

# PSS-PDADMAC 改性 PES 微滤膜 及膜抗污染性能研究

申利国, 陆晓峰\*, 潘玲, 陈利芳, 秦强

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

**摘要:** 通过层层(LBL)自组装技术对聚醚砜(PES)微滤膜进行改性. 以 29.2 g/L NaCl 做为支撑电解质, 在膜表面修饰一层聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC)/聚苯乙烯磺酸钠(PSS)聚电解质膜. 通过电位仪、水接触角分析仪、SEM、AFM、过滤评价装置等方法对膜进行测定分析. 改性后膜的最外层为 PSS, 膜表面负电性增加, 为  $-35.02$  mV, 水接触角值降低, 由未改性膜的  $59.86^\circ$  降低到  $37.99^\circ$ ; 膜的表面形貌表征显示, 改性后的微滤膜, 表面更加平整, 孔径尺寸分布更加均一; 在过滤 0.02 g/L 腐殖酸时, 试验 120 min 后, 未改性膜的通量下降为 39.4%, 而改性后的膜通量下降为 15.5%, 膜的抗污染性提高.

**关键词:** 层层自组装; 聚电解质; 负电性; 膜抗污染性

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2014)06-0096-04

20 世纪 90 年代初, 层层(LBL)自组装技术被用于构筑聚电解质多层膜<sup>[1,2]</sup>, 经过 20 多年的发展, 基于静电作用的 LBL 技术在薄膜的制备和功能性领域成为一种极为重要的方法. 在制备和改性分离膜的研究方面, LBL 自组装技术得到快速发展, 并正在引起越来越多的研究者的兴趣.

其中 Fadhilah 等<sup>[3]</sup>以聚砜(PSF)超滤膜为基膜, 以聚丙烯氯化铵(PAH)和聚丙烯酸(PAA)为正负聚电解质在 PSF 膜表面进行改性. 修饰 120 层 [PAH/PAA] 后, 膜的水接触角由未改性的  $79.81^\circ$  降低为  $34.53^\circ$ , 且膜表面的粗糙度由 28.18 nm 降低到 10.33 nm. 在压力为 4 MPa, 温度为 25  $^\circ\text{C}$ , pH 为 6 的实验条件下, 对 2 g/L 的 NaCl 截留率由未改性的无截留效果提高至 65.5%, 通量为 15 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ). Diagne 等<sup>[4]</sup>在聚醚砜(PES)微孔滤膜(0.1  $\mu\text{m}$ )表面改性修饰了聚电解质/纳米 Ag 混合膜. 为了不使膜通量显著下降, 只修饰了一层混合膜. 改性后的膜负电性大大提高, 由未改性的  $-2.96$  mV 降低至  $-51.8$  mV. 其抗有机污染物和

微生物污染物的性能得到显著改善.

国内许多课题组也开展了基于 LBL 自组装技术的分离膜改性的研究. 王宗文, 高从培等<sup>[5]</sup>以荷负电的聚砜超滤膜为基膜, 采用 LBL 自组装技术, 制备了由 5 层 PDADMAC/PSS 组成的纳滤膜. 改性后的 (PDADMAC/PSS)<sub>5</sub> 膜对 2 g/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留率可达到 93%, 在 1 MPa 下, 通量达 60 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ), 而对 NaCl 的截留率仅为 9%~13%, 通量为 80 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ). 邓慧宇, 徐又一等<sup>[6]</sup>采用动态制备的方式, 通过组装较少层数的聚电解质制备了具有高截留和高通量的多层聚电解质纳滤膜, 在 0.8 MPa 压力下, 通量可达到 83 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ), 对二价阳离子的截留率达 90%.

LBL 自组装技术操作简便, 实验条件易控, 反应条件温和, 环境友好, 节省原料, 易工业化生产, 是一种具有很好前景的膜制备和改性技术<sup>[7]</sup>. 本文采用 LBL 自组装改性膜技术对 PES 微滤膜进行改性, 通过电位测定、SEM、AFM、接触角等方法对改性前后的膜进行测试, 研究了改性前后膜性能的变化.

