

PPy/SMANa/PES 导电复合膜的 制备及其抗污性能

李坤天¹, 谭妍妍¹, 薛禹¹, 武晓^{1,2,3},
张道海^{1*}, 秦舒浩^{1,2,3}

(1. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院 国家复合改性高分子材料工程研究中心, 贵州 贵阳 550014; 3. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 为改善聚醚砜 (PES) 膜的抗污性能, 以苯乙烯-马来酸酐钠共聚物 (SMANa) 为添加剂, 采用非溶剂诱导相分离法制备了 SMANa/PES 膜 (简称 SP 膜)。然后采用气相聚合法, 以 FeCl_3 作为氧化剂, 在 SP 膜上沉积导电聚吡咯 (PPy) 层, 制备了 PPy/SMANa/PES 导电复合膜 (简称 PSP 膜)。采用 FTIR、SEM 和接触角测试仪表征 SP 膜、PSP 膜的结构和形貌, 采用超滤错流过滤法对两种膜的水通量和抗污性能进行了测试。考察了不同 FeCl_3 浓度、反应时间和反应温度对制备的 PSP 膜性能的影响。结果表明, 当 FeCl_3 浓度 0.8 mol/L、反应温度 30 °C、反应时间 5 min 时, 制备的 PSP 膜表现出最佳的抗污性能, 在 0.1 MPa 的过滤压力下, 其纯水通量高达 409.6 L/(m²·h), 为 SP 膜的 83.8%, 超声冲洗后的通量恢复率达到 86.6%, 比 SP 膜提高 16.6%。

关键词: 聚醚砜; 聚吡咯; 超滤膜; 导电性; 抗污性能; 水处理技术

中图分类号: TQ324.9 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 06-1362-10

Preparation and antifouling performance of PPy/SMANa/PES conductive composite membranes

LI Kuntian¹, TAN Yanyan¹, XUE Yu¹, WU Xiao^{1,2,3}, ZHANG Daohai^{1*}, QIN Shuhao^{1,2,3}

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, National Engineering Research Center for Composite Modified Polymer Materials, Guiyang 550014, Guizhou, China; 3. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: In order to improve the antifouling performance of polyethersulfone (PES) membrane, styrene maleic anhydride copolymer (SMANa)/PES membrane (SP membrane) were prepared by non-solvent induced phase separation method using SMANa as additives. Then, polypyrrole (PPy)/SMANa/PES conductive composite membrane (PSP membrane) was synthesized by deposition of PPy conductive layer on SP membrane via gas polymerization method with FeCl_3 as oxidant. The structure and morphology of both SP and PSP membranes were characterized by FTIR, SEM and contact angle tester. The water flux and antifouling performance of two membranes were analyzed by ultrafiltration cross-flow filtration method, while the effects of FeCl_3 concentration, reaction time and reaction temperature on the properties of PSP membranes were further investigated. The results showed that under the conditions of FeCl_3 0.8 mol/L, temperature 30 °C, and polymerization time 5 min, the obtained PSP membrane showed the best anti-fouling performance with a water flux of 409.6 L/(m²·h) at 0.1 MPa, 83.8% that of SP membrane. After

收稿日期: 2023-06-28; 定用日期: 2023-09-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230521

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52163001); 贵州省省级科技计划项目 (黔科合平台人才-CXTD[2021]005, 黔科合平台人才-GCC[2022]010-1, 黔科合支撑[2022]一般 211); 贵州省高等学校特色重点实验室 (黔教合 KY 字[2021]313); 贵阳市专家工作站 (ZJGZZ2021-07); 贵州民族大学科研平台资助项目 (GZMUGCZX[2021]01); 贵阳市观山湖区科技计划项目 (观科合同[2022]2号)
作者简介: 李坤天 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 1473016250@qq.com. 联系人: 张道海 (1981—), 男, 研究员, E-mail: zhangdaohai6235@163.com.

ultrasonic irrigation, the flux recovery ratio reached up to 86.6%, improved by 16.6% compared with that of SP membrane.

Key words: PES; PPy; ultrafiltration membrane; electrical conductivity; antifouling performance; water treatment technology

近几十年来,膜制备技术因设备占地面积小、自动化程度高等优点,在各个领域得到了广泛的应用^[1]。聚醚砜(PES)因具有良好的热稳定性、耐化学性、优异的加工性能以及易于控制膜的孔隙率和形貌,被广泛用于制备超滤和微滤膜^[2]。但PES的疏水性会导致严重的膜污染,从而导致渗透通量下降、膜寿命缩短,限制了其在水处理方面的应用^[3]。使用化学清洗可以有效去除污染,但易增加能量消耗,并缩短膜的寿命^[4]。导电膜的出现为缓解膜污染提供了一种新的途径。以导电膜为阴极,通过调节外加电场的强弱排斥带负电的污染物颗粒,在电场和导电膜的静电斥力作用下,膜具有良好的抗污性能^[5-7]。因此,制备具有高渗透性和截留性的PES导电膜,提高其抗污性能,在污水处理应用中具有重要意义^[8]。

将导电聚合物覆盖在膜表面已成为制备导电膜的重要方法^[9-11]。其中,聚吡咯(PPy)因具有紧密的分子结构和弱碱性阴离子交换基团、容易聚合、稳定性好且电导率较高^[12]而极具应用价值。PPy的制备方法主要有电化学法^[13]和化学氧化合成法。化学氧化合成法相比电化学法操作简单、成本低,并且通过掺杂十二烷基硫酸盐、氯化物^[14]、硫酸盐等化合物可以使PPy具有良好的稳定性^[15]。例如:GUO等^[7]采用吡咯(Py)与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)在碳纳米管(CNT)/PES衬底上用化学氧化合成法制备了PPy-CNT/PES复合膜,将其作为阴极,通量恢复率由原始PES膜的68.18%提高到76.38%;LIU等^[16]用Py与SDBS在聚偏氟乙烯(PVDF)膜上原位聚合形成PPy层,制备了PPy/SDBS改性膜,通过对PPy/SDBS改性膜施加0.2 V/cm的低电场,以极低的成本大大减少了污染。化学氧化合成法中有气相聚合法和液相聚合法。上述的液相聚合法使膜的通量大大降低,为了改善这一现象,SUN等^[17]对比了气相聚合法和液相聚合法,得出了气相聚合法更适用于导电分离膜的结论。LIU等^[18]使用气相聚合法,用FeCl₃和Py制备了PPy修饰的PVDF膜,该膜具有较高的导电性和渗透性,其水通量为纯PVDF膜的97.76%。

除了在PES膜表面制备导电涂层,共混两性性共聚物可以改善膜的亲水性,提高渗透率和选择性,同时使膜的抗污性能也得到提高^[19-20]。KANG等^[21]

将苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)在碱性条件下开环制备了苯乙烯-马来酸酐钠共聚物(SMANa),与PVDF共混,SMA转化为SMANa后增强了与PVDF的相容性,在相转化时,SMANa在膜表面和孔壁上分离和富集,形成均匀的多孔结构,大大提高了膜的渗透性和抗污性能。

