

聚醚砜/改性 UiO-66 共混超滤膜的制备与性能

刘源骞, 陈英波*, 许林哲, 陶柯宇, 陆旭, 王潇哲

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 采用溶剂热法在金属有机框架 (MOFs) 粒子 UiO-66 上引入氨基和聚吡咯烷酮 (PVP), 制备了改性 MOFs 粒子 PVP-UiO-66-NH₂, 将其与聚醚砜 (PES) 共混后, 通过相转化法制备了超滤膜 PVP-UiO-66-NH₂/PES。采用 FTIR、XRD、SEM、TEM 和真彩色共聚焦显微镜 (CLSM) 对 PVP-UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂/PES 进行了表征, 考察了 PVP-UiO-66-NH₂ 质量分数对 PVP-UiO-66-NH₂/PES 性能的影响。结果表明, PVP-UiO-66-NH₂ 具有纳米级的粒径 (41 nm), 形状圆润。由质量分数 2.5% 的 PVP-UiO-66-NH₂ 制备的 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜 (P-2.5) 具有较好的综合性能, 其内部的指状孔呈现良好的立体形态, 孔道直立; 其拉伸强度为 3.06 MPa, 断裂伸长率为 14.3%; 具有 81.43% 的孔隙率和 75.2° 的水接触角; 在 0.1 MPa 的测试压力下, 其纯水通量为 506.9 L/(m²·h); 被牛血清蛋白 (BSA) 污染后经简单水冲洗, 通量恢复率达到 95.97%; 在 600 min 的过滤测试中, 其水通量仍能维持在 300 L/(m²·h) 左右。PVP-UiO-66-NH₂/PES 较好的分离性能归因于 PVP-UiO-66-NH₂ 在 PES 膜上良好的分散性和均匀孔道结构。

关键词: 超滤膜; 聚醚砜; 改性 UiO-66; 共混; 抗污染性; 功能材料

中图分类号: TQ051.893 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 11-2413-10

Preparation and properties of polyether sulfone/modified UiO-66 blended ultrafiltration membrane

LIU Yuanqian, CHEN Yingbo*, XU Linzhe, TAO Keyu, LU Xu, WANG Xiaozhe

(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Ultrafiltration membranes PVP-UiO-66-NH₂/PES were prepared *via* phase conversion method from blending polyether sulfone (PES) with modified metal-organic framework (MOFs) particles PVP-UiO-66-NH₂, which were synthesized from introducing amino group and polyvinyl pyrrolidone (PVP) into MOFs particle UiO-66 by solvothermal method. Particles PVP-UiO-66-NH₂ and membranes PVP-UiO-66-NH₂/PES were characterized by FTIR, XRD, SEM, TEM and true-color confocal laser scanning microscope (CLSM), and the influence of PVP-UiO-66-NH₂ mass fraction on the properties of PVP-UiO-66-NH₂/PES were further analyzed. The results showed that PVP-UiO-66-NH₂ displayed a nanoscale particle size of 41 nm and a round shape. The PVP-UiO-66-NH₂/PES membrane (P-2.5) prepared with 2.5% (mass fraction) PVP-UiO-66-NH₂, which exhibited good comprehensive properties, with the internal upright finger-like pores showing good stereoscopic morphology, displayed tensile strength of 3.06 MPa, elongation at break of 14.3%, porosity of 81.43% and water contact angle of 75.2°. Under the test pressure of 0.1 MPa, the membrane showed pure water flux of 506.9 L/(m²·h), and flux recovery rate of 95.97% after it was contaminated with bovine serum protein (BSA) and cleaned by simple water. In the filtration test of 600 min, the water flux could still be maintained at about 300 L/(m²·h). The improved separation performance of PVP-UiO-66-NH₂/PES was attributed to good dispersion and uniform pore structure of PVP-UiO-66-NH₂ on PES membrane.

Key words: ultrafiltration membranes; polyether sulfone; modified UiO-66; blending; fouling resistance; functional materials

超滤膜分离技术已成为分离过程的重要组成部分,在水处理领域具有广阔的应用前景^[1]。超滤是一种基于压力驱动的膜分离过程,其中孔径在 2~100 nm 范围内的多孔膜可以实现尺寸为纳米级物质的分子分离^[2]。在超滤过程中,基于膜上的驱动压力和超滤膜的孔隙,通过尺寸筛分机制分离水或其他常规有机溶剂进料中携带的纳米级物质^[3]。超滤膜已广泛应用于工业分离和净化过程中,主要用于悬浮物、天然有机物、胶体颗粒和大分子物质的浓缩^[4]。超滤膜相较于其他膜具有压力低的优点,但对潜在有毒元素的去污性能差,对膜污染的敏感性高,因此其性能经常受到有机污染和生物污染的影响^[5]。在聚合物中掺入各种有机、无机、碳基和复合基纳米材料,如沸石、金属有机框架(MOFs)和氧化石墨烯(GO),在去除水中潜在有毒物质及提升抗污染能力方面取得了令人欣喜的结果^[6]。

与其他聚合物相比,聚醚砜(PES)具有优异的机械、热和化学稳定性和良好的环境耐受性,在极性溶剂中具有较好的溶解性,是制备超滤膜的合适选择^[7]。但 PES 超滤膜具有疏水性,在使用过程中容易受到污染,导致分离效率和使用寿命降低。因此,提高 PES 超滤膜的抗污染性能是亟须解决的问题^[8]。MOFs 是由无机基团通过桥接有机团簇连接而成的多孔晶体材料,具有可调柔性孔结构、可控孔隙率、大比表面积、高结晶度、高化学稳定性和热稳定性及低密度等优异性能,这些特性也使 MOFs 成为超滤膜改性的理想候选者^[9],因此,受到了研究者的广泛关注。UiO-66 是 CAVKA 等^[10]提出的一种 MOFs,化学式为 $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_{12}$ (BDC 为对苯二甲酸),其特殊的八面体笼状结构使其具有超高的稳定性,在酸性与弱碱性环境下能保持结构稳定^[11]。UiO-66 不但在水中,在乙醇、丙酮、苯、氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等有机溶剂中也具备优异的化学稳定性,这主要得益于 Zr—O 的键强及完全饱和的 $Zr_6O_4(OH)_4$ 金属团簇通过 12 个 BDC 连接到了 12 个最近的相邻的金属团簇,从而形成了高配位数的具有高框架连通性、高电荷密度的结构。这种结构存在的狭窄孔隙可以保护金属-配体键免受溶剂分子影响^[12]。UiO-66 引入官能团具有简便性,可以直接采用官能化的配体代替起始配体,也可以通过后合成或置换等方法进行功能化修饰。这一特性使 UiO-66 广泛应用在光电催化、药物载体、吸附剂以及水处理等领域^[13]。UiO-66 与 PES 共混可以有效提升膜的性能。但 UiO-66 与 PES

基体的相互作用差,容易在膜上发生团聚,进而导致膜缺陷。因此,超滤膜无法有效截留所需物质,抗污染能力也无法得到有效提高,并且在各种环境中长期使用后会脱离出膜中粒子,性能下降的同时造成二次污染^[14-16]。

