

# 基于多巴胺亲水改性的聚丙烯中空纤维膜 及油水分离性能研究

李玉懂<sup>1</sup>, 张晶<sup>1</sup>, 李妍妍<sup>1</sup>, 肖长发<sup>2</sup>, 刘振<sup>1\*</sup>

(1. 天津工业大学, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;

2. 上海工程技术大学 纤维材料研究中心, 上海 201620)

**摘要:** 基于多巴胺(DA)氧化自聚合机理,通过3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560)上的环氧基与聚乙烯亚胺(PEI)上的伯胺发生开环反应,使两者交联并涂覆于聚丙烯中空纤维膜(PPHFM)表面,然后DA在弱碱性环境下被氧化成醌基与PEI的氨基发生迈克尔加成或席夫碱反应,使DA进一步与PEI交联,进而涂覆在膜表面.通过ATR-FTIR、XPS、SEM和AFM对膜表面化学组成和表面形貌进行表征,还对改性膜进行亲水性和油水分离性能测试.结果表明,改性膜的纯水通量从原膜的 $(124.8 \pm 6.3) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提高到 $(363 \pm 8.1) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ .对不同种类的水包油乳液的分离效率均达96%以上,通量恢复率均高于86%,说明改性膜PPHFM-KH560/PEI-PDA具有较好的渗透性、抗油污性能 and 重复使用性能.此外,改性膜在酸性、弱碱性和高浓度盐溶液环境下均表现出良好的化学稳定性,有利于高效地处理复杂成分的含油废水,具有广阔的应用前景.

**关键词:** 聚丙烯中空纤维膜; 亲水性; 多巴胺; 防污; 油水分离

**中图分类号:** TQ028; TB324 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0020-12

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.003

近年来,随着工业化的快速发展,生产过程中石油泄漏和含油废水的过量排放,影响了生态环境和人体健康<sup>[1-3]</sup>,造成了水资源的严重短缺<sup>[4]</sup>.含油废水中含有复杂的化学物质,对动植物的生长具有负面影响,增加了人类患癌症的风险<sup>[5]</sup>.因此,对含油废水的处理已成为亟待解决的重要问题,在世界范围内具有重要意义和紧迫性.

传统的油水分离技术包括气浮法、重力分离法、生物降解法、混凝法、吸附分离法等<sup>[6-8]</sup>.虽然这些

方法在一定程度上可以有效地处理分离自由漂浮油和不稳定的分散油,但是不适合处理含表面活性剂稳定的乳化油,特别是溶解状态和粒径小于 $20 \mu\text{m}$ 的乳化状态的油水混合物<sup>[9]</sup>.而且这些方法在处理油水混合物方面的效果并不理想,其效率低、成本高,化学试剂回收困难,容易产生二次污染等,极大地限制了它们的应用范围.因此,研发绿色、高效、节能的油水分离技术对保护生态环境和人类健康具有重要意义.与传统的分离方法相比,膜分离技术在油

收稿日期: 2024-03-13; 修改稿收到日期: 2024-05-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(52173038)

第一作者简介: 李玉懂(1996-),男,河南商丘人,硕士生,研究方向为中空纤维膜的制备及油水分离性能研究.\* 通讯作者, E-mail: poly1122@sina.com

引用本文: 李玉懂,张晶,李妍妍,等.基于多巴胺亲水改性的聚丙烯中空纤维膜及油水分离性能研究[J].膜科学与技术,2024,44(5):20-31.

Citation: Li Y D, Zhang J, Li Y Y, et al. Polypropylene hollow fiber membrane based on dopamine hydrophilic modification and oil-water separation performance study[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 20-31.

水乳液的处理中具有分离效率高、成本低、环保、操作简单、易于产业化等优点,被认为是一种很有前途的油水分离技术<sup>[10]</sup>。膜分离技术不仅可以分离游离态、分散态等油水混合物,还可以分离水包油(O/W)和油包水(W/O)等粒径小于 20  $\mu\text{m}$  的乳化态下的油水混合物。在油水分离技术中,膜分离技术因其空间利用率高,在废水处理领域得到了广泛的应用<sup>[11]</sup>。