本研究拟采用非溶剂诱导相分离法^[22],将SMANa与PES共混制备SMANa/PES膜,使用FeCl₃作为氧化剂和掺杂剂以增强PPy的稳定性和导电性,用气相聚合法在SMANa/PES膜上原位聚合PPy层,制备了PPy/SMANa/PES导电膜。SMANa上羰基碳的正电荷同PPy氨基上的未共用电子对具有一定的结合力,因此,PPy可能会附着在SMANa/PES膜上。研究不同FeCl₃浓度、反应时间和温度制备的PPy层对膜性能的影响。采用FTIR、接触角和SEM等研究PPy/SMANa/PES膜的性质和形貌。以牛血清蛋白(BSA)为去除对象,采用膜通量、孔隙率、截留率、膜通量恢复率、总污染率、可逆污染率和不可逆污染率等参数对PPy/SMANa/PES膜性能进行评价,比较有无外加电场时PPy/SMANa/PES膜的抗污能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PES(E6020,工业品)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯),德国BASF公司;Py、FeCl₃,化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVPK30)、NaOH(分析纯)、BSA(生化试剂),国药集团化学试剂有限公司;无纺布,上海天略纺织新材料有限公司;SMA(SMA-725),工业品,嘉兴华雯化工有限公司;实验用水为去离子水,自制。

UV-721紫外-可见分光光度计(UV-Vis),上海菁华科技仪器有限公司;Nicolet-6700衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司;DDS-608电导率仪,成都世纪方舟科技有限公司;DSA25S接触角测试仪,德国KRUSS公司;Quanta FEG250扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;HGM3125H台式刮膜机,苏州圣恩自动化科技有限公司;FPS-605D可调直流稳压电源,广州飞马电器有限公司。

1.2 SMANa 的制备

将 10 g 的 SMA 粉末在 100 mL 质量浓度 100 g/L 的 NaOH 水溶液中超声分散 30 min, 然后在 30 °C 下用磁力搅拌器搅拌 4 h, 真空抽滤, 将滤出物洗涤至 pH 为 7, 室温晾干 12 h 后, 放入 50 °C 烘箱中干燥 24 h, 得到 SMANa 白色粉末^[21], 产率为 93.7%。

1.3 SMANa/PES 膜的制备

采用非溶剂诱导相分离法^[7]制备 SMANa/PES 膜, PES、PVPK30 使用前在 60 °C 烘箱干燥 12 h。

具体步骤为: 在三口烧瓶中, 将 16 g PES、2 g SMANa 和 4 g PVPK30 分散在 78 g DMAc 中, 在 70 °C 下连续搅拌 6 h 得到铸膜液, 然后将烧瓶在 70 °C 下油浴锅中静置 12 h 使铸膜液脱泡。用 400 μm 的刮刀将脱泡后铸膜液刮涂在粘有无纺布的玻璃板上, 并快速浸入到 30 °C 的去离子水凝固浴中 24 h, 得到 SMANa/PES 膜(简称 SP 膜), 取出 SP 膜浸泡在去离子水中保存。

1.4 PPy/SMANa/PES 膜的制备

采用气相聚合^[17]在 SP 膜上形成 PPy 导电

层。Py 聚合反应^[18]和制备过程示意图如图 1 所示。

将保存在去离子水中的膜(8 cm×8 cm)取出后, 用滤纸拭干表面水分后, 完全浸泡在 50 mL 浓度为 0.8 mol/L 的 FeCl₃ 溶液中 30 s, 然后取出并用滤纸擦干膜表面, 将 FeCl₃ 染色的膜暴露于 30 °C (反应温度) Py 蒸汽中 5 min (反应时间), 进行气相聚合反应。待 PPy 沉积在膜表面后(膜变黑), 将膜浸入纯水中, 其间更换水, 直到水变为无色, 去除多余的 FeCl₃ 和 Py 单体, 得到 PPy/SMANa/PES 膜(简称 PSP 膜)。

实验过程中, 首先在反应温度为 60 °C、反应时间为 10 min 的条件下, 改变 FeCl₃ 浓度(0.5、0.8、1.0、1.2 和 1.5 mol/L)制备 PSP 膜, 并测试其性能。水通量性能测试结果显示, 当 FeCl₃ 浓度为 0.5 mol/L 时, 所制备的 PSP 膜随着测试时间的加长, 水通量衰减严重, 因此, 在后续以反应温度(30、40、50 和 60 °C)和时间(5、8、10、12、15、18 和 20 min)作为变量时, 使用 FeCl₃ 浓度为 0.8 mol/L。

各编号 PSP 膜的反应条件见表 1。

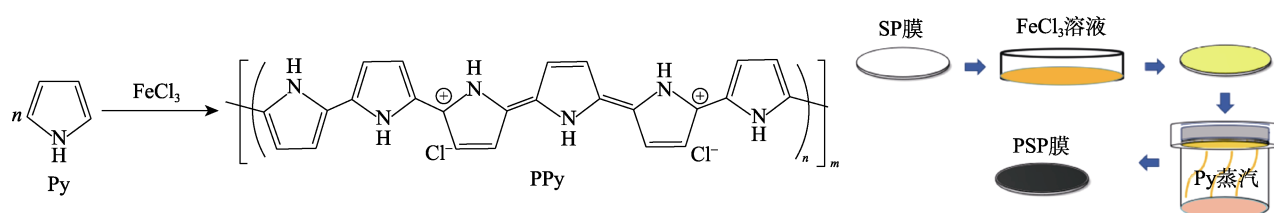


图 1 PSP 膜的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of PSP membrane

表 1 PSP 膜的聚合反应条件

Table 1 Polymerization conditions of PSP membranes

PSP 膜编号	反应温度/°C	反应时间/min	FeCl ₃ 浓度/(mol/L)
1#	30	5	0.8
2#	30	8	0.8
3#	30	10	0.8
4#	30	12	0.8
5#	30	15	0.8
6#	30	18	0.8
7#	30	20	0.8
8#	40	5	0.8
9#	50	5	0.8
10#	60	5	0.8
11#	60	10	0.5
12#	60	10	0.8
13#	60	10	1.0
14#	60	10	1.2
15#	60	10	1.5

1.5 膜的表面表征

FTIR 测试: 采用 ATR 模式测定 SP 膜和 PSP 膜的表面官能团, 样品测试前, 在 50 °C 下干燥 6 h。SEM 测试: 采用 SEM 对 SP 膜和 PSP 膜的表面和断面结构进行观察, 观察断面前需要先在液氮内脆断, 测试前对样品进行喷金处理。电导率测试: 采用四点探针法测试 PSP 膜表面电阻率, 样品测试前在 50 °C 下干燥 6 h, 用游标卡尺量取样品厚度并录入仪器, 使用一字型四探针, 探针间距为 2.35 mm, 每个样品表面随机取 5 个位点进行测试并取算数平均值。接触角测试: 采用接触角测试仪对 SP 膜和 PSP 膜的水接触角进行测试, 每个样品随机取 5 个不同的位置进行测试, 最后取算数平均值。

1.6 PSP 膜的性能测试

1.6.1 PSP 的总孔隙率

将制备好的 SP 膜和 PSP 膜裁剪成 2 cm×2 cm 的方形样品, 并浸入去离子水中 24 h, 取出擦干表面, 称其质量, 并用游标卡尺测量膜的厚度, 然后将膜在 60 °C 烘箱中干燥至恒重, 再次称取其质量。总孔隙率由重量法确定^[19], 按照式(1)进行计算:

$$\varepsilon / \% = \left(\frac{m_1 - m_2}{\rho A l} \right) \times 100 \quad (1)$$