收稿日期: 2013-12-21; 收稿日期: 2014-01-17

基金项目: 上海市科技攻关项目(08231200300)

第一作者简介: 申利国(1983-), 男, 河北邢台市人, 博士, 从事分离膜制备与改性研究. \* 通讯作者, E-mail: luxiaofeng@sinap.ac.cn

化,探索提高膜抗污染性能途径。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

PES 微滤膜(0.22  $\mu\text{m}$ )购于 Millipore 公司;聚苯乙烯磺酸钠(PSS, Adrich 公司),分子量 70 000,聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAC, Adrich 公司),分子量 100 000~200 000;NaCl 为分析纯,腐殖酸购于 Adrich 公司,实验所用水均由 Millipore 制水机制备,电阻不小于 18.2 M $\Omega$ 。

接触角测试仪器为承德实验设备有限公司的 JCW-360 型分析仪,水接触角值采用动态水接触角法,其过程如下,设定的程序为:在水滴滴到膜表面后,对水滴进行拍照 1 min,观察其接触角的动态变化情况。前 10 s,拍照速度为 10 张/s,后 50 s 拍照速度为 1 张/s,共拍 150 张照片,然后模拟计算每一张照片上水滴的接触角,最后将 150 张照片的接触角值取平均值,得到水接触角数值。文中所取 5 个点,每个点都照此程序进行测试。Zeta 电位由电位分析仪(Beckman Coulter, Inc., USA)测得。扫描电镜(SEM),LEO1530vp SEM (Germany),将膜片用导电胶固定在铜质的载物台上,真空喷金 60 s 后进行测试,测试电压为 25 kV,电流为 10 mA。原子力显微镜(AFM),八型(BRUKER 公司),测试采用 Tapping 模式进行测试。膜过滤性能评价采用自制的杯式超滤膜评价装置,过滤条件为 25  $^{\circ}\text{C}$ ,压力 0.01 MPa。

### 1.2 实验方法

为保持膜通量,采用较低的聚电解质浓度,PSS 溶液浓度为 40 g/L,PDADMAC 溶液浓度为 40 g/L,溶液中 NaCl 浓度均为 29.2 g/L。在制备聚电解质层时,仅对膜表面修饰一个 PDADMAC/PSS 层。首先对 PES 膜进行预处理,将膜片浸入到纯水中 10 min,使得膜完全浸湿以便于吸附聚电解质。然后将膜浸入 PDADMAC 溶液中,保持 3 min 以保证 PES 膜充分静电吸附正电性的 PDADMAC,然后将膜取出浸入纯水中,保持 1 min 以洗去膜中多余的 PDADMAC,再将膜浸入到负电性的 PSS 溶液中,同样保持 3 min 使得膜充分静电吸附 PSS,之后将膜取出,于纯水中浸泡 1 min 洗去多余的 PSS,最后将膜取出室温晾干待用。

### 1.3 膜过滤性能评价

采用杯式超滤膜评价装置,实验条件为 25  $^{\circ}\text{C}$ ,

0.01 MPa。先测定纯水通量。纯水通量 [ $J_w$ , L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )]由方程(1)计算得到:

$$J_w = \frac{Q}{A \times \Delta T} \quad (1)$$

式中, $Q$  为滤过液量,L; $A$  为膜有效面积, $\text{m}^2$ ; $\Delta T$  为测试时间,h。

膜通过过滤 0.02 g/L 的腐殖酸溶液,观察水通量的衰减率( $m\%$ )来考察膜的抗污染性能。衰减率由方程(2)计算得到:

$$m = \frac{J_0 - J_1}{J_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $J_0$  为过滤腐殖酸溶液的初始通量; $J_1$  为过滤腐殖酸溶液 120 min 后的通量。

## 2 结果分析

### 2.1 电位分析

对改性前后膜表面的电位进行了测试,结果见表 1,改性后膜电负性增强。由于改性后膜的最外层为 PSS,含有大量的磺酸根基团( $-\text{SO}_3^-$ ),使改性后的膜表面负电性增强。使得膜和有机污染之间的静电排斥作用增强,有利于膜抗污染性的提高。