近年来,大多数关于油水分离膜的研究都集中在平板膜上。众所周知,平板膜由于单位体积膜面积非常低、占地面积大、清洗维护成本高,使它们仅仅在实验室研究中作为膜组件所使用<sup>[12-14]</sup>。此外,平板膜在死端过滤模式下对轻质油/水乳液分离效果差,限制了其在实际应用中处理各类油/水乳液的普适性。这是因为轻质油滴向上的趋势导致与膜表面接触不充分,无法进行破乳分离。相比之下,中空纤维膜具有优异的自支撑性能、单位体积填装密度大、结构简单、清洗维护成本低等优点,被广泛应用于水处理、废水处理、气体分离、膜蒸馏等领域<sup>[15-16]</sup>。

PPHFM 与其他有机膜相比,因其优异的化学稳定性和热稳定性、机械强度高、价格低廉、耐化学腐蚀而被广泛关注。然而,由于 PPHFM 具有较高疏水性,容易吸附油滴而被污染,降低其渗透通量和分离效率,从而极大地限制了其在含油废水领域的应用<sup>[17]</sup>。因此,将膜的疏水性转化为高亲水性和水下超疏油性已被证明是解决膜堵塞、膜通量减小问题的有效途径。提高膜亲水性的方法有很多,包括共聚<sup>[18]</sup>、共混<sup>[19]</sup>、表面接枝<sup>[20]</sup>、表面涂覆<sup>[21]</sup>等。其中,表面涂覆因其简单、高效而备受关注。但由于亲水涂层和基膜之间一般是通过氢键和范德华力作用的,缺乏一些化学键,在使用的过程中,亲水涂层很容易脱落,使改性膜的亲水性严重降低,并且脱落的涂层非常容易对水体造成二次污染。因此,稳定性好、附着力强的涂层技术正受到越来越多的研究者关注。

贻贝启发的表面修饰化学因其简单、通用性和广泛的适用性而备受关注<sup>[22]</sup>。聚多巴胺(PDA)作为多巴胺自发氧化聚合的产物,被认为是一种很有前途的“生物胶”,主要是因为它可以在几乎所有类型的表面上沉积和形成涂层<sup>[23]</sup>。在弱碱性条件下,DA 的茶酚部分在氨基末端物质的辅助下,通过迈克尔加成和席夫碱反应产生类似贻贝的黏附涂层<sup>[24]</sup>。Yan 等<sup>[25]</sup>利用 DA 和(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷

(APTMS)烷氧基水解之间的迈克尔加成/席夫碱反应对聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面进行改性,改性膜具有优异的亲水性和水下超疏油性能,可以有效分离各种油水乳液,分离效率达到 98% 以上,纯水通量比原始 PVDF 膜提高了 6 倍。Luan 等<sup>[26]</sup>采用共沉积技术对陶瓷膜进行表面改性,将 DA 和 PEI 共沉积形成中间层并在膜表面引入叔胺,使用 2-溴乙基磺酸钠(SBES)与叔胺进行季铵化反应生成磺胺型两性离子。经过改性后陶瓷膜具有较高的亲水性和较低的水下油黏附性,CM-PDA/PEI-S 膜对水包大豆油乳液的分离效率在 98% 以上,也说明了两性离子功能化陶瓷膜具有更好的抗污染性。Xu 等<sup>[27]</sup>通过 DA 自聚合和溶胶-凝胶法结合制备了具有亲水基团和微纳粗糙结构的超亲水和水下超疏油性  $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{PTFE}$  膜,由于多巴胺 DA 的存在,不仅可以与  $\text{SiO}_2$  NPs 稳定地结合,还可以提高膜的表面粗糙度,使改性膜具有超高的亲水性。改性膜对油水混合物和水包油乳液均具有较高的渗透通量,分别为 6 183 和 4 389  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,分离效率均在 99.7% 以上,在酸性、碱性和盐溶液中浸泡 24 h 改性膜表现出优异的化学稳定性,经过 20 次循环后,改性膜的分离效率仍能达到 98.7% 以上,说明  $\text{SiO}_2/\text{PDA}/\text{PTFE}$  膜具有良好的抗污染性能。

仿生化学研究发现多巴胺能通过氧化自聚合反应在各种基材表面形成牢固的黏附层,其实验过程操作简单且涂层稳定,因此成为了研究热点。本研究选择 DA 和 PEI 作为亲水改性材料,通过表面涂覆的方法将其涂覆于 PPHFM 的表面,使改性膜表面含有丰富的亲水基团,从而制备了具有优异的亲水性和较高的抗污染性能的改性 PPHFM。研究了 DA、PEI 和 KH560 浓度以及改性时间对改性膜的亲水性和表面形貌的影响。最后对改性膜进行油水分离、抗污染性能和稳定性测试。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