式中: ε 为总孔隙率, %; m_1 为湿膜质量, g; m_2 为膜烘干后的质量, g; A 为膜表面积, cm^2 ; l 为膜厚度, cm; ρ 为水的密度, 0.998 g/cm^3 。

1.6.2 PSP 膜的渗透性能

采用自制过滤系统对膜的纯水通量和 BSA 截留率进行测试,如图 2 所示,有效膜面积为 19.6 cm^2 ,

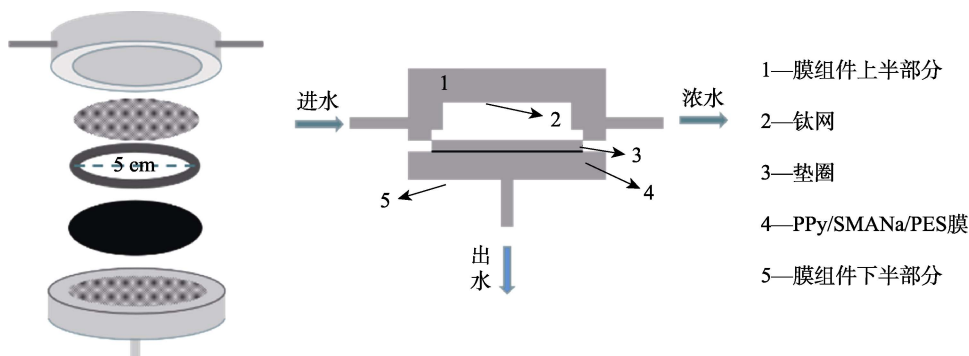


图 2 膜组件构造示意图

Fig. 2 Membrane assembly structure diagram

纯水通量测试结束后,将去离子水换成自配质量浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液,测试膜的分离和抗污染性能。PSP 膜作阴极,钛网作阳极,直流电源加 1 mA 电流,钛网置于膜上方,距离膜表面 1.5 cm 。工作压力为 0.1 MPa ,测试膜对 BSA 溶液的过滤通量 (J_{w2})。采用紫外-可见分光光度计在波长为 280 nm 下,分别对原液和透过液中 BSA 的吸光度进行测试,得到 BSA 溶液标准曲线 (图 3)。

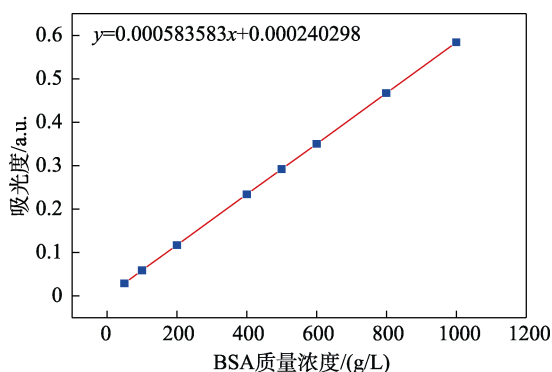


图 3 BSA 水溶液的标准曲线

Fig. 3 Standard curve of BSA aqueous solution

BSA 截留率 (R) 通过公式 (3) 进行计算。

$$R / \% = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1} \times 100 \quad (3)$$

式中: R 为截留率, %; ρ_1 为原液中 BSA 的质量浓度, mg/L ; ρ_2 为透过液中 BSA 的质量浓度, mg/L 。

BSA 截留率测试完毕后,用去离子水对膜超声

测试时先在 0.15 MPa 下预压 0.5 h ,然后在 0.1 MPa 的工作压力下对膜进行纯水通量测试。纯水通量按照公式 (2) 进行计算。

$$J_w = \frac{V}{A \Delta t} \quad (2)$$

式中: J_w 代表纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 代表透过液的体积, L; A 代表膜有效面积, 0.00196 m^2 ; Δt 代表渗透时间, h。

30 min,然后再用去离子水测试膜的纯水通量 (J_{w1})。

1.6.3 PSP 膜的抗污染性能

膜的抗污染性能通过膜过滤 BSA 溶液后的通量恢复率 (FRR, %)、总的通量衰减比 (R_t , %)、可逆通量衰减比 (R_r , %) 及不可逆通量衰减比 (R_{ir} , %) 进行测定,通过公式 (4) ~ (7) 进行计算。

$$\text{FRR} / \% = \frac{J_{w1}}{J_w} \times 100 \quad (4)$$

$$R_t / \% = \left(\frac{J_w - J_{w2}}{J_w} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$R_r / \% = \left(\frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_w} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$R_{ir} / \% = \left(\frac{J_w - J_{w1}}{J_w} \right) \times 100 \quad (7)$$

式中: J_w 为式 (2) 中计算出的纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_{w1} 为过滤 BSA 溶液后超声清理 0.5 h 后的水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_{w2} 为过滤 BSA 溶液时的水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观结构和表面特性

2.1.1 FTIR 分析

图 4 为不同反应条件制备的 PSP 膜的 FTIR 谱图。从图 4 可以看出,经过不同反应条件下的聚合后,PPy 改性膜的特征峰变化相似。SP 膜在 1670 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 PVPK30 中的 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动,这是由于成膜和清洗过程中 PVPK30 在膜表面

残留所致^[23],且随反应程度的加深,峰强度变弱,这是由 PPy 层对 SP 膜的覆盖导致的。1570 cm⁻¹ 处的吸收峰可归属于吡咯环的拉伸振动,1039 cm⁻¹ 处吸收峰是 C—H 键和 N—H 键的面内变形振动,1290 cm⁻¹ 处吸收峰是由 C—N 键的伸缩振动引起的^[24-25]。

经过 PPy 改性后, PSP 膜成功引入了 1290 cm⁻¹ 处的 C—N 吸收峰和 1039 cm⁻¹ 处的 N—H 吸收峰,证实了 PPy 成功结合到 SP 膜上,但特征峰的强度不完全相同。