本文首先制备 UiO-66 和 UiO-66-NH₂;然后,通过与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)复合来制备 PVP-UiO-66-NH₂;最后,制备以 PES 为基体、PVP-UiO-66-NH₂ 为改性粒子的超滤膜。通过 UiO-66 中的氨基和 PVP 长链促进纳米粒子在 PES 中的分散,在提高超滤膜水通量和过滤精度的同时,增加粒子与 PES 基体间的相互作用力,增强超滤膜抗污染能力,提高其使用寿命,以期构建一种高水通量、强稳定性和优异抗污染能力的超滤膜。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PES [重均相对分子质量 (M_w) = 52000], AR, 美国 Solvay 公司; ZrCl₄ (质量分数 ≥ 99.9%), 对苯二甲酸(PTA)、2-氨基对苯二甲酸(NH₂-H₂BDC, 质量分数 > 98.0%)、牛血清白蛋白(BSA), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; PVP (M_w = 24000), AR, 天津市光复精细化工研究所; DMF、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司; H7650 型透射电子显微镜(TEM)、Regulus 8100 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本 Hitachi 公司; FKV-1000 型精密电子万能材料试验机, 上海又购自动化设备有限公司; DSA100 型动态接触角测定仪, 德国 Krussa 公司; Zeiss CSM700 型真彩色共聚焦显微镜(CLSM), 德国 Carl Zeiss 公司; NOVA 4200e 型四站全自动比表面和孔隙度分析仪, 美国 Quantachrome 仪器公司; BEVS1806B 型自动涂膜机, 广州市盛华实业有限公司; UV-1100 型紫外-可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司; 超滤膜纯水通量和截留率测试的循环装置, 实验室自组装。

1.2 制备方法

1.2.1 改性 UiO-66 粒子的制备

UiO-66、UiO-66-NH₂ 及 PVP-UiO-66-NH₂ 3 种

MOFs 粒子的制备方法如下:

参照文献[17]方法,将 $ZrCl_4 \cdot NH_2-H_2BDC$ 、PVP、DMF 按物质的量比为 1 : 1 : 1 : 1498 进行称量,混合、分散在锥形瓶中,然后置于超声波清洗机中振荡 30 min,直至固体完全溶解。将此溶液倒入体积为 600 mL 的反应釜内衬中,安装好并拧紧反应釜顶,将反应釜置于真空烘箱中,在 150 °C 下反应 10 h。反应结束后,将反应物料在 10000 r/min 下离心分离固体,用无水乙醇润洗并再次离心,重复 3 次直至洗净后,将固体放入烘箱中在 60 °C 下干燥 24 h,最后将块状固体研磨成粉末状,即为 PVP-UiO-66-NH₂, 保存备用。

其他条件不变,初始物料配比中,不加入 PVP,制备得到 UiO-66-NH₂; 其他条件不变,初始物料配比中,不加入 PVP,并用 PTA 代替 NH₂-H₂BDC,制备得到 UiO-66。

1.2.2 超滤膜的制备

超滤膜所用物料配比见表 1。

表 1 超滤膜制备所用物料配比

Table 1 Material ratio of ultrafiltration membrane preparation

膜	物料质量/g					
	UiO-66	UiO-66-NH ₂	PVP-UiO-66-NH ₂	PES	PVP	DMAc
U-0	0	0	0	2.8	0.8	16.4
U-0.5	0.1	0	0	2.8	0.8	16.3
U-1.5	0.3	0	0	2.8	0.8	16.1
U-2.5	0.5	0	0	2.8	0.8	15.9
N-0.5	0	0.1	0	2.8	0.8	16.3
N-1.5	0	0.3	0	2.8	0.8	16.1
N-2.5	0	0.5	0	2.8	0.8	15.9
P-0.5	0	0	0.1	2.8	0.8	16.3
P-1.5	0	0	0.3	2.8	0.8	16.1
P-2.5	0	0	0.5	2.8	0.8	15.9

根据表 1 的物料配比,准确称取相应质量 PES、UiO-66 (UiO-66-NH₂ 或 PVP-UiO-66-NH₂)、DMAc、PVP (致孔剂) 于三口烧瓶中 (铸膜液总质量为 20.0 g, PES 质量分数 14%, PVP 质量分数 4%), 在 60 °C 恒温水浴加热条件下使用机械搅拌器 (300 r/min) 搅拌溶解 3 h, 然后常温机械搅拌 12 h 至完全溶解, 取出三口烧瓶放入超声波清洗机中对溶液脱泡。完全脱泡后, 将铸膜液倾倒在玻璃板上, 使用自动涂膜机将铸膜液刮成厚度为 200 μm 的膜, 将玻璃板快速放入去离子水中完成相转化, 制备的膜置于去离子水中保存。

除特别说明外, 将 U-0.5、U-1.5、U-2.5 统称为 UiO-66/PES 膜; 将 N-0.5、N-1.5、N-2.5 统称为 UiO-66-NH₂/PES 膜; 将 P-0.5、P-1.5、P-2.5 统称为

PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜。

1.3 结构表征和物性测定

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法对 UiO-66、UiO-66-NH₂ 及 PVP-UiO-66-NH₂ 3 种 MOFs 粒子进行测试, 波数范围 4000~400 cm⁻¹。XRD 测试: 采用 XRD 对上述 3 种粒子的晶型结构进行测试, 2θ 范围 5°~45°。采用 TEM 观察粒子结构形貌。通过 SEM 观察真空干燥后的膜的表面和截面形貌。通过动态接触角测定仪测定膜的水接触角, 在每张膜上取 6 个测试点测量并取算数平均值, 记为该膜的水接触角。采用真彩色共聚焦显微镜测试膜表面的粗糙度 (R_a), 并得到膜表面的三维重构图像。通过 BJH 氮气吸附-脱附法, 使用四站全自动比表面和孔隙度分析仪测量超滤膜的孔径分布。

采用称重法测定膜的孔隙率, 将长期在去离子水中保存的超滤膜剪成 10 片均为 2 cm×2 cm 的小方块, 备用。用滤纸将其中一片膜擦净正、反表面的水分, 称量湿膜质量, 随后置于烘箱中 60 °C 干燥 48 h。待完全干燥后, 再次称量干膜质量, 根据式 (1) 计算膜的孔隙率:

$$\varepsilon/\% = (m_1 - m_2)/(Ad\rho) \times 100 \quad (1)$$

式中: ε 为膜的孔隙率, %; m_1 和 m_2 分别为湿膜质量和干膜质量, g; A 为膜的有效面积, 4 cm²; d 为膜的厚度, 0.02 cm; ρ 为测试条件下水的密度, g/cm³。

1.4 性能测试

1.4.1 力学性能测试

将超滤膜剪成 5.0 cm×0.5 cm 的长条矩形, 在精密电子万能材料试验机上测量膜的应力-应变曲线, 拉伸速率为 10 mm/min。

1.4.2 纯水通量测试

通过图 1 的循环装置测量超滤膜的纯水通量和截留率。

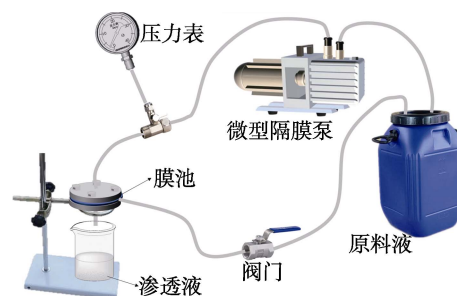


图 1 自组装的循环装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a self-assembled circulation device