PPHFM(外径 0.55 mm,内径 0.45 mm)由国家海洋局海水淡化与综合利用研究所提供;盐酸多巴胺(DA,质量分数 98%)、聚乙烯亚胺(PEI,相对分子质量 600)、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris,质量分数  $\geq 99\%$ )和 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560,质量分数 97%)均购自上海阿拉丁生化科技有限公司。甲苯、石油醚、盐酸、无水乙醇

(EtOH)、氯化钠、氢氧化钠,均为分析纯,天津风船化学试剂科技有限公司. 煤油(航空)实验试剂购自福晨(天津)化学试剂有限公司. 吐温-80(CP)购自天津科密欧化学试剂有限公司. 去离子水(DI)由实验室自制. 所有试剂在使用前均经过纯化.

## 1.2 实验过程

采用两步涂覆法对 PPHFM 进行改性. 第一步是将 KH560 和 PEI 涂覆在膜表面;第二步是将 DA 涂覆在第一步的改性膜上,最终得到改性膜. 预处理:取若干根长度为 20 cm 的 PPHFM,使用环氧树脂进行封端处理,之后放入去离子水和 EtOH 中交替超声 30 min,以去除膜表面的杂质,然后放入烘箱烘干,以备后续实验使用.

第一步:将 PEI 和 KH560 以不同浓度溶解于去离子水中,其中 PEI 的质量浓度分别为 0.5、1.0、

1.5、2.0 和 2.5 g/L, KH560 的质量浓度分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0 g/L. 置于磁力搅拌器(25 °C, 300 r/min)上搅拌 10 min,形成均一溶液,然后将预处理好的 PPHFM 放入上述溶液中,在 60 °C 下油浴锅中反应 5 h 后取出膜,用去离子水和 EtOH 多次冲洗以去除杂质,在 40 °C 的真空烘箱中干燥 6 h,所得膜命名为 PPHFM-KH560/PEI. 第二步:配制 Tris-HCl(50 mmol/L, pH = 8.5, 100 mL)缓冲液,将不同含量的 DA(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5 和 2.0 g/L)溶解于上述缓冲液中. 将 PPHFM-KH560/PEI 浸入溶液中,在 25 °C 的摇床中振荡一段时间,反应结束后取出膜用去离子水充分冲洗,然后在 40 °C 真空烘箱中干燥 2 h,所得膜命名为 PPHFM-KH560/PEI-PDA. PPHFM 表面化学反应机理,如图 1 所示.

