structure and properties of heteropoly acid-doped proton exchange membranes[J]. Materials Reports, 2017, 31(1): 30-42.

[16] Sun B, Jewell C M, Fredin N J, *et al*. Assembly of multilayered films using well-defined, end-labeled poly(acrylic acid): influence of molecular weight on exponential growth in a synthetic weak polyelectrolyte system[J]. Langmuir, 2007, 23: 8452-8459.

[17] 何玥池, 王远铭, 苗晓帅, 等. 刺激响应性层层自组装薄膜的研究进展[J]. 高分子通报, 2024, 37(7): 893-903.
He Y C, Wang Y M, Miao X S, *et al*. Research progress of stimuli-responsive layer-by-layer self-assembled films[J]. Polymer Bulletin, 2024, 37(7): 893-903.

[18] Zhang Y L, Yang Y, Zhao X X, *et al*. Investigation on ionical cross-linking of alginate by monovalent cations to fabrication

alginate gel for biomedical application[J]. Reactive and Functional Polymers, 2023, 183: 1381-5148.

[19] Ekrami S, Quilès F, Schollhammer A, *et al*. Exploring the mechanical and chemical properties of cross-linked poly (allylamine)-hyaluronic acid multilayer films using a chemometric unmixing approach[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 8533-8546.

[20] Su C, Sun J, Zhang X, *et al*. Hydrogen-bonded polymer complex thin film of poly(2-oxazoline) and poly(acrylic acid)[J]. Polymers, 2017, 9: 363.

[21] Haynie D T, Cho E, Waduge P. "In and out diffusion" hypothesis of exponential multilayer film buildup revisited[J]. Langmuir, 2011, 27: 5700-5704.

[22] Waduge P, Khadka D B, Haynie D T. Branched polymer models and the mechanism of multilayer film buildup[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 121: 331-339.

[23] Picart C, Mutterer J, Richert L, *et al*. Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2002, 99: 12531-12535.

[24] Bartholomew T V, Mauter M S. Computational framework for modeling membrane processes without process and solution property simplifications[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 682-693.

[25] Dolmat M, Kozlovskaya V, Inman D, *et al*. Hydrogen-bonded polymer multilayer coatings via dynamic layer-by-layer assembly[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 61: 1052-1064.

[26] Cho J, Char K, Hong J D, *et al*. Fabrication of highly ordered multilayer films using a spin self-assembly method[J]. Advanced Materials, 2001, 13: 1076-1078.

[27] Kiel M, Mitzscherling S, Leitenberger W, *et al*. Structural characterization of a spin-assisted colloid-polyelectrolyte assembly: stratified multilayer thin films[J]. Langmuir, 2010, 26: 18499-18502.

[28] Kim S, Byun Y Y, Lee I, *et al*. Organic thermoelectric nanocomposites assembled via spraying layer-by-layer method[J]. Nanomaterials, 2023, 13: 866.

[29] Schlenoff J B, Dubas S T, Farhat T, *et al*. Sprayed polyelectrolyte multilayers[J]. Langmuir, 2000, 16: 9968-9969.

[30] Alongi J, Federico C, Alberto F, *et al*. Layer by layer coatings assembled through dipping, vertical or horizontal spray for cotton flame retardancy[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92: 114-119.

[31] Zhang G, Gu W L, Ji S L, *et al*. Preparation of polyelectrolyte multilayer membranes by dynamic layer-by-layer process for pervaporation separation of alcohol/water mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280: 727-733.

[32] Guzmún E, Rubio R G, Ortega F, *et al*. A closer physico-chemical look to the layer-by-layer electrostatic self-assembly of polyelectrolyte multilayers[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 282: 102197.

[33] Chen L, Yin Z W, Li F Q, *et al*. Treatment of simulated saline brine water by membrane distillation process enhanced through alternating current electric field[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2023, 192: 167-179.

[34] Yuan T, Hu Y, He M, *et al*. Spinning-assist layer-by-layer assembled polysulfonamide membrane for reverse osmosis from naphthalene-1, 3, 6-trisulfonylchloride and piperazine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47138.

[35] Kirsten R, Barbara M, Joachim K, *et al*. Assessment of layer-by layer modified nanofiltration membrane stability in phosphoric acid[J]. Membranes, 2020, 10: 61.