表 1 膜改性前后电位值比较

Table 1 Zeta potential values of two membranes

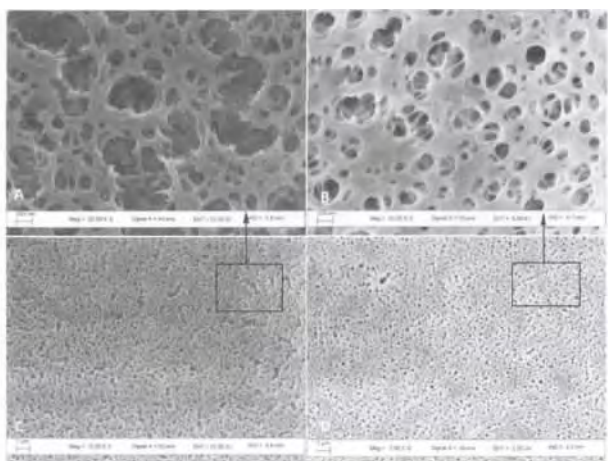
膜类型	电位值/mV
未改性膜	-4.13
改性后膜	-35.02

### 2.2 SEM 分析

在相同测试条件下,拍摄了改性前后 PES 膜的 SEM 照片,结果列于图 1 中。由图 1 中,A、C 为未改性 PES 膜照片,A 取于 C 中某一部位进行放大,结果显示未改性膜表面孔径不均匀情况较为明显,且在膜孔边缘区域呈现尖锐的枝杈结构。图 1 中,B、D 为改性 PES 膜照片,B 取于 D 中某一部位进行放大,对比发现修饰后的膜孔径有所减小,尺寸分布均匀,膜孔边缘为圆滑结构。

### 2.3 AFM 分析

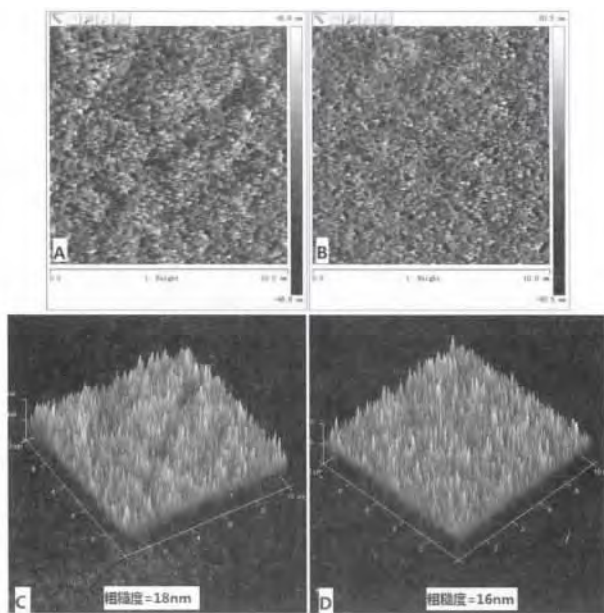
在相同的测试条件下,用 AFM 测试了改性前后 PES 膜表面的变化情况。图 2 为改性前后膜表面的 AFM 图,图 2 中 A、C 为未改性膜表面图,其中 C 为三维显示图,B、D 为改性膜表面图,其中 D 为三维显示图。结果显示未改性膜表面高低起伏较大(如 C 图中椭圆所示),而改性后的膜表面较平整。这是由于在改性的过程中,聚电解质填充了膜表面的部



A, C 为未改性 PES 膜; B, D 为改性后 PES 膜  
(A, B 放大 30k 倍, C, D 放大 5k 倍,  
A, B 取于 C, D 中的某一区域)  
图 1 改性前后膜表面 SEM 图

Fig. 1 SEM images of two membranes

分凹陷, PES 膜的表面均匀的铺上了一层聚电解质, 使得膜表面结构更加平整, 这一结果与 SEM 图一致. 更加平整的膜表面结构有利于减少污染物在膜表面的停留.



A, C 为未改性膜; B, D 为改性后的膜; C, D 为三维模式  
图 2 膜改性前后表面 AFM 图

Fig. 2 AFM images of two membranes

### 2.4 接触角分析

图 3 为改性前后膜的动态水接触角值. 该值由均匀选取 5 个点的动态接触角平均值得到. 未改性膜的水接触角为  $59.86^\circ$ , 改性后膜的水接触角降低

至  $37.99^\circ$ , 亲水性提高. 这是由于改性膜表面存在大量的磺酸根基团 ( $-\text{SO}_3^-$ ), 提高了膜表面的亲水性, 这对膜的抗污染性是有利的.

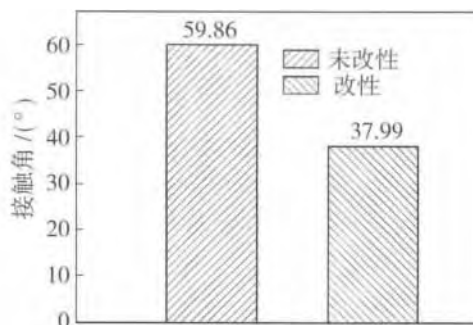


图 3 膜改性前后水接触角比较

Fig. 3 Contact angle values of two membranes

### 2.5 改性前后膜通量及抗污染性比较

在  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.01\text{ MPa}$  压力下, 测试了改性前后膜的通量, 尽管只修饰了一层聚电解质膜, 改性后膜通量还是有所下降 (表 2), 这可能是由于部分膜孔被聚电解质层阻塞以及改性后膜孔减小而导致的.