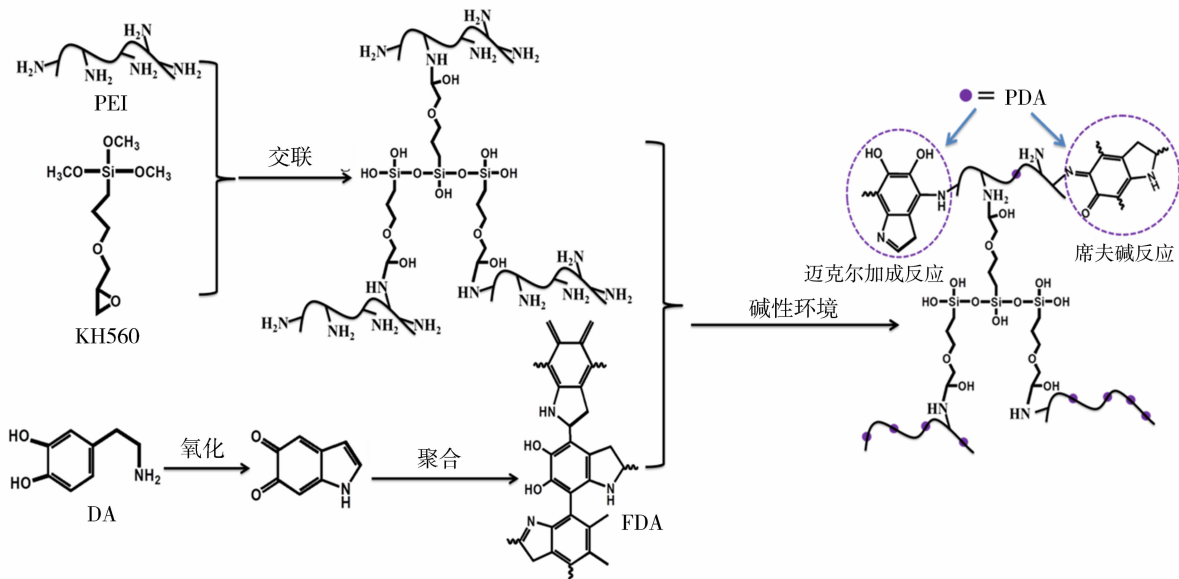


图 1 PPHFM-KH560/PEI-PDA 制备过程反应机理<sup>[20,28-30]</sup>

Fig. 1 Reaction mechanism of PPHFM-KH560/PEI-PDA preparation process<sup>[20,28-30]</sup>

## 1.3 结构表征

### 1.3.1 膜表面的物理化学性质表征

利用冷场发射扫描电子显微镜(SEM, Regulaus 8100, 日本日立公司)对改性前后膜的表面和横断面形貌进行表征. 利用原子力显微镜(AFM)分析膜表面的粗糙度,每个样品进行 5 次测试,取平均值作为最终结果. 利用傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet iS50, 美国赛默飞公司)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-alpha, 美国 Thermo-fisher 公司)对膜表面的特征峰和化学成分进行分析. 利用德国 KRUSS 公司生产的 DSA 30S 型全自动接触角

测量仪测定膜表面水接触角,每个样品测试 5 次,取平均值. 利用比利时公司生产的 Porolux 1000 型毛细流孔径仪测定改性前后膜的孔径分布和平均孔径.

### 1.3.2 膜的渗透性能测试

利用实验室自制的渗透通量测试装置. 将膜组件放在装置中,开启蠕动泵,使流量控制在 80 L/h;打开真空泵并调节压力至-0.09 MPa,使纯水或油水乳液从膜的外表面流入,从内表面流出渗透液,预压 10 min 后进行测试,每 5 min 测量 1 次渗透液的质量,每个样品测试 5 次,取平均值. 利用式(1)计算

渗透通量.

$$J=\frac{m}{A\times t}$$
(1)

式中: $J$  为膜的渗透通量,kg/(m<sup>2</sup>·h); $m$  为  $t$  时间内收集的渗透液的质量,kg; $A$  为膜的有效面积,m<sup>2</sup>; $t$  为渗透时间,h.

1.3.3 膜的分离性能测试

将 20 mg 的吐温-80 溶于 99 mL 的去离子水中,加入 1 mL 油(甲苯、煤油、石油醚).在 60 kHz 下超声 30 min,然后以 1 500 r/min 的速度机械搅拌 6 h,制得稳定的水包油乳液.利用光学显微镜(BX43,日本 Olympus 公司)观察不同油水乳液过滤前后液滴中油滴分布.动态光散射力度分析仪(DLS)对乳液的粒径分布进行测量.利用总有机碳分析仪(TOC)测试水包油乳液过滤前后的油浓度.利用式(2)计算油水乳液的截留率.

$$R=(1-\frac{C_p}{C_f})\times100\%$$
(2)

式中: $R$  为油水乳液的截留率,%; $C_f$  为进料液的油质量浓度,g/L; $C_p$  为滤液的油质量浓度,g/L.

然后,将膜取出使用去离子水反复清洗 30 min 后,重新测量膜的纯水通量为  $J_{w1}$ . 利用式(3)计算膜的通量恢复率(FRR).

$$FRR=\frac{J_{w1}}{J}\times100\%$$
(3)

1.3.4 化学稳定性

通过将改性膜放在不同化学环境中(pH=2、5、9、12、14 和 5 mol/L NaCl 溶液中)浸泡 24 h,取出改性膜清洗干净,然后,对其 WCA 进行测试,通过改性膜的 WCA 变化来表征膜的化学稳定性.

2 结果与讨论

2.1 改性膜的表面化学组成分析

图 2 是原膜和改性膜的 ATR-FTIR. 与 PPHFM 相比,PPHFM-KH560/PEI 在 1 103 和 1 047 cm<sup>-1</sup> 处出现了 2 个新的吸收峰,分别为 KH560 中的 Si-O-Si 和 Si-O-C 伸缩振动峰,在 1 665 cm<sup>-1</sup> 处存在 PEI 的 N-H 弱吸收峰,说明已成功的将 KH560 和 PEI 涂覆于 PPHFM 表面. PPHFM-KH560/PEI-PDA 在 1 612 cm<sup>-1</sup> 处存在 C=N 键的吸收峰,在 3 200~3 500 cm<sup>-1</sup> 范围内出现 1 个宽吸收峰<sup>[31]</sup>,这是由于 PDA 中的 N-H 和 O-H 的伸缩振动引起的. 结果表明,PDA 成功通

过迈克尔加成或席夫碱反应在 PPHFM-KH560/PEI-PDA 表面形成涂覆层.