将超滤膜在 0.1 MPa 下稳压 30 min, 随后在 0.1 MPa、25 °C 的条件下进行测试。平行实验 3 次, 将 3 组相近数据取算数平均值作为最终的纯水通量, 纯水通量根据式 (2) 计算:

$$J = V/(S \cdot t) \quad (2)$$

式中： J 为纯水通量， $L/(m^2 \cdot h)$ ； V 为渗透液体积， L ； S 为膜有效渗透面积， m^2 ； t 为渗透时间， h 。

BSA 溶液的通量测量方法与上述纯水通量的测量方法一致，只需将纯水替换为质量浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液。

1.4.3 截留率测试

将 1.0 g BSA 溶解在去离子水中，并定容至 1 L ，制成质量浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液，将其作为原料液装入循环装置中预压 30 min 后收集渗透液。将原料液和渗透液通过紫外-可见分光光度计在 280 nm 的波长下测量吸光度，根据测定的 BSA 质量浓度 (y) - 吸光度 (x) 标准曲线得到拟合方程 $y = 1.6241x - 0.0044$ ($R^2 = 0.98715$)，计算测定溶液吸光度对应的 BSA 的质量浓度。平行实验 3 次，将 3 组相近数据取算数平均值作为最终的截留率。截留率根据式 (3) 计算：

$$R/\% = (1 - \rho_1/\rho_2) \times 100 \quad (3)$$

式中： R 为截留率， $\%$ ； ρ_1 、 ρ_2 分别为渗透液与原料液的质量浓度， g/L 。

1.4.4 抗污染性测试

将膜装入膜池后，通入纯水预压 30 min 后，每隔 10 min 测量 1 次纯水通量 [$J_1, L/(m^2 \cdot h)$]，测量 30 min 。随后用质量浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液作为模拟污染物替换纯水，同样每隔 10 min 测量 1 次，测量 30 min 。然后用去离子水冲洗超滤膜 30 min ，清洗完毕后换成去离子水测量清洗后恢复的水通量 [$J_2, L/(m^2 \cdot h)$]，每隔 10 min 测量 1 次，测量 30 min 。平行实验 3 次，将 3 组相近数据取算数平均值作为最终的通量恢复率。通量恢复率根据式 (4) 计算：

$$FRR/\% = J_2/J_1 \times 100 \quad (4)$$

式中： FRR 通量恢复率， $\%$ ； J_1 、 J_2 分别为污染前和清洗后的膜纯水通量， $L/(m^2 \cdot h)$ 。

1.4.5 稳定性测试

共混超滤膜的稳定性测试：将膜在循环装置中持续过滤 10 h ，每隔 30 min 计量 1 次数据。

超滤膜中 MOFs 粒子的稳定性测试：配制 $\text{pH}=4$ 的盐酸，将膜浸泡在盐酸中密封保存。为防止盐酸挥发，每隔 12 h 更换一次新的盐酸。每隔 24 h 将膜取出并用清水洗净后测量其纯水通量及对 BSA 的截留率，持续测量 7 d 后，得到共混超滤膜的粒子稳定性曲线。平行实验 3 次，将 3 组相近数据取算数平均值绘制曲线。

2 结果与讨论

2.1 MOFs 粒子的结构表征

图 2 为 UiO-66、UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂

的 FTIR 和 XRD 谱图。

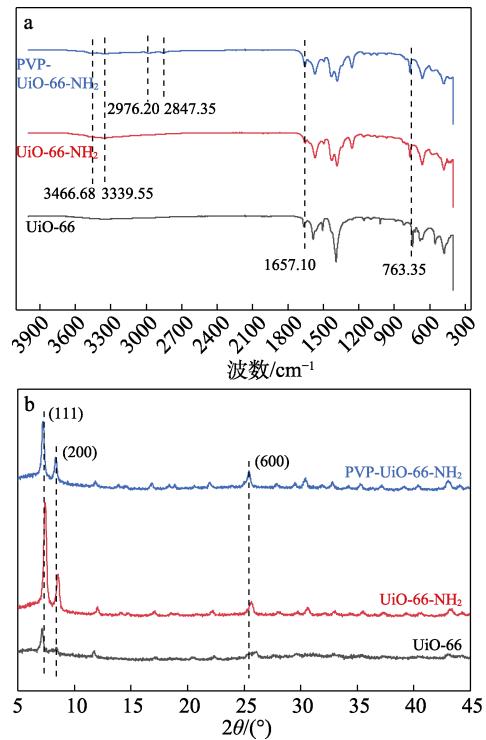


图 2 UiO-66、UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂ 的 FTIR 谱图 (a) 以及 XRD 谱图 (b)

Fig. 2 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of UiO-66, UiO-66-NH₂ and PVP-UiO-66-NH₂

从图 2a 可以看出，3 种 MOFs 粒子的 FTIR 谱图都在 763.35 cm^{-1} 处表现出了 Zr—O 的特征吸收峰，证明 UiO-66 独特的金属有机框架结构成功构建。 1657.10 cm^{-1} 处的 C=O 键的吸收峰对应 UiO-66 上来自对苯二甲酸的羧酸基团^[18]，PVP-UiO-66-NH₂ 的吸收峰透过率更高，这是因为，PVP 上也有 C=O 结构；UiO-66-NH₂ 在 3339.55 、 3466.68 cm^{-1} 处出现了一 NH₂ 的对称与不对称的吸收峰，表明 UiO-66-NH₂ 的成功合成；PVP-UiO-66-NH₂ 在 2847.35 和 2976.20 cm^{-1} 处的吸收峰对应 PVP 链上的一 CH₂ 的对称与不对称振动^[19]，表明成功制备了 PVP-UiO-66-NH₂。

从图 2b 可以看出，3 种 MOFs 粒子 $2\theta=7.3^\circ$ 、 8.6° 、 25.8° 的衍射峰对应 UiO-66 晶体结构上的 (111)、(200)、(600) 晶面，表明引入氨基和 PVP 并没有改变粒子的晶体排列结构，而 PVP-UiO-66-NH₂ 的衍射峰强度比 UiO-66-NH₂ 弱，这是由于 PVP 的疏水碳链结构所引起的排斥力限制了晶体的长大^[20]。