[36] Kirsten R, Roman S, Sebastian H, *et al*. Layer-by-layer membrane modification allows scandium recovery by nanofiltration[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2019, 5: 1683-1688.

[37] Kirsten R, Barbara M, Joachim K, *et al*. Phosphorus recovery in an acidic environment using layer-by-layer modified membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 582: 254-263.

[38] Wei J L, Qiao Z Y, Yan D H, *et al*. pH controllably induced PPTA/PEMs composite nanofiltration membranes for long-term acid-resistant separation[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 65: 22147144.

[39] Daniel M, Cagri Ü, Arne K, *et al*. Regenerable polymer/ceramic hybrid nanofiltration membrane based on polyelectrolyte assembly by layer-by-layer technique[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520: 924-932.

[40] Lee J, Shin Y, Boo C, *et al*. Performance, limitation, and opportunities of acid-resistant nanofiltration membranes for industrial wastewater treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 666: 7376-7388.

[41] Wang K P, Wang X M, Januszewski B, *et al*. Tailored design of nanofiltration membranes for water treatment based on synthesis-property-performance relationships[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51: 672-719.

[42] 白菊, 赖卫, 巩莉丽, 等. 耐酸型纳滤膜制备及其应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(1): 180-191.
Bai J, Lai W, Gong L L, *et al*. Research progress on preparation and application of acid-resistant nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2022, 42(1): 180-191.

[43] Lopez J, Reig M, Vecino X, *et al*. From nanofiltration membrane permeances to design projections for the remediation and valorisation of acid mine waters[J]. Science of the Total

Environment, 2020, 738: 139780.

[44] Lopez J, Reig M, Vecino X, *et al*. From nanofiltration membrane permeances to design projections for the remediation and valorisation of acid mine waters[J]. Science of the Total Environment, 2020, 738: 139780.

[45] 陈顺兰, 商伶俐, 陈晗予, 等. 耐海洋生物污损的卟啉铁复合多糖聚电解质高性能水凝胶膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 118-126.
Chen S L, Shang L L, Chen H Y, *et al*. High-performance hydrogel films of porphyrin-iron complex polysaccharide polyelectrolytes resistant to marine biofouling[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(3): 118-126.

[46] Guo H X, Ma Y W, Sun P Z, *et al*. Self-cleaning and antifouling nanofiltration membranes superhydrophilic multilayered polyelectrolyte/CSH composite films towards rejection of dyes[J]. RSC Advances, 2015, 5: 63429-63438.

[47] 鲁艺文, 吕晓龙, 任凯, 等. 多羟基单体调控分离层结构制备高性能净水用纳滤膜[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 108-116.
Lu Y W, Lü X L, Ren K, *et al*. Preparation of high-performance nanofiltration membranes for water purification by regulating separation layer structure with polyhydroxy monomers[J]. Membrane Science and Technology, 2024, 44(5): 108-116.

Progress in Composite Nanofiltration Membranes Constructed Based on Polyelectrolyte Multilayer Films and Their Applications in Acidic Wastewater Treatment

Feng Xu[1], Jialin Wei[1], Yang Ye[1], Zhiyuan Qiao[1], Jingwen Chu[1], Yuhao Huang[1], Changfa Xiao[1,2], Chun Wang[1,2]

(*1. School of Textiles and Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;*
2. Fiber Materials Research Center, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: Since the emergence of polyelectrolyte multilayer films, they have been widely used in numerous fields because the properties of the resulting composite membrane materials can be adjusted by changing the deposition conditions and reactive monomers. This paper reviewed the main characteristics of composite nanofiltration membranes constructed based on polyelectrolyte multilayer films, integrated the main factors that affect the properties of polyelectrolyte multilayer films, introduced three typical formation mechanism models of polyelectrolyte multilayer films on the substrate membrane surface, the dendritic model, the island model and the in-and-out diffusion model; presented three types of preparation methods, the static deposition method, the dynamic assembly method and the externally driven assembly method, and clarified their respective characteristics; summarized the preparation methods for forming acid-resistant nanofiltration layers through layer-by-layer assembly coating; summarized the examples of the obtained composite nanofiltration membranes used in the treatment of acidic sewage in the textile and chemical industries. At the same time, suggestions were put forward for improving the performance of polyelectrolyte multilayer films in the future.

Keywords: polyelectrolyte multilayers; layer-by-layer; nanofiltration membrane; acid-resistant