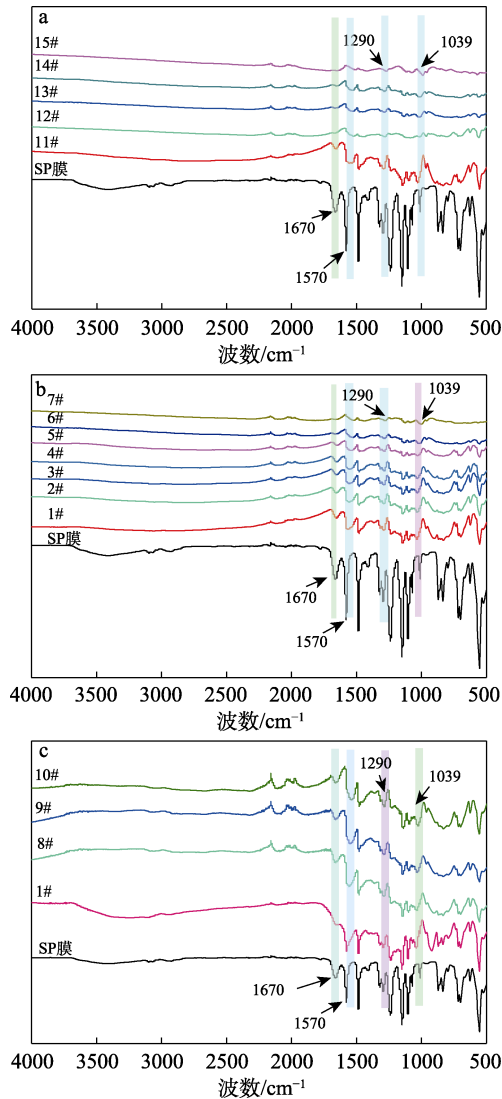


图 4 SP 膜和 PSP 膜的 FTIR 谱图

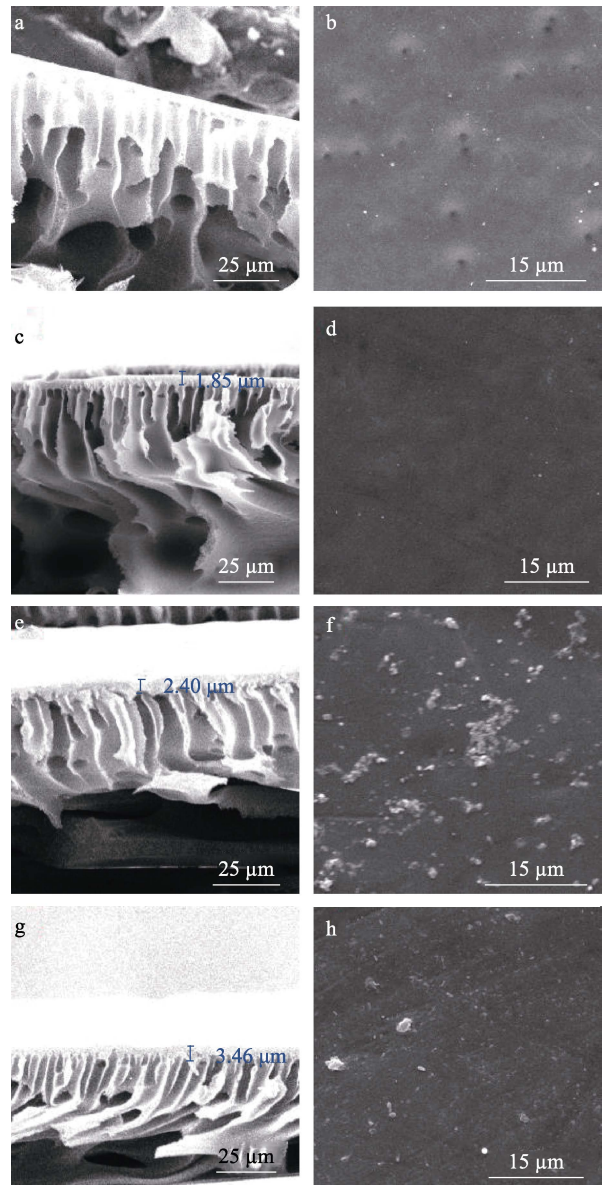
Fig. 4 FTIR spectra of SP membrane and PSP membranes

2.1.2 SEM 分析

因 FeCl₃ 浓度变化对 PSP 膜的影响最大,选定反应温度 60 °C、反应时间 10 min 的条件,考察不同 FeCl₃ 浓度对 PSP 膜表面和断面的影响,结果见图 5。

从图 5 可以看出,膜的断面结构中均有从表面延伸的指状孔,以及指状孔下面的较大空腔,这种不对称结构可能是由于铸膜液在浸入凝固浴时的聚

合物浓度梯度所致^[26]。



a、b—SP 膜; c、d—0.5 mol/L; e、f—1.0 mol/L; g、h—1.5 mol/L
图 5 SP 膜和不同 FeCl₃ 浓度制备的 PSP 膜的截面(a、c、e、g)和表面(b、d、f、h) SEM 图

Fig. 5 Cross section (a, c, e, g) and surface (b, d, f, h) SEM images of SP membrane and PSP membranes prepared with different FeCl₃ concentrations

从图 5a、b 可见,SP 膜具有指状孔的断面结构和均匀的大孔结构表面,这些指状孔隙可以降低膜阻力,从而增加膜的渗透性。经过 PPy 层覆盖后,在 PSP 膜表面形成光滑致密的涂层(图 5d),并通过表面孔隙在一定程度上穿透皮肤层(图 5c),导致膜的阻力增大,渗透性降低^[27]。当 FeCl₃ 浓度增大到 1.0 mol/L 时,PSP 膜表面聚合而成的 PPy 不再光滑(图 5f),这可能是由 PPy 在膜表面颗粒的形成和积聚^[28]所致。从图 5e 可以看出,膜表面涂层明显变厚,对膜孔堵塞更严重,说明 FeCl₃ 浓度的增

加使得 PPy 的聚合程度加深。当 FeCl_3 浓度增加到 1.5 mol/L 时, 膜表面的颗粒减少 (图 5h)。观察到的所有断面选择性层与 PPy 层之间都没有明显的界面区域, 这意味着 PPy 和 SP 膜之间具有良好的相容性。

2.1.3 导电性分析

在反应温度为 60 °C、反应时间为 10 min 的条件下, 考察不同浓度 FeCl_3 下制备 PSP 膜的表面电阻率, 结果见图 6。

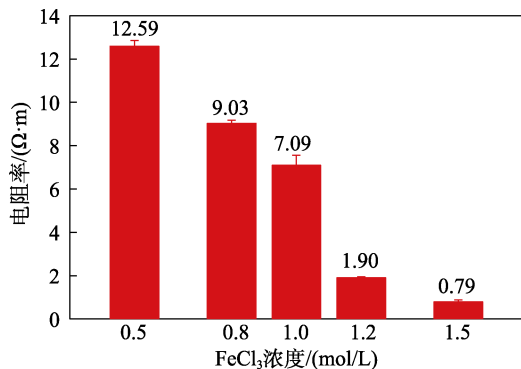


图 6 不同浓度 FeCl_3 制备的 PSP 膜的电阻率

Fig. 6 Electrical resistivity of PSP membranes prepared with different FeCl_3 concentrations

SP 膜本身是不导电的, 因此具有极高的电阻率, 为 $9.96392 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}^{[29]}$ 。而从图 6 可以看出, 经过 PPy 改性后膜产生了导电性, 证明 Py 在 PSP 膜的表面聚合成功, 且随着 FeCl_3 浓度的增加, PSP 膜的电阻率降低, 说明 PPy 聚合程度加深。改性后 PSP 膜的电阻率最低降至 $(0.79 \pm 0.08) \Omega \cdot \text{m}$ 。