2.2 MOFs 粒子与超滤膜的微观形貌

图 3 为 UiO-66、UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂ 的 TEM 图。

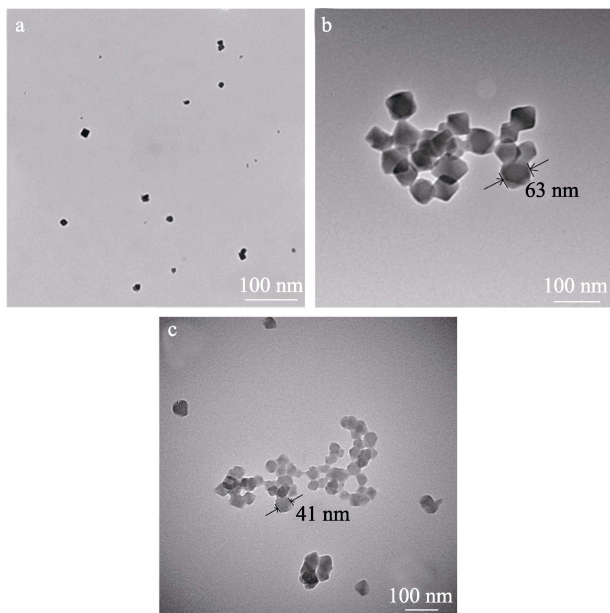


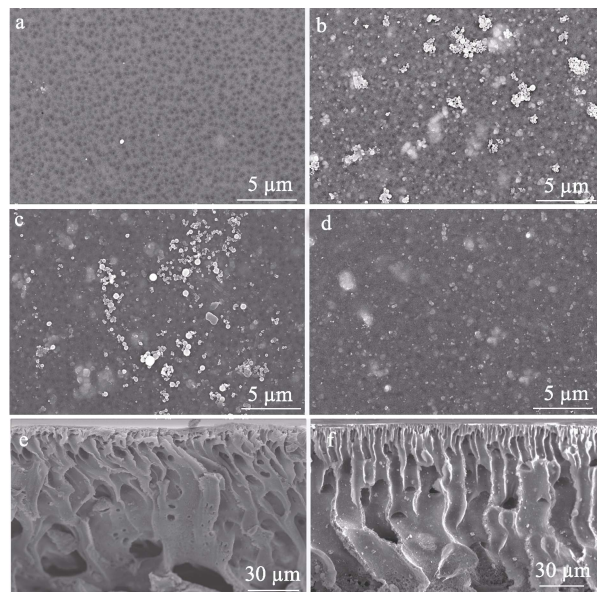
图 3 UiO-66 (a)、UiO-66-NH₂ (b)、PVP-UiO-66-NH₂ (c) 的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of UiO-66 (a), UiO-66-NH₂ (b), PVP-UiO-66-NH₂ (c)

从图 3 可以看出, UiO-66 粒子的大小相对均匀, 并且在水相中分散良好 (图 3a); UiO-66-NH₂ 呈现出典型的八面体笼状结构 (图 3b), 大小均一, 粒径为 63 nm, 由于其表面带有氨基官能团, 增加了粒子表面活性位点, 在与 PES 共混后, 相较于与普通 UiO-66 粒子共混的膜, 能够改善膜的亲水性; PVP-UiO-66-NH₂ 也呈现出八面体笼状结构 (图 3c), 大小均一, 由于 PVP 分子链的疏水性, 在合成过程中会抑制 UiO-66 晶体长大, 使 PVP-UiO-66-NH₂ 的粒子尺寸更小 (41 nm), 形状更加圆润^[21]。

图 4 为部分膜的表面形貌和截面 SEM 图。

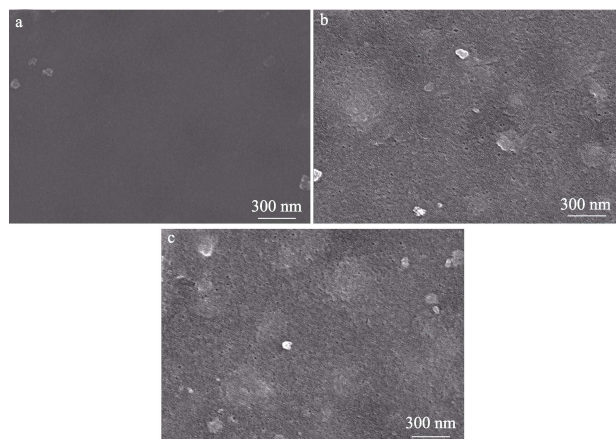
从图 4 可以看出, PES 原膜表面较为平整, 没有杂质的存在 (图 4a)。氨基和 PVP 的引入使纳米粒子在膜中的分布逐渐趋近于均匀 (图 4b~d): 当 UiO-66 粒子与 PES 相混合时, 由于相互作用较弱, UiO-66/PES 膜表面的粒子发生严重团聚 (图 4b), 容易导致膜的缺陷, 从而降低膜的性能; 在 N-2.5 中 (图 4c), 团聚现象明显减轻; 而 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜表面没有明显的团聚现象 (图 4d), 粒子分散性良好, 这有利于超滤膜的性能均匀稳定。对比观察 U-2.5 (图 4e) 和 P-2.5 (图 4f) 的截面 SEM 图可以发现, 两种超滤膜的断面均呈现大指状孔结构: U-2.5 的指状孔出现严重的弯曲和塌陷现象, 这是由于 UiO-66 粒子的团聚造成的; 而 P-2.5 的指状孔呈现良好的立体形态, 孔道直立, 孔径也相对均匀无缺陷, 这得益于 PVP-UiO-66-NH₂ 良好的分散性。



a—U-0; b、e—U-2.5; c—N-2.5; d、f—P-2.5

图 4 共混超滤膜表面 (a~d) 和截面 (e、f) SEM 图
Fig. 4 SEM images of surface (a~d) and cross section (e, f) of blended ultrafiltration membranes

图 5 为 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜的表面 SEM 图。



a—P-0.5; b—P-1.5; c—P-2.5

图 5 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜的表面 SEM 图
Fig. 5 Surface SEM images of PVP-UiO-66-NH₂/PES membranes

从图 5 可以看出, P-0.5 的膜表面近乎致密, 无明显的膜孔结构 (图 5a)。P-1.5 和 P-2.5 表面出现了许多微小的介孔 (图 5b、c)。这是由于在成膜的过程中, 纳米粒子本身的多孔结构能够形成通道, 帮助溶剂快速完成相分离, 从而形成了孔径较大的介孔^[22]。

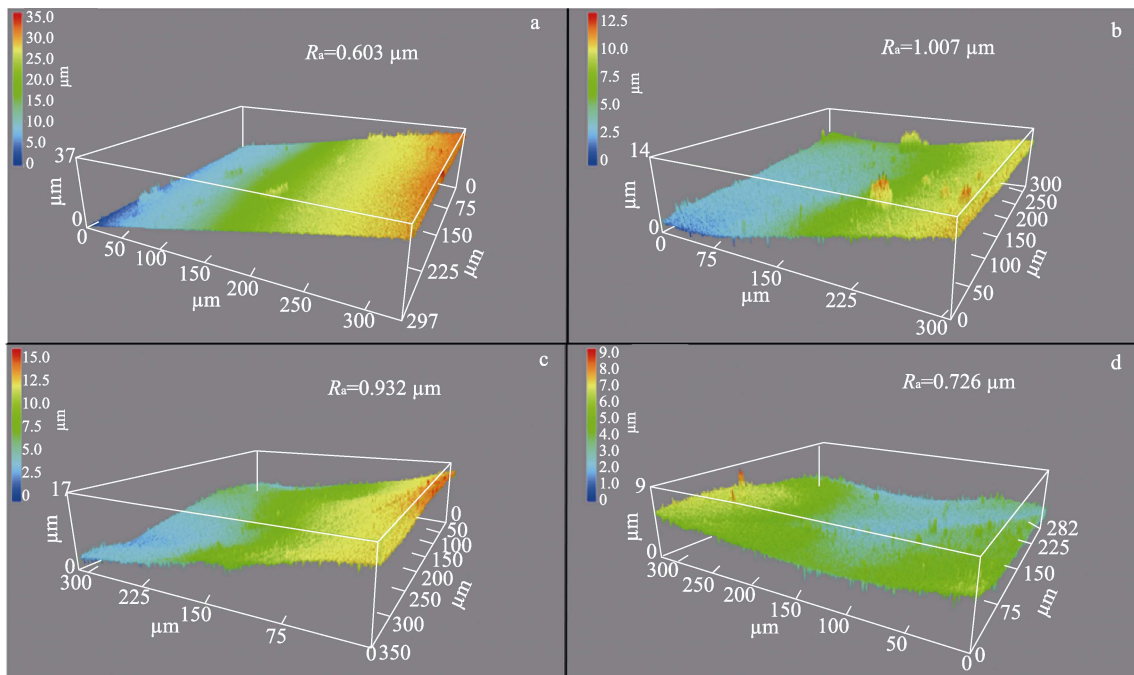
2.3 超滤膜的表面粗糙度与孔径分布结果分析

图 6 为经过 CLSM 分析得到的 4 种共混超滤膜的表面三维图像。

从图 6 可以看出, PES 原膜 (U-0) 表面光滑平整 (图 6a), 粗糙度 (R_a) 较小 (0.603 μm); 当

PES 与 UiO-66 共混后 (图 6b), U-1.5 的表面粗糙度增加 ($R_a=1.007 \mu\text{m}$), 这是由于 UiO-66 的团聚和分散不均匀造成的; 与之形成对比的是, 因为

UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂ 分散性提高, N-1.5 (图 6c) 与 P-1.5 (图 6d) 表面的粗糙程度得到了一定程度的改善, 其中 P-1.5 的 R_a 为 $0.726 \mu\text{m}$ 。



a—U-0; b—U-1.5; c—N-1.5; d—P-1.5

图 6 共混超滤膜的表面三维重构图像

Fig. 6 Surface 3D reconstruction images of blend ultrafiltration membranes

图 7 为 U-0、U-2.5、N-2.5、P-2.5 的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。

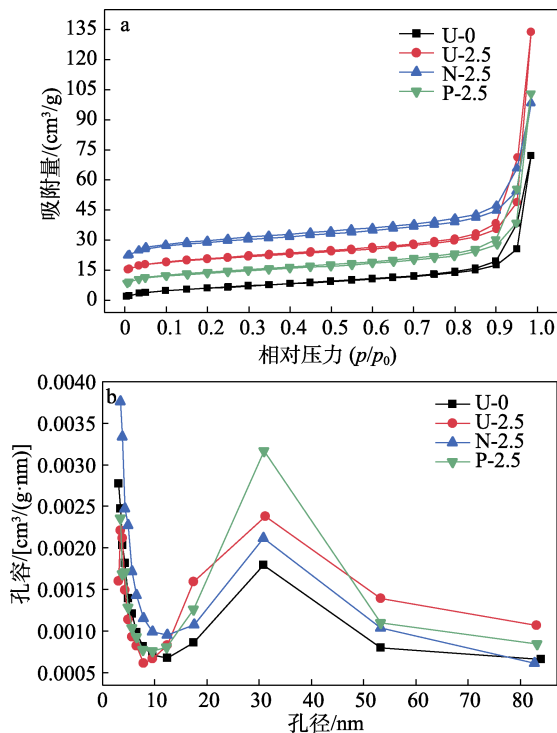


图 7 超滤膜的 N₂ 等温吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)
Fig. 7 N₂ isothermal adsorption and desorption curves (a) and pore diameter distribution curves (b) of ultrafiltration membranes

从图 7 可以看出, U-0、U-2.5、N-2.5、P-2.5 的 4 种共混超滤膜的 N₂ 等温吸附-脱附曲线均为 IV 类等温线^[23], 表明超滤膜属于介孔类材料 (图 7a); 4 种膜的孔径主要集中在 4~7 和 25~50 nm 两个范围内 (图 7b), 尤其在 25~40 nm 内, 4 条曲线均呈现出较宽的峰。相比原膜 U-0, 3 种共混超滤膜的峰值较高, 大孔径存在的比例也较大。其中, U-2.5 的峰宽最大, 在 15~20 和 50 nm 以上仍存在较大的孔径分布, 进一步验证了 UiO-66 分布不均会造成膜结构和形貌的不均匀。而 P-2.5 具有最高的峰值, 膜表面的孔径主要集中在 25~35 nm 范围内, 分布均匀, 这可以归因于 PVP-UiO-66-NH₂ 良好的分散性。

2.4 水接触角和孔隙率分析

表 2 为 10 种超滤膜的水接触角及孔隙率。

从表 2 可以看出, 10 种膜的水接触角均 < 90°, 说明其均具有亲水性; 分别加入 3 种 MOFs 粒子的超滤膜, 水接触角均 > PES 原膜 (U-0) 的 67.1°。

横向比较来看, 随着 3 种 MOFs 粒子在各种膜中质量分数的增加, 超滤膜的水接触角逐渐增大, 意味着 MOFs 粒子的掺杂可以降低膜的亲水性。如 U-0.5、U-1.5 和 U-2.5 水接触角分别为 72.2°、76.8° 和 79.5°。同样地, 掺杂了不同质量分数的 UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂ 的超滤膜, 也均呈

现出此趋势。这是因为, UiO-66 粒子中含有大量的苯环和羧基, 这一结构决定了其疏水性, 因此疏水性粒子质量分数的增加会降低膜表面的亲水性。

纵向比较来看, 当掺杂 MOFs 粒子的质量分数相同时, 分别掺杂 UiO-66、UiO-66-NH₂ 和 PVP-

UiO-66-NH₂ 的超滤膜的水接触角逐渐降低。例如: U-1.5、N-1.5 和 P-1.5 水接触角为 76.8°、73.4°和 72.7°。这是因为, 氨基和 PVP 都具有亲水性, 可以在一定程度上改善粒子本身的疏水结构, 从而增大膜表面的亲水性, 其中, P-2.5 的水接触角为 75.2°。

表 2 共混超滤膜的水接触角及孔隙率

Table 2 Water contact angle and porosity of blended ultrafiltration membranes

	U-0	U-0.5	U-1.5	U-2.5	N-0.5	N-1.5	N-2.5	P-0.5	P-1.5	P-2.5
孔隙率/%	58.79	60.12	61.23	63.01	62.47	67.31	71.13	66.03	73.21	81.43
水接触角/(°)	67.1	72.2	76.8	79.5	71.4	73.4	76.2	70.7	72.7	75.2

随着掺杂粒子质量分数的增加, 与 3 种粒子共混的超滤膜的孔隙率均有所提高。其中, UiO-66/PES 膜的孔隙率增加幅度较小, 而 UiO-66-NH₂/PES 和 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜的孔隙率增幅较大, 特别是 P-2.5 的孔隙率达到了 81.43%。这是因为, MOFs 粒子的多孔结构有利于相分离过程中膜孔的形成, 而 PVP-UiO-66-NH₂ 在膜内具有更良好的分散性, 均匀分布的粒子能够显著增大膜的孔隙率。

2.5 共混超滤膜的纯水通量分析

图 8 为 10 种超滤膜纯水通量的测定结果。

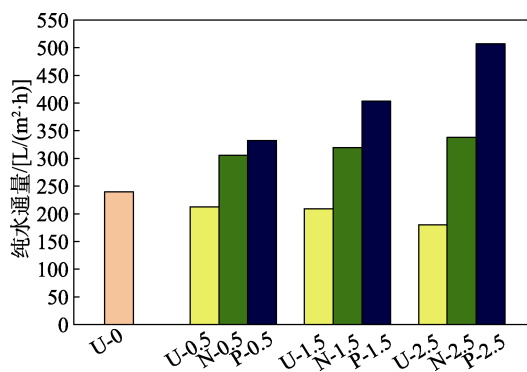


图 8 共混超滤膜的纯水通量

Fig. 8 Pure water flux of blended ultrafiltration membranes

从图 8 可以看出, UiO-66/PES 膜随着 UiO-66 粒子质量分数的增加, 其纯水通量逐渐减小。这是因为, 当 UiO-66 粒子添加到 PES 膜中时, 会降低膜表面的亲水性, 虽然提高了膜的孔隙率, 但增幅较小, 最主要是由于 UiO-66 粒子在膜内存在分布不均和团聚现象, 破坏了膜的结构和均匀性, 膜孔道容易在持续的水压下发生变形, 极易被挤压和收缩, 并且, UiO-66 粒子的质量分数越大, 这种情况越严重, 从而导致纯水通量的减小。UiO-66-NH₂/PES 膜随着 UiO-66-NH₂ 粒子质量分数的增加, 其纯水通量逐渐小幅增加; 而 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜随着 PVP-UiO-66-NH₂ 粒子含量的增加, 其纯水通量逐渐大幅增加。这是因为, 在 UiO-66 上引入亲水性的氨基和