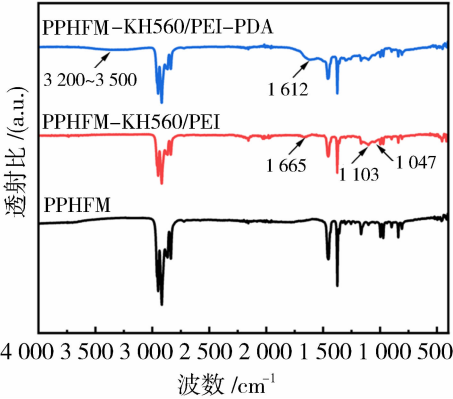


图 2 原始膜和改性膜的 ATR-FTIR 图谱  
Fig. 2 ATR-FTIR profiles of pristine and modified membranes

图 3 是改性前后膜的 XPS 能谱图. 对于原膜和改性膜来说,在 285 eV 处都出现了 C 1s 峰. 而经过 KH560/PEI 改性后,膜表面显示 C 1s 峰强度降低,因为改性膜中的 C 元素的含量占比降低,同时在 532 eV 处出现了 O 1s 特征峰、在 400 eV 处出现 N 1s 特征峰、在 102 eV 处出现 Si 2p 特征新峰. 其中 O 元素和 Si 元素来源于 KH560 的水解产物,N 元素来源于 PEI. 与 PPHFM 和 PPHFM-KH560/PEI 相比,PPHFM-KH560/PEI-PDA 表面的 N 1s 峰和 O 1s 峰强度均显著增强了,这说明聚多巴胺已成功涂覆于改性膜表面. 这些结果表明已成功对 PPHFM 进行了亲水化改性. 表 1 显示了 PPHFM 和不同改性膜的表面元素含量百分比,随着改性的进行,O/N 值增加,进一步证明了在 PPHFM 表面的多巴胺含量增多.

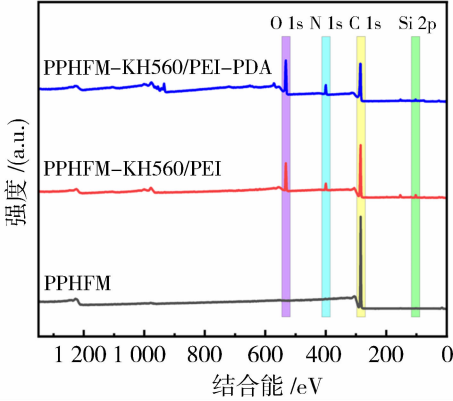


图 3 原膜和改性膜的 XPS 图谱  
Fig. 3 XPS profiles of raw and modified membranes



表 1 PPHFM 和改性膜的表面元素组成与含量

Table 1 Surface atomic composition and content of PPHFM and modified membranes

| 膜样品                 | 元素摩尔分数/% |       |      |      | O/N(摩尔比) |
|---------------------|----------|-------|------|------|----------|
|                     | C        | O     | N    | Si   |          |
| 原始 PPHFM            | 100      | —     | —    | —    | —        |
| PPHFM-KH560/PEI     | 75.41    | 14.7  | 6.5  | 3.38 | 2.261    |
| PPHFM-KH560/PEI-PDA | 65.44    | 25.91 | 8.06 | 0.58 | 3.215    |