2.1.4 亲水性分析

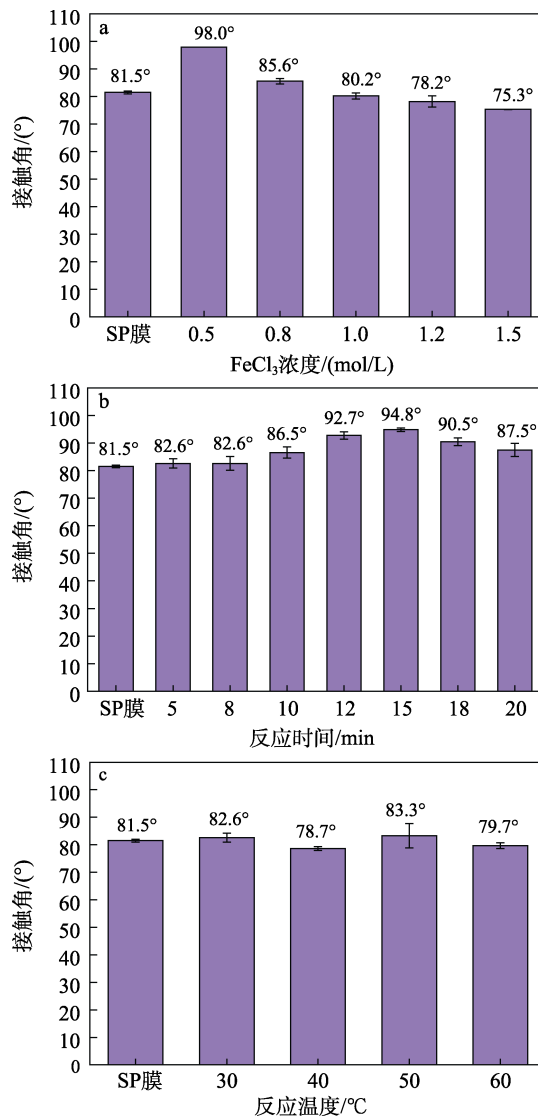
通过测定 SP 膜与 PSP 膜的水接触角, 可以考察 PPy 涂层对膜亲水性的影响, 通常接触角越小亲水性越好, 对不溶于水的油性物质抗污染能力越好。

图 7 为 SP 膜和不同条件下制备的 PSP 膜的接触角测定结果。

从图 7 可以看出, SP 膜的水接触角 $< 90^\circ$, 为亲水表面, 说明大量的 SMA 能够以 SMANa 的形式分布到膜表面并与水分子结合形成 SMA-COOH 结构^[30], 从而提高了膜的亲水性。

由图 7a 可见, 在反应温度 60 °C、反应时间 10 min 的条件下, 随 FeCl_3 浓度的增加, PSP 膜的水接触角先增加后减小。当反应温度为 60 °C、 FeCl_3 浓度为 0.5 mol/L 时, 接触角为 98.0° , 这是因为, PPy 本身就为疏水聚合物^[31], 疏水表面意味着更容易被有机物污染。此后, 随着 FeCl_3 浓度的继续增加, 接触角降低, 当 FeCl_3 浓度为 1.5 mol/L 时, 接触角降低至 75.3° , 比 SP 膜降低 6.2° , 为亲水表面。接触角

的减小可能是由于图 5f 中观察到 PPy 颗粒的聚集, 粗糙的膜表面为膜提供了亲水性^[28]。



a—60 °C, 10 min; b—0.8 mol/L FeCl_3 , 30 °C; c—0.8 mol/L FeCl_3 , 5 min

图 7 SP 膜和 PSP 膜的接触角

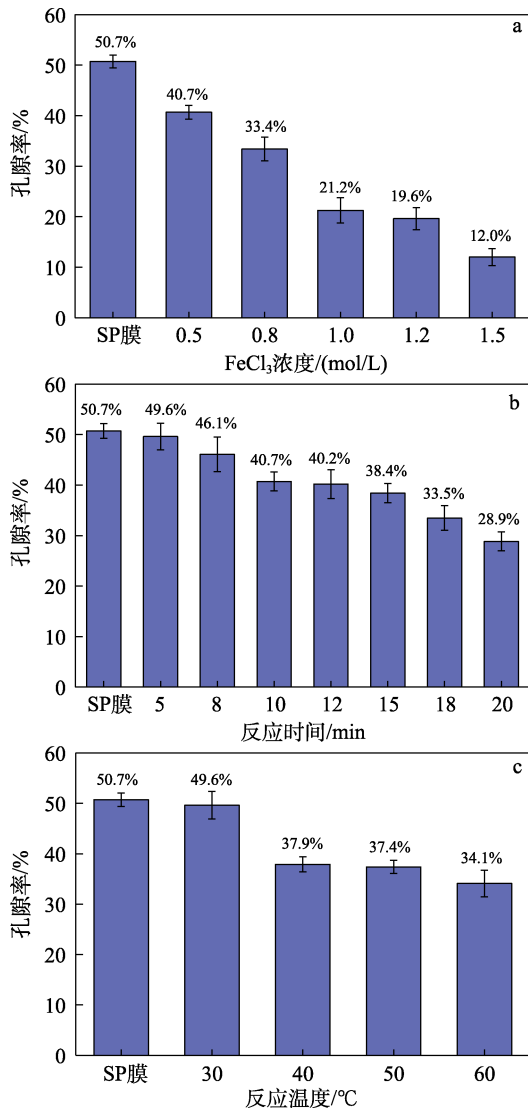
Fig. 7 Contact angle of SP membrane and PSP membranes

反应时间同样对膜的亲水性有着较大影响 (图 7b), 在 FeCl_3 浓度为 0.8 mol/L、反应温度 30 °C 的条件下, 反应时间较短时, 接触角的变化不明显, 而当反应时间超过 8 min 后, 接触角开始增大, 并在反应时间 15 min 时达到最大 (94.8°), 随后接触角随反应时间增加而降低, 反应时间对接触角的影响表现出和浓度一致的趋势。

由图 7c 可以看出, 在 FeCl_3 浓度为 0.8 mol/L、反应时间 5 min 的条件下, 反应温度对接触角的影响不明显, 接触角均 $< 90^\circ$, 膜为亲水性。

2.1.5 孔隙率分析

图 8 为不同条件下制备的 PSP 膜的孔隙率。



a—60 °C, 10 min; b—0.8 mol/L FeCl₃, 30 °C; c—0.8 mol/L FeCl₃, 5 min

图 8 SP 膜和 PSP 膜的孔隙率

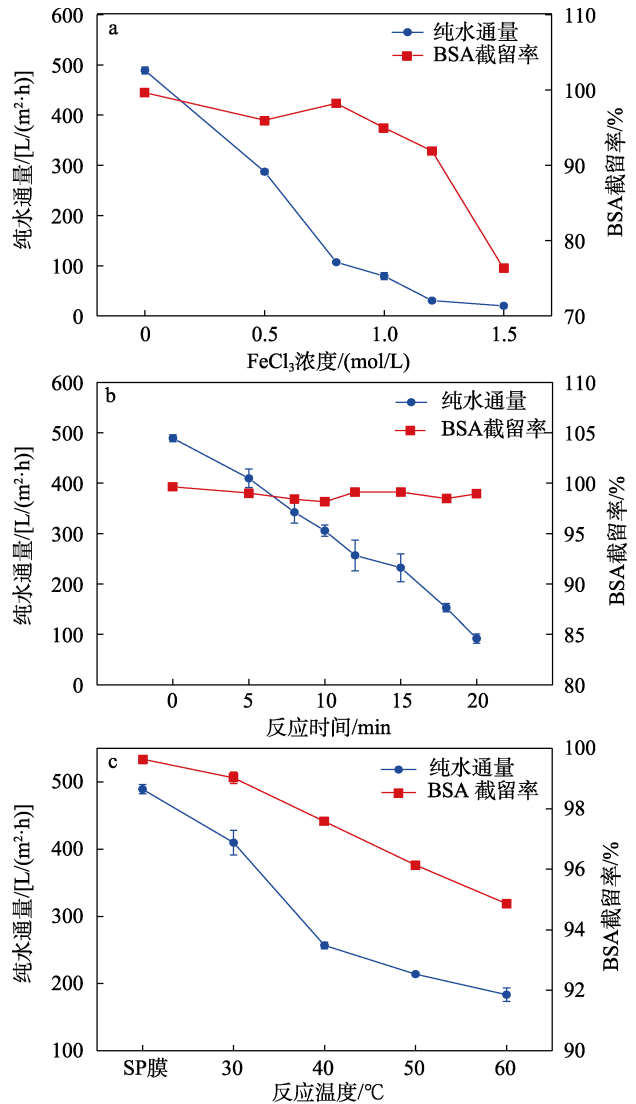
Fig. 8 Porosity of SP membrane and PSP membranes