PVP 后, 掺加 UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂ 的超滤膜的亲水性得到了一定改善, 同时孔隙率也大幅提升, 其中, P-2.5 的纯水通量为 506.9 L/(m²·h)。此外, UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂ 在膜表面具有良好的分散性, 作为支撑点加强了膜结构, 提升了膜孔的抗压能力。尤其是 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜, 其内部孔道呈现出较为均匀且直立的指状孔结构, 从而降低了传质阻力, 所以显著提高了纯水通量。

2.6 共混超滤膜截留率分析

图 9 为共混超滤膜对 BSA 溶液的通量和截留率测试结果。

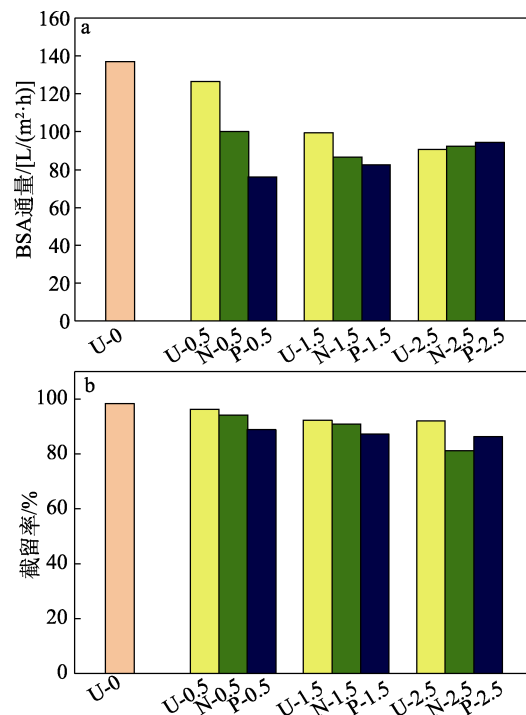


图 9 共混超滤膜对 BSA 溶液的通量 (a) 和截留率 (b)
Fig. 9 Flux (a) and retention rate (b) of blended ultrafiltration membranes for BSA solution

从图 9a 的 BSA 溶液通量结果可以看出, UiO-66/PES 膜随着 UiO-66 粒子质量分数的增加,

其 BSA 溶液通量逐渐减小。这是因为, UiO-66/PES 的孔隙率较小且亲水性较弱, UiO-66 和 PES 共混后, UiO-66 粒子团聚导致膜内部的指状孔结构弯曲, 膜表面的粗糙度增大, 使 BSA 溶液的通量逐渐下降; UiO-66-NH₂/PES 膜和 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜表面的粒子分散性更好, 能够保持指状孔的直立状态, 具有更强的抗污染能力, 膜孔不易被堵塞。UiO-66-NH₂/PES 膜和 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜分别随着 UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂ 粒子质量分数的提高, BSA 溶液的通量先下降后上升, UiO-66-NH₂/PES 膜在 UiO-66-NH₂ 质量分数 2.5% 时(N-2.5)呈现回升现象, 而 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜在 PVP-UiO-66-NH₂ 质量分数为 1.5% 时(P-1.5)膜出现回升。这是因为, 与 UiO-66-NH₂/PES 膜相比, PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜表面的亲水性增强, 并且孔隙率提升, 特别是 P-1.5 的孔隙率(73.21%)超过了 N-2.5 的孔隙率(71.13%), 所以在相对较低的粒子质量分数下出现了 BAS 溶液通量回升现象。

从图 9b 的截留率结果可以看出, UiO-66/PES、UiO-66-NH₂/PES 和 PVP-UiO-66-NH₂/PES 3 种膜的截留率随着 MOFs 粒子质量分数的增加而减小, 这是因为, 加入 MOFs 粒子后, 超滤膜的孔隙率提高, 尤其是 25~50 nm 孔径的比例增大。因此, 纯水通量增加的同时无法有效截留 BSA。然而, 由于 PVP-UiO-66-NH₂ 与 PES 基体之间具有很强的相互作用, MOFs 粒子分散性好, 共混超滤膜具有良好的稳定性, 因此, PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜的截留率基本维持在 89%。

2.7 力学性能分析

图 10 为 U-0、U-2.5、N-2.5 和 P-2.5 的力学性能测试结果。

从图 10 可以看出, 相比于 U-0 的拉伸强度 2.02 MPa 和断裂伸长率 8.1%, U-2.5 的力学性能显著下降(拉伸强度 1.47 MPa 和断裂伸长率 4.9%)。这是因为, UiO-66 粒子的团聚破坏了 PES 膜结构, 导致超滤膜中的指状孔结构变得弯曲且大小不一, 从而降低了膜的力学强度; N-2.5 的断裂强度为 2.58 MPa, 断裂伸长率为 11.0%, 而 P-2.5 的断裂强度达到了 3.06 MPa, 断裂伸长率达到了 14.3%, 这两种膜力学性能的提高, 主要原因在于, UiO-66-NH₂ 和 PVP-UiO-66-NH₂ 的分散效果更好, 与膜有更强的相互作用, 使超滤膜具有更均匀、稳定且能够保持直立的指状孔, 这能够增强膜的力学性能, 说明 PVP-UiO-66-NH₂ 能够有效改善超滤膜的力学性能。

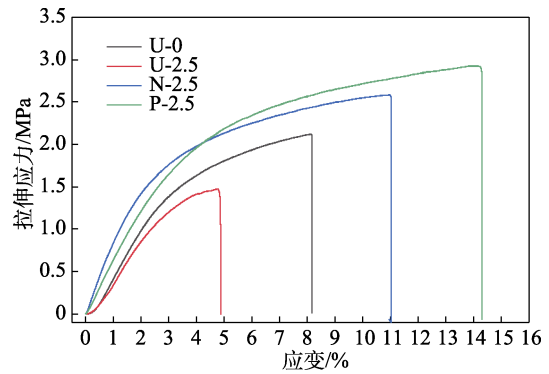


图 10 U-0、U-2.5、N-2.5 和 P-2.5 的应力-应变曲线
Fig. 10 Stress-strain curves of U-0, U-2.5, N-2.5 and P-2.5