表 2 膜改性前后过滤性能比较

Table 2 Permeation properties of two membranes

膜类型	膜通量 / ( $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	通量衰减率 / %
未改性膜	3 439	39.4
改性后膜	3 056	15.5

水通量的下降率可以评价多孔膜的抗污染性<sup>[8]</sup>, 在图 4 中, 为膜过滤  $0.02\text{ g/L}$  腐殖酸溶液时水通量下降情况. 随着过滤时间增加, 改性前后的膜通量都出现下降的趋势, 未改性膜的下降速度更快, 在  $80\text{ min}$  时达到稳定, 其水通量下降率为  $39.4\%$ , 而改性后膜在过滤  $120\text{ min}$  后的, 其水通量趋于稳定, 其水通量下降率仅为  $15.5\%$ , 水通量下降率明显改善, 改性膜的抗污染性得到提高. 如图 5 左所

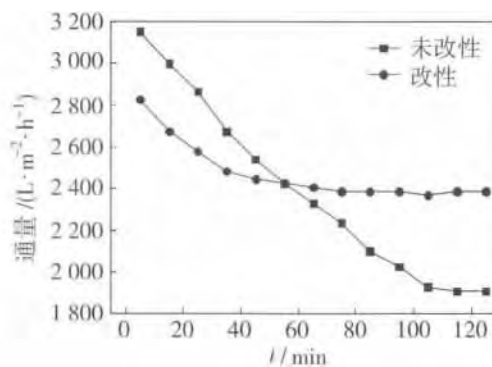


图 4 膜改性前后通量衰减比较

Fig. 4 The antifouling ability of two membranes

示,由于 PES 膜本身的疏水性,当水中的污染物与未改性膜表面接触时,疏水的污染物会很容易吸附在疏水的膜表面,使膜表面污染.而改性后的膜,其亲水性增加,降低了有机污染物在膜表面吸附,且由于膜外层修饰了一层强负电性的聚电解质层,一方面膜表面结构以及孔结构变的平整,不利于有机污染在膜表面的停留,另一方面,膜表面具有很强的负电性,增加了和有机污染之间的排斥力,其协同作用的结果使得膜的抗污染性提高.

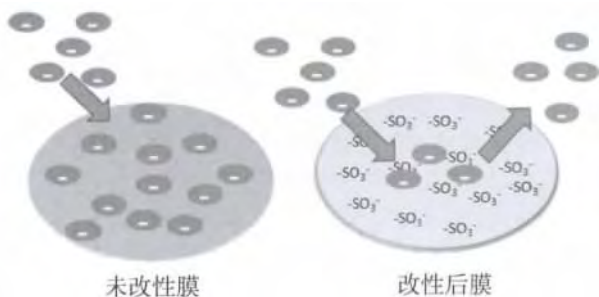


图 5 膜改性前后抗污染示意图

Fig. 5 The schematic of fouling process of two membranes

### 3 总结

通过 LBL 自组装法对 PES 微滤膜进行修饰,聚电解质对膜性能产生了积极影响.改性后的膜表面起伏变小,膜孔尺寸分布更加均匀;由于膜最外层为 PSS,其含有的磺酸根基团( $-\text{SO}_3^-$ ),一方面使得膜表面的亲水性增加,水接触角由未改性膜的  $59.86^\circ$  降低到  $37.99^\circ$ ,另一方面使膜的负电性增加,由未改性膜的  $-4.13 \text{ mV}$  增强为  $-35.02 \text{ mV}$ ;膜和带负电的有机污染物之间的静电排斥作用增强,膜表面亲水性和负电性的协同作用有利于提高膜的抗污染性,在过滤  $0.02 \text{ g/L}$  腐殖酸时,试验  $120 \text{ min}$

后,未改性膜的通量下降为  $39.4\%$ ,而改性后的膜通量下降为  $15.5\%$ ,膜的抗污染性提高.