从图 8 可见,随着 FeCl₃ 浓度(图 8a)、反应时间(图 8b)和反应温度(图 8c)的增加, PSP 膜的孔隙率均逐渐下降,其中又以 FeCl₃ 浓度的增加带来的趋势变化最为显著(图 8a),这是因为, PPy 层的覆盖降低了 SP 膜的孔隙率。选取 FeCl₃ 浓度为 0.8 mol/L, 分别以反应时间和温度为变量时,可以看出反应温度为 30 °C、反应时间为 5 min 时, PPy 层的覆盖对 SP 膜的孔隙率影响最小,比 SP 膜仅下降 1.1%。

2.2 膜纯水通量和 BSA 截留性能分析

图 9 为 SP 膜和 PSP 膜的 BSA 截留率和纯水通量。可以看出, SP 膜的纯水通量最高,为 489.0 L/(m²·h),这是由于其更大的通道和多孔的内部结构。由于 PPy 堵塞了孔隙^[32], PSP 膜的纯水通量值均有所降低,且整体与 PPy 的反应程度呈负相关。当 FeCl₃ 浓度为 0.8 mol/L、反应温度为 30 °C、反

应时间为 5 min 时, PSP 膜纯水通量为 409.6 L/(m²·h),是 SP 膜的 83.8%, BSA 截留率为 99.0%,这是因为,该条件下 PPy 在 SP 膜上形成的导电层较薄,对膜孔堵塞最少。



a—60 °C, 10 min; b—0.8 mol/L FeCl₃, 30 °C; c—0.8 mol/L FeCl₃, 5 min

图 9 SP 膜和 PSP 膜的纯水通量和 BSA 截留率

Fig. 9 Membrane flux and rejection rate of SP membrane and PSP membranes

由图 9a 可以看出, FeCl₃ 浓度的增加, 纯水通量和 BSA 截留率同时下降, 这是因为, FeCl₃ 浓度的升高促进了 Py 聚合, 形成了较厚的导电层, 堵塞膜孔导致纯水通量下降, 同时影响到对 BSA 的截留率。由图 9b 可见, 反应时间的增加使得膜纯水通量降低, 而 BSA 截留率变化不大。而反应温度的升高也使得纯水通量和 BSA 截留率同时下降(图 9c), 这可能是反应温度的升高使得 Py 分子运动加快, 促进反应正向进行, 起到了和反应时间增加类似的效

果, 过高的温度也可能使得 Py 单体对膜层渗透更深, 堵塞更为严重。

2.3 膜的抗污染性能分析

选取反应温度 30 °C、反应时间 5 min、FeCl₃ 浓度为 0.8 mol/L 条件下制备的 PSP 膜, 进行 180 min 的过滤实验, 图 10 为 PSP 膜在有无外加电场条件下对纯水通量及抗污染能力的影响。

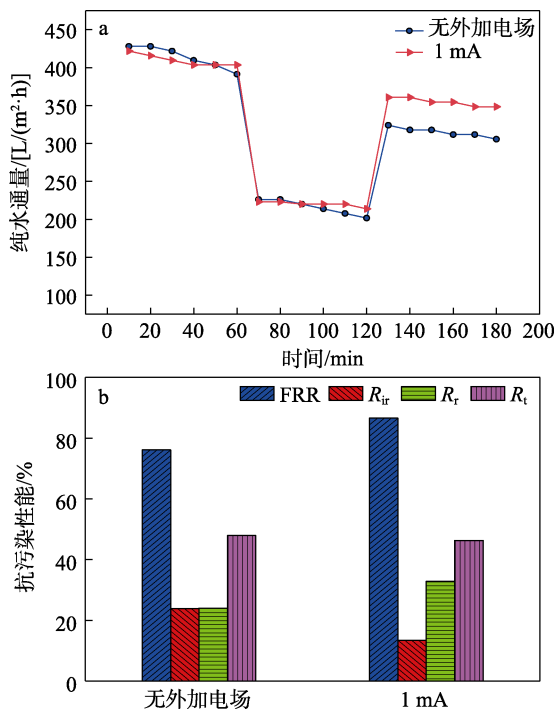


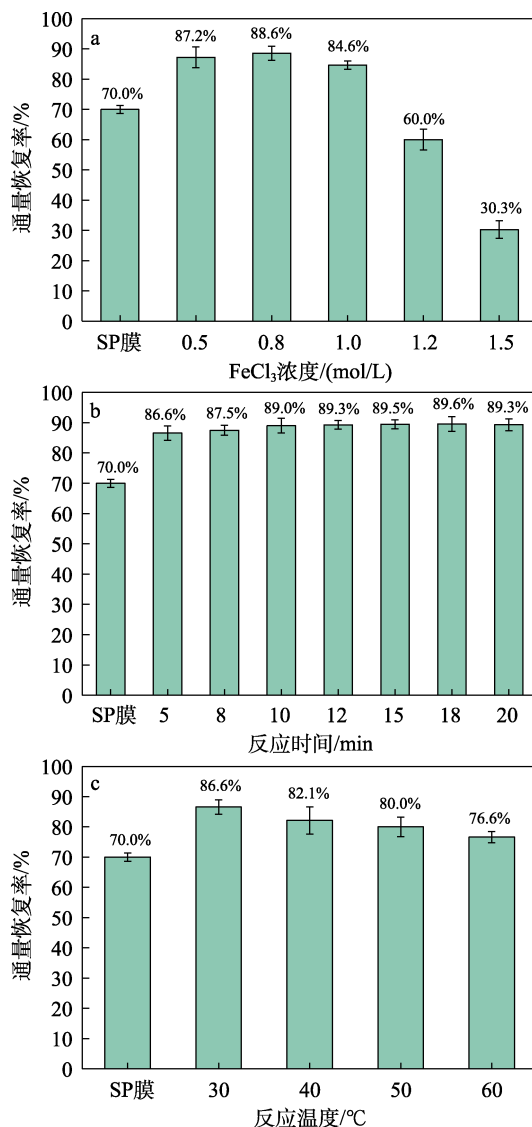
图 10 PSP 膜在无外加电场及外加电流强度 1 mA 时的通量 (a) 及抗污染性能 (b)

Fig. 10 Flux (a) and antifouling performance (b) of PSP membranes without applied electric field and impressed current intensity 1 mA