2.8 抗污染性和长期稳定性分析

图 11 为 U-0、U-2.5、N-2.5 和 P-2.5 的抗污染性和长期稳定性测试结果。

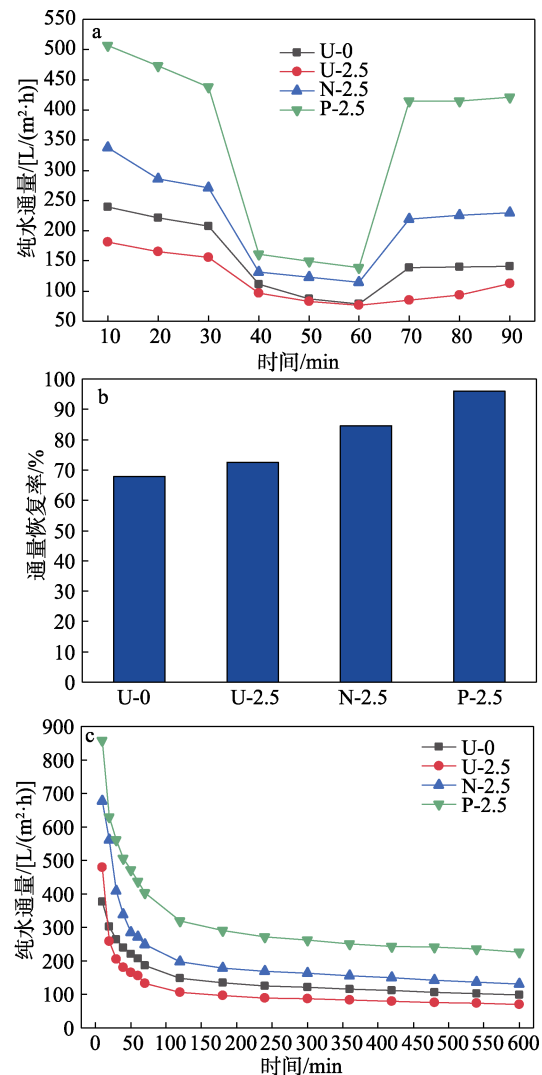


图 11 U-0、U-2.5、N-2.5 和 P-2.5 的 1 个污染-清洗循环周期内的通量变化曲线 (a)、通量恢复率 (b) 和长期稳定性 (c)

Fig. 11 Flux change curves in a pollution-cleaning cycle (a), flux recovery rate (b) and long-term stability (c) of U-0, U-2.5, N-2.5 and P-2.5

从图 11a、b 可以看出, 在 1 个污染-清洗循环周期内, U-0、U-2.5、N-2.5 和 P-2.5 均具有一定的通量恢复能力, P-2.5 表现更好, 其通量恢复率高达 95.97%。这是因为, 与 U-2.5 和 N-2.5 相比, P-2.5 亲水性更好, 而且, PVP-UiO-66-NH₂ 具有更好的分散性, 使 P-2.5 的孔径更均匀, PVP-UiO-66-NH₂ 与 PES 基底的相互作用强, 进而提升了超滤膜的抗污染能力。而且, P-2.5 中均匀直立的指状孔结构不易滞留污染物。因此, 当 P-2.5 受到污染后, 经过简单的水洗可以迅速将污染物冲洗出去, 所以能够恢复大部分的通量。

从图 11c 可以看出, 在经过一段长时间水流过滤后, 由于膜孔被挤压等原因, 所有测试的超滤膜的纯水通量均不断下降。经过 600 min 的冲刷, U-2.5 的纯水通量降至约 100 L/(m²·h), N-2.5 的纯水通量 < 200 L/(m²·h), 而 P-2.5 的纯水通量能保持在 300 L/(m²·h) 左右。这是因为, P-2.5 具有更好的力学性能, 其膜孔挤压后不易被收缩; 同时, PVP-UiO-66-NH₂ 具备良好的稳定性, 即使在长时间过滤后也不易从膜中脱离, 从而维持了纯水通量的稳定性。

2.9 超滤膜中 MOFs 粒子的稳定性分析

图 12 为在 pH=4 的盐酸中模拟污染物测试 U-0、U-2.5、N-2.5 和 P-2.5 中 MOFs 粒子的稳定性结果。

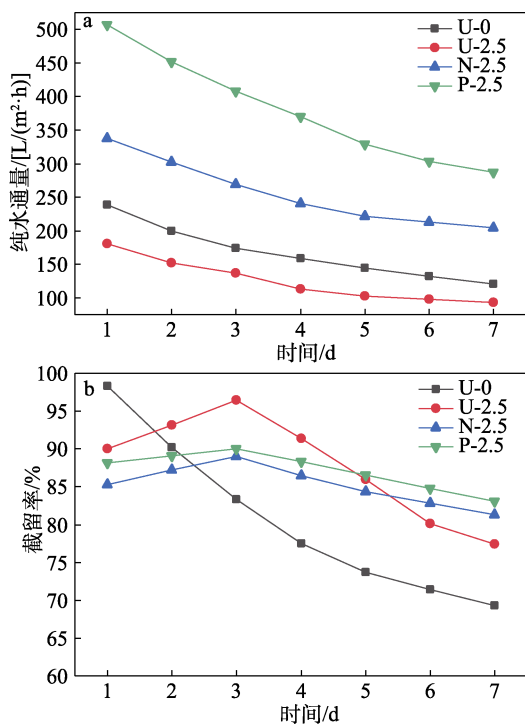


图 12 U-0、U-2.5、N-2.5 和 P-2.5 经盐酸污染后纯水通量 (a) 和截留率 (b)

Fig. 12 Water flux (a) and retention rate (b) of U-0, U-2.5, N-2.5 and P-2.5 after hydrochloric acid pollution
从图 12a 可以看出, U-2.5 的纯水通量随测试时

间的增加下降非常严重, 这是因为, 在强酸性溶液中, 膜基体受到污染, 导致纯水通量降低; 同时, UiO-66 粒子会从共混超滤膜中脱落, 导致超滤膜性能进一步下降^[24]。而 P-2.5 在污染后的 1~7 d, 纯水通量从预压后的 506.9 L/(m²·h) 降至 305.0 L/(m²·h), 表现出较强的稳定性。从图 12b 可以看出, 在污染前期 (1~3 d), U-2.5、N-2.5 和 P-2.5 的截留率出现回升的情况, 这是因为, 此阶段膜基体受损程度较小, 粒子脱落导致共混膜的粒子含量接近 PES 原膜 (U-0), 所以随着污染时间的延长, 共混基质的截留率反而增加, 因为 U-2.5 截留率回升程度最大, 说明其膜中的 UiO-66 脱落得最多, 而在这个阶段, P-2.5 的变化幅度较小, 表明 PVP-UiO-66-NH₂ 粒子脱落较少。这是因为, 在 UiO-66 上引入 PVP 和氨基后, 能显著增强 MOFs 粒子与 PES 基体之间的相互作用, 提高粒子的稳定性。在污染后期 (3~7 d), 随着污染程度的加深, 膜基体受损程度增大, 所有超滤膜截留率都开始下降。在此期间, 同样观察到, P-2.5 的降低幅度较小, 进一步表明 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜具有良好的稳定性和抗污染能力。

3 结论

本文通过在 MOFs 粒子 UiO-66 上引入氨基和 PVP 得到改性的 MOFs 粒子 PVP-UiO-66-NH₂, 再将其与 PES 共混制备了超滤膜 PVP-UiO-66-NH₂/PES。

(1) 改性的 MOFs 粒子 PVP-UiO-66-NH₂ 与 PES 膜之间的相互作用明显增强, 在 PES 膜表面的分散性显著提高, 并消除了因为粒子团聚造成的膜缺陷。

(2) 掺加 PVP-UiO-66-NH₂ 质量分数 2.5% 的 PVP-UiO-66-NH₂/PES 膜 (P-2.5) 纯水通量为 506.9 L/(m²·h), 有良好的抗污染能力和长期稳定性, 被 BSA 污染后经简单水冲洗, 通量恢复率为 95.97%, 600 min 过滤后, 水通量能维持在 300 L/(m²·h) 左右, 其断裂强度由纯 PES 膜的 2.02 MPa 提高到 3.06 MPa, 断裂伸长率达到了 14.3%。