### 参考文献:

- [1] Decher G, Hong J D, Schmitt J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process; III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces [J]. *Thin Solid Films*, 1992, 210: 831–835.
- [2] Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites [J]. *Science*, 1997, 277: 1232–1237.
- [3] Fadhilah F, Zaidi S M J, Khan Z, *et al.* Development of polyelectrolyte multilayer thin film composite membrane for water desalination application [J]. *Desalination*, 2013, 318: 19–24.
- [4] Diagne F, Malaisamy R, Boddie V, *et al.* Polyelectrolyte and silver nanoparticle modification of microfiltration membranes to mitigate organic and bacterial fouling [J]. *Environ Sci & Technol*, 2012, 46: 4025–4033.
- [5] 王宗文,苏保卫,高学理,等. 层层自组装 PDADMAC/PSS 纳滤膜的制备 [J]. *膜科学与技术*, 2012, 32(1): 27–32.
- [6] Deng Huiyu, Xu Youyi, Zhu Baoku, *et al.* Polyelectrolyte membranes prepared by dynamic self-assembly of poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt (PSS/MA) for nanofiltration (I) [J]. *J Membr Sci*, 2008, 323: 125–133.
- [7] 徐又一,徐志康. 高分子膜材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [8] Liao C J, Zhao J Q, Yu P, *et al.* Synthesis and characterization of SBA-15/poly (vinylidene fluoride) (PVDF) hybrid membrane [J]. *Desalination*, 2010, 260: 147–152.

(下转第 111 页)

(上接第 95 页)

coupling technology,  $\text{TiO}_2$ -doped PVDF membrane was prepared by the nonsolvent induced phase method, and the effect of process conditions (such as UV light intensity, membrane filtration flow rate, solution concentration) on membrane performance were studied by self-made testing device, ultraviolet-visible spectrophotometer and scanning electron microscope (SEM), and the optimal process condition was obtained. Results indicated that the foulants' rejection and photocatalytic degradation could be got simultaneously by the coupling technology. And the optimal removal of humic acid could be attained when the UV light intensity was  $1.0 \text{ mW/cm}^2$ , flow rate was  $300 \text{ mL/min}$ , and solution concentration was  $2 \text{ mg/L}$ .

**Key words:** ultrafiltration; photocatalysis; PVDF; humic acid

- [17] Kwon D Y, Vigneswaran S, Fane A G, *et al.* Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration[J]. *Sep and Purif Technol*, 2000, 19(3): 169-181.
- [18] 张 伟. 适用微污染源水的农村饮水浸没式超滤组合工艺研究[D]. 北京:清华大学, 2011:45-46.
- [19] 吕晓龙. 连续微滤技术研究[J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(4):19-24.

## Optimization of the process parameters for submerged ultrafiltration membrane modules

ZHU Yuanyuan<sup>1</sup>, SHEN Juli<sup>2</sup>, LÜ Xiaolong<sup>1</sup>,  
ZUO Ying<sup>1</sup>, YAN Tingting<sup>2</sup>, XU Tong<sup>2</sup>

- (1. Institute of Biological and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;  
2. Hangzhou Water Treatment Technology Development Center, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** The factors of aeration rate, on/off ratio, backflushing flow and membrane flux had important roles on the fouling of submerged ultrafiltration membrane. Orthogonal experiment was used to find out the remarkable influence function among these factors, the results of the variance analysis showed that the factors of aeration rate and on/off ratio had a significant influence on membrane fouling, and the factor of backflushing flow had a slight influence, while the factor of membrane flux had no influence on the membrane fouling. The obtained optimal parameters were; aeration rate 4 Nm<sup>3</sup>/h; on/off ratio 16 min/2 min; backflushing flow which is 80% of water yield and membrane flux 55 LMH. The module can run steadily in the optimum condition for 3~4 days before chemical cleaning.

**Key words:** submerged ultrafiltration membrane module; orthogonal test; process parameters

(上接第 99 页)

## Modification of PES membranes by PSS-PDADMAC and research of antifouling

SHEN Liguó, LU Xiaofeng<sup>\*</sup>, PAN Ling, CHEN Lifang, QIN Qiang

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Polyether sulfone (PES) microfiltration membranes were modified by layer-by-layer self-assembly technology. 29.2 g/L NaCl was used as the supporting electrolyte. A polyelectrolyte layer of poly(dimethyl diallyl ammonium chloride) (PDADMAC)/poly(sodium-p-styrenesulfonate) (PSS) was coated on the surface of PES membranes. Zeta potential analysis, water contact angle analysis, SEM, AFM and the ultrafiltration cup system were used to evaluate the membranes. There are a lot of  $-\text{SO}_3^-$  in the molecules of PSS, which are modified at the outside surface of PES membrane. The modified membranes are more negatively charged, which is  $-35.02$  mV. The water contact angles decreased from  $59.86^\circ$  for unmodified membranes to  $37.99^\circ$  for the modified membranes. As for the surface morphology, the surface of modified membrane is smoother and the pore size is more uniform than the unmodified membrane. In 120 min filtration of 0.02 g/L humic acid, the flux decrease rates for the unmodified and modified membranes are 39.4% and 15.5%, respectively. The antifouling ability of modified membrane is enhanced.

**Key words:** layer-by-layer; polyelectrolyte; negatively charged; antifouling