从图 10a 可以看出, 与初始阶段的纯水通量相比, 由于浓度极化和蛋白质污染造成 BSA 溶液的纯水通量迅速下降, 其中, 由蛋白质分子在膜表面或孔内吸附或沉积引起的膜污染对于渗透通量的下降起着关键作用。在 1 mA 电场作用下过滤 BSA 溶液的膜清洗后, 纯水通量比未加电场的高。图 10b 为 PSP 膜在有无外加电场时的 FRR、R_t、R_r 及 R_{ir}。FRR 显示了膜的循环利用能力, FRR 值越高, 意味着膜经过清洗后的通量越接近未使用的膜, 膜的抗污性能越好^[33]。从图 10b 可看出, 外加 1 mA 电场时, PSP 膜的 FRR 为 86.6%, 比无外加电场时 (76.1%) 增加 10.5%, PSP 膜作阴极时, 外部施加的电位分布在其表面, 由于其导电性, 增加了表面负电荷的密度, 利用电增强排斥实现 PSP 膜对污染物的去除, 从而提高了膜的抗污染性。

PSP 膜均在外加 1 mA 电场作用下过滤 BSA 溶液, SP 膜和 PSP 膜的 FRR 如图 11 所示。综合图 9

可以看出, FeCl₃ 浓度为 0.8 mol/L、反应温度为 30 °C、反应时间为 5 min 时, PSP 复合膜的 FRR 最高, 为 86.6%, 相比 SP 膜 (70.0%) 提高 16.6%。



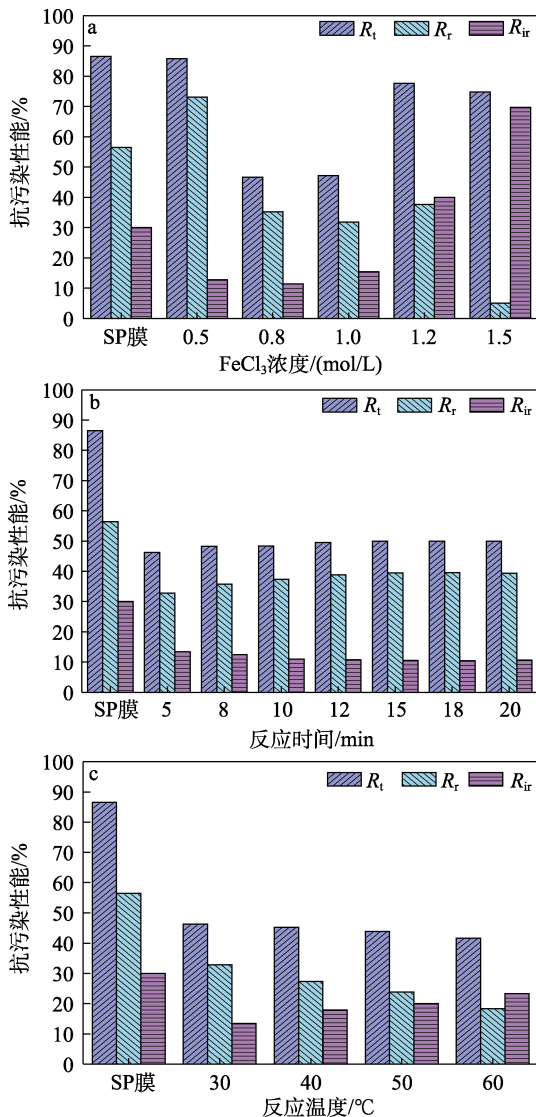
a—60 °C, 10 min; b—0.8 mol/L FeCl₃, 30 °C; c—0.8 mol/L FeCl₃, 5 min

图 11 SP 膜和 PSP 膜的 FRR
Fig. 11 FRR of SP membrane and PSP membranes

图 11a 中, 随 FeCl₃ 浓度的增加, PSP 膜的 FRR 先增加后降低, 当 FeCl₃ 浓度 ≤ 0.8 mol/L 时, PPy 涂层的作用使得 FRR 增加; 当 FeCl₃ 浓度继续增加时, PPy 聚合程度加深, 严重堵塞膜孔并使导电网络分布不再均匀, 对 BSA 的排斥能力下降, 从而使 FRR 降低。由图 11b 可见, 随反应时间的增加, PSP 膜的 FRR 值先增加后趋于稳定, 比 SP 膜同比提高最低 16.6%。其中 PPy 的导电涂层起到了很大作用, 虽然 PPy 沉积后, PSP 膜的接触角增加, 有利于 BSA 污染物的附着, 但由于 PPy 涂层表面与带负电荷的 BSA 之间存在静电斥力^[21], 静电斥力可以阻止带负

电荷的蛋白质分子通过。此外, PPy 的覆盖还可以减少膜表面和基质上的活性吸附位点, 或者使部分位点失活, 从而增强膜的防污性能^[34]。从图 11c 中可见, 随反应温度的增加, PSP 膜的 FRR 降低, 这可能是温度的升高影响了 PPy 的结构, 从而导致了 FRR 的变化, 低温下 Py 聚合反应能较好进行, 形成的 PPy 链段长, 结构规整, 电导率较高^[35]。

SP 膜和 PSP 膜的 R_t 、 R_r 和 R_{ir} 如图 12 所示。



a—60 °C, 10 min; b—0.8 mol/L FeCl₃, 30 °C; c—0.8 mol/L FeCl₃, 5 min

图 12 SP 膜和 PSP 膜的总通量衰减比、可逆通量衰减比和不可逆通量衰减比

Fig. 12 Total flux attenuation ratio, reversible flux attenuation ratio, and irreversible flux attenuation ratio of SP membrane and PSP membranes

R_r 代表膜的可逆污染, 主要是蛋白质分子沉积在膜表面, 可以通过超声清洗去除; 而膜表面吸附较强的蛋白质分子或膜孔堵塞会引起 R_{ir} , 为不可逆污染, R_t 是 R_r 和 R_{ir} 的总和^[36]。由于 PES 材料的疏

水性, SP 膜的 R_t 极高, 为 86.6%, 改性后除 FeCl₃ 浓度为 0.5 mol/L 的组别外, PSP 膜的污染程度大大降低, 而 FeCl₃ 浓度为 0.5 mol/L 的组别是由于其接触角增加到 98°, 变为疏水表面, 但导电性的提高不明显, 有利于 BSA 污染。其中 FeCl₃ 浓度为 0.8 mol/L、反应温度为 30 °C、反应时间为 5 min 时, PSP 膜的 R_t 为 46.3%、 R_r 为 32.8%、 R_{ir} 为 13.4%。与 SP 膜相比, R_t 降低 40.3%、 R_r 降低 23.6%、 R_{ir} 降低 16.6%, 其中总通量衰减比下降最多。PPy 层的覆盖使得复合膜表面孔隙率降低, 在过滤时, BSA 不容易进入膜孔内部造成膜孔堵塞, 同时覆盖 PPy 层的膜作阴极时, PPy 起到了很好的传递电荷作用, 增加了负电荷在膜表面的密度, 阻碍了带负电的 BSA 粒子在膜表面的沉积, 因此 PSP 膜的抗污染性能得到提高。

3 结论

通过单体 Py 在 SP 膜上化学氧化合成制备了 PSP 膜。经过对反应温度、FeCl₃ 浓度、反应时间的考察, 得到在 SP 膜上进行 Py 气相原位聚合的适宜条件为 FeCl₃ 浓度 0.8 mol/L、反应温度 30 °C、反应时间 5 min, 在此条件下, PPy 和 SP 膜结合良好, 得到的 PSP 膜具有较高的纯水通量, 约为 409.6 L/(m²·h), 是 SP 膜的 83.8%。对 PSP 膜的防污实验表明, 以 PSP 膜为阴极, 施加 1 mA 的电场时, PSP 膜的通量恢复率达到 86.6%, 与 SP 膜相比提高 16.6%。PSP 膜作为阴极时可以有效地防止孔隙堵塞, 这意味着 PSP 膜具有实际防污应用的巨大潜力。