本文对制备稳定的改性 UiO-66/PES 共混超滤膜具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] IRSHAD K, LAI Z P. Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges[J]. *Chemosphere*, 2023, 316: 137669.
- [2] HAMOUDA M M, HANAN S, GOMAA A M A. Membranes for oil/water separation: A review[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9 (27): 2200557.
- [3] SUN P Z, MA R Z, DENG H, *et al.* Intrinsic high water/ion selectivity of graphene oxide lamellar membranes in concentration

- gradient-driven diffusion[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(12): 6988-6994.
- [4] UTJOK W R S, KHOIRUDDIN K, ANITA K W, *et al.* High-performance ultrafiltration membrane: Recent progress and its application for wastewater treatment[J]. *Current Pollution Reports*, 2021, 7: 448-462.
- [5] WIRGINIA T, MAREK G. Long-term performance of ultrafiltration membranes: Corrosion fouling aspect[J]. *Materials*, 2023, 16(4): 1673.
- [6] ROUZAN S, MOHAMMAD Y A, MOHAMMAD A A. Recent developments in ultrafiltration membrane technology for the removal of potentially toxic elements, and enhanced antifouling performance: A review[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 31: 103162.
- [7] HAMIDREZA R, VAHID V, ATEFEH A, *et al.* Structural manipulation of PES constituents to prepare advanced alternative polymer for ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(20): 48690.
- [8] WANG W, SHI Y P, ZHANG P, *et al.* Fabrication of an antifouling GO-TiO₂/PES ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(39): 51165.
- [9] MUAYAD A, STEFAN J D S, JIANG S X, *et al.* Long-term stable metal organic framework (MOF) based mixed matrix membranes for ultrafiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 119339.
- [10] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [11] WANG W (王薇), ZHANG Q (张倩), YIN Y Y (殷艳艳). Preparation and hydrophilicity of UiO-66 modified PVDF ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University (天津工业大学学报)*, 2019, 38(4): 18-23.
- [12] FARHAD A, HOSSEIN M, MASHALLAH R, *et al.* UiO-66 metal-organic frameworks in water treatment: A critical review[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 125(5): 100904.
- [13] HAN H M (韩慧敏), YUAN J K (袁静柯), HE B (何柏), *et al.* Progress on synthesis, structure and application of UiO-66[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1187-1201, 1238.
- [14] KONSTANTIN L T, SERGEI A K, TAMARA S K. NH₂-modified UiO-66: Structural characteristics and functional properties[J]. *Molecules*, 2023, 28(9): 3916.
- [15] MAHYA S, SIRUS Z, ALI A Z, *et al.* Designing of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane with thermal stability and high fouling resistance using melamine-modified zirconium-based metal-organic framework (UiO-66-NH₂/MOF)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117010.
- [16] XIAO F, CAO M, CHEN Y B. MOFs-mediated nanoscale Turing structure in polyamide membrane for enhanced nanofiltration[J]. *Desalination*, 2022, 544: 116146.
- [17] JIA M M (贾明民), FENG Y (冯艺), QIU J H (邱健豪), *et al.* Advances in the synthesis and functionalization of UiO-66 and its applications in membrane separation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(9): 3471-3483.
- [18] ALEXANDER A K, OLEKSANDR O S, OLIVIER L, *et al.* Direct probing of vibrational interactions in UiO-66 polycrystalline membranes with femtosecond two-dimensional infrared spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(42): 9793-9800.
- [19] XIAO F, HU X Y, CHEN Y B, *et al.* Porous Zr-based metal organic frameworks (Zr-MOFs) incorporated thin film nanocomposite membrane toward enhanced desalination performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 47390-47403.
- [20] CAO M, XIAO F, YANG Z J, *et al.* Purification of oil-containing emulsified wastewater via PAN nanofiber membrane loading PVP-UiO-66-NH₂[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121514.
- [21] ZHANG Q, FAN L J, LIU W B, *et al.* Synthesis of core-shell structure UiO-66-NH₂@Ni-MOF composite for the effective removal of uranium(VI)[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 124: 311-322.
- [22] LIN H H, TANG Y H, MATSUYAMA H, *et al.* Dissipative particle dynamics simulation on the membrane formation of polymer-solvent system via nonsolvent induced phase separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548(15): 288-297.
- [23] MOHAMMAD A, DANA A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122383.
- [24] LIU Y, LIN S, LIU Y N, *et al.* Super-stable, highly efficient, and recyclable fibrous metal-organic framework membranes for precious metal recovery from strong acidic solutions[J]. *Small*, 2019, 15(10): 1805242.
- (上接第 2412 页)
- [7] WANG W T, FAN X Q, QIU J J, *et al.* Extracorporeal magnetic thermotherapy materials for self-controlled temperature through phase transition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1279-1286.
- [8] WANG C M, HUANG Z, WANG T J, *et al.* Light-thermal-electric energy conversion based on polyethylene glycol infiltrated carboxymethylcellulose sodium-derived carbon aerogel[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 267: 1-11.
- [9] ZHANG M (张默). Preparation and performance optimization of polyethylene glycol/chitosan based composite phase change materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University (兰州大学), 2023.
- [10] HUANG J W (黄俊文), TANG F (唐峰), LI Y Z (李营战), *et al.* Preparation of MXene/CNF composite aerogel and its photothermal conversion performance[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences) (浙江理工大学学报: 自然科学版)*, 2021, 45(6): 744-750.
- [11] TAO D D, BAI H Y, LIU S L, *et al.* Research progress of cellulose aerogel materials[J]. *Cellulose Science and Technology*, 2011, 19(2): 64-75.
- [12] GU B B (顾冰冰). High-performance organic nano-optical therapeutic reagent design and its anti-tumor research[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications (南京邮电大学), 2020.
- [13] WU J (吴京), WANG X F (王先锋), XUE D (薛东), *et al.* Preparation and properties of PDA-coated photothermal phase change microcapsules[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(3): 489-495.
- [14] SU Y P (苏玉培), PAN H (潘昊), LIU D D (刘丹丹), *et al.* Advances in polydopamine-based drug delivery systems for tumor targeting[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica (药学报)*, 2022, 57(1): 25-35, 275.
- [15] ZOU Y, CHEN X F, YANG P, *et al.* Regulating the absorption spectrum of polydopamine[J]. *Science Advances*, 2020, 6(36): eabb4696.
- [16] CHEN H J Y (陈黄敬一), YU J (俞娟), JIANG J (蒋杰), *et al.* Research progress of TEMPO oxidation modified natural polysaccharide nanofiber reinforced composites and their functionality[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合相变材料学报)*, 2022, 39(4): 1425-1445.
- [17] YANG J, TANG L S, BAO R Y, *et al.* Largely enhanced thermal conductivity of poly(ethylene glycol)/boron nitride composite phase change materials for solar-thermal-electric energy conversion and storage with very low content of graphene nanoplatelets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 481-490.
- [18] WANG X G (王信刚), LEI W Y (雷为愉), ZHU J L (朱街禄), *et al.* Thermal response and photothermal conversion properties of reversible thermochromic phase change microcapsules[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2023, 37(20): 198-203.
- [19] WANG H (汪恒). Functionalized modification of cellulose aerogel and its mechanism of enhancing the performance of phase change energy storage materials[D]. Guizhou: Guizhou University (贵州大学), 2022.