参考文献:

- [1] CUI Z L, LI X, ZHANG Y X, *et al.* Testing of three different PVDF membranes in membrane assisted-crystallization process: Influence of membrane structural-properties on process performance[J]. Desalination, 2018, 440(5): 68-77.
- [2] LIU L X, SHEN F, ZHANG B W, *et al.* Fabrication of PES-based membranes with high and stable desalination performance for membrane distillation[J]. RSC Advances, 2016, 6: 107840-107850.
- [3] DUDCHENKO A V, ROLF J, RUSSELL K, *et al.* Organic fouling inhibition on electrically conducting carbon nanotube-polyvinyl alcohol composite ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 468: 1-10.
- [4] GOOSEN M F A, SABLANI S S, ALHINAI H, *et al.* Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: A critic review[J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(10): 2261-2297.
- [5] HALALI M A, LANNON C D. The effect of cross-linkers on the permeability of electrically conductive membranes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58: 3832-3844.
- [6] LIU L F, ZHAO F, LIU J D, *et al.* Preparation of highly conductive cathodic membrane with graphene (oxide)/PPy and the membrane antifouling property in filtrating yeast suspensions in EMBR[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 437: 99-107.
- [7] GUO Z Y, YUAN X S, GENG H Z, *et al.* High conductive PPy-CNT surface-modified PES membrane with antifouling property[J].

- Applied Nanoscience, 2018, 8: 1597-1606.
- [8] SUN F Y, YANG J Y, SHEN Q, *et al.* Conductive polyethersulfone membrane facilely prepared by simultaneous phase inversion method for enhanced anti-fouling and separation under low driven-pressure [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 297: 113363-113371.
- [9] ARROYO J, AKIEH-PIRKANNIEMI M, LISAK G, *et al.* Electrochemically controlled transport of anions across polypyrrole-based membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 581: 50-57.
- [10] TAN X, HU C Z, LI X, *et al.* Reversible superwettability switching of a conductive polymer membrane for oil-water separation and self-cleaning[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 605: 118088-118097.
- [11] ZHOU Y, HU C Z, LIU H J, *et al.* Potassium-ion recovery with a polypyrrole membrane electrode in novel redox transistor electro dialysis [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7): 4592-4600.
- [12] AHMED F, LALIA B S, KOCHKODAN V, *et al.* Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review[J]. Desalination, 2016, 391: 1-15.
- [13] KIM S, JANG L K, PARK H S, *et al.* Electrochemical deposition of conductive and adhesive polypyrrole-dopamine films[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 30475-30483.
- [14] FORMOSO P, PANTUSO E, FILPO G D, *et al.* Electro-conductive membranes for permeation enhancement and fouling mitigation: A short review[J]. Membranes, 2017, 7(3): 39-63.
- [15] CUI J (崔静). Synthesis and characterization of PPy with different morphologies[D]. Xi'an: Southwest Jiaotong University (西安交通大学), 2014.
- [16] LIU L F, LIU J D, BO G, *et al.* Fouling reductions in a membrane bioreactor using an intermittent electric field and cathodic membrane modified by vapor phase polymerized pyrrole[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 394: 202-208.
- [17] SUN J Q, WANG G G, ZHANG H, *et al.* Facile fabrication of a conductive polypyrrole membrane for anti-fouling enhancement by electrical repulsion and *in situ* oxidation[J]. Chemosphere, 2021, 270: 129416-129425.
- [18] LIU L F, LIU J D, BO G, *et al.* Conductive and hydrophilic polypyrrole modified membrane cathodes and fouling reduction in MBR[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 429: 252-258.
- [19] YUE X R (乐茜蓉), JI X (季旭), XU H Y (徐海洋), *et al.* Preparation and antifouling performance of PVDF membranes modified with GO/TiO₂ nanocomposites[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(4): 820-828.
- [20] MANSOR E S, ABDALLAH H, SHABAN A M, *et al.* Fabrication of high selectivity blend membranes based on polyvinyl alcohol for crystal violet dye removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(3): 103706-103719.
- [21] KANG D D, SHAO H J, CHEN G J, *et al.* Microstructure manipulation in PVDF/styrene-maleic anhydride copolymer composite membranes: Effects of miscibility on the phase separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 263: 118371-118382.
- [22] YUAN X S, LIU W, ZHU W Y, *et al.* Enhancement in flux and antifouling properties of polyvinylidene fluoride/polycarbonate blend membranes for water environmental improvement[J]. ACS Omega, 2020, 5(46): 30201-30209.
- [23] KANG D D (康冬冬). Research on structure regulation and properties of functionalized polyvinylidene fluoride composite films[D]. Guiyang: Guizhou University (贵州大学), 2021.
- [24] WANG Z, GOYALA N, LIU L Y, *et al.* N-doped porous carbon derived from polypyrrole for CO₂ capture from humid flue gases[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125376-125387.
- [25] ZHAO J, TIAN S N, HUANG Q L, *et al.* Ultra-highly photocatalytic removal of pollutants by polypyrrole/cadmium sulfide/polyether sulfone hybrid porous membrane in single-pass mode[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 432: 134300-134314.
- [26] SHI F M, MA Y X, MA J, *et al.* Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ hybrid membranes with ionic liquid modified nano-TiO₂ particles[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 427: 259-269.
- [27] HUANG J, ZHANG K S, WANG K, *et al.* Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 423: 362-370.
- [28] LIU J D, TIAN C, XIONG J X, *et al.* Polypyrrole blending modification for PVDF conductive membrane preparing and fouling mitigation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 494: 124-129.
- [29] CHANG J Y (常金燕), SHAO H J (邵会菊), DIAO Y F (刁延芳), *et al.* Preparation and properties of functionalized carbon nanotubes/SP conductive separation membranes[J]. Plastics Science and Technology (塑料科技), 2022, 50(11): 41-47.
- [30] KANG D D, SHAO H J, CHEN G J, *et al.* Fabrication of highly permeable PVDF loose nanofiltration composite membranes for the effective separation of dye/salt mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 621: 118951-118961.
- [31] WANG B, SONG W H, GU P, *et al.* A stretchable and hydrophobic polypyrrole/knitted cotton fabric electrode for all-solid-state supercapacitor with excellent strain capacitance[J]. Electrochimica Acta, 2019, 297: 794-804.
- [32] LIU J D, TIAN C, XIONG J X, *et al.* Polypyrrole vapor phase polymerization on PVDF membrane surface for conductive membrane preparation and fouling mitigation[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93: 683-689.
- [33] WANG Y Q, SU Y L, MA X L, *et al.* Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 283: 440-447.
- [34] SUN J Q, HU C Z, WU B C, *et al.* Fouling mitigation of a graphene hydrogel membrane electrode by electrical repulsion and *in situ* self-cleaning in an electro-membrane reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124817-124826.
- [35] ZHU C E (朱嫦娥), REN L (任丽), AN H Y (安灏源), *et al.* Study on synthesize and conductivity of polypyrrole and its composites [C]//China Conference on Functional Materials and Applications (中国功能材料及其应用学术会议), 2004: 1151-1154.
- [36] VATANPOUR V, MADAENI S S, MORADIAN R, *et al.* Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1): 284-294.