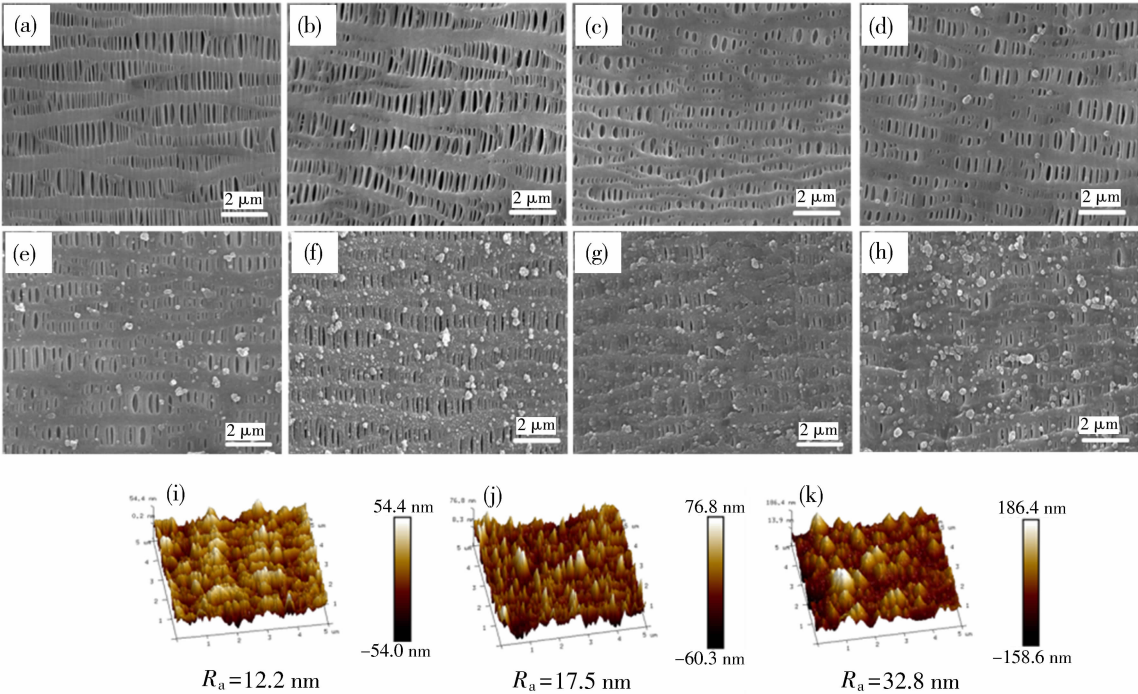
2.2 改性膜的表面形貌分析

2.2.1 KH560/PEI 浓度比和 DA 浓度对改性膜外表面形貌的影响

通过 SEM 研究了改性前后 PPHFM 的外表面形貌,如图 4 所示. 图 4(a)为 PPHFM,可以看出膜表面较光滑,并且内外贯通的孔结构均匀致密地分布在膜表面. 在反应时间为 5 h 的情况下,如图 4(b)所示,当 KH560 : PEI 质量比为 1 : 0.5 时,改性膜表面形貌没有明显的变化. 图 4(c)为 KH560 : PEI 质量比为 1 : 2,改性膜表面出现明显的亲水涂层,膜孔周围也均匀的附着一些亲水涂层,使得膜的孔壁变厚,但没有出现堵塞膜孔的现象,可以保证改性膜具有较高的渗透通量. 图

4(d)为 KH560 : PEI 质量比为 2.5 : 2,过量的 KH560 与 PEI 交联程度增加,使改性膜表面形成更多的亲水涂层和微纳米颗粒,沉积在膜表面并堵塞膜孔.

经过 DA 二次涂覆后,PPHFM-KH560/PEI-PDA 外表面出现了大量的微纳米颗粒,增加了膜外表面粗糙度,进而提高了改性膜的亲水性和抗油性. 从图 4(e)~4(h)可知,当 DA 质量浓度为 0.8 g/L 时,改性膜表面出现均匀的颗粒并且没有出现堵孔的现象;当 DA 质量浓度低于 0.8 g/L 时,改性膜表面出现较少的颗粒并且分布不均匀;当 DA 质量浓度高于 0.8 g/L 时,膜外表面微纳米颗粒逐渐增多,大量的膜孔被堵塞.



(a)PPHFM;(b)~(d)KH560 : PEI 质量比分别为 1 : 0.5,1 : 2 和 2.5 : 2 改性的 PPHFM-KH560/PEI(反应时间为 5 h);  
(e)~(h)DA 含量分别为 0.6,0.8,1.0 和 2.0 g/L 的 PPHFM-KH560/PEI-PDA(反应时间为 5 h);  
(i)PPHFM;(j)PPHFM-KH560/PEI;(k)PPHFM-KH560/PEI-PDA(反应时间为 5 h)的 AFM 三维图

图 4 原膜和改性膜的外表面形貌图和 AFM 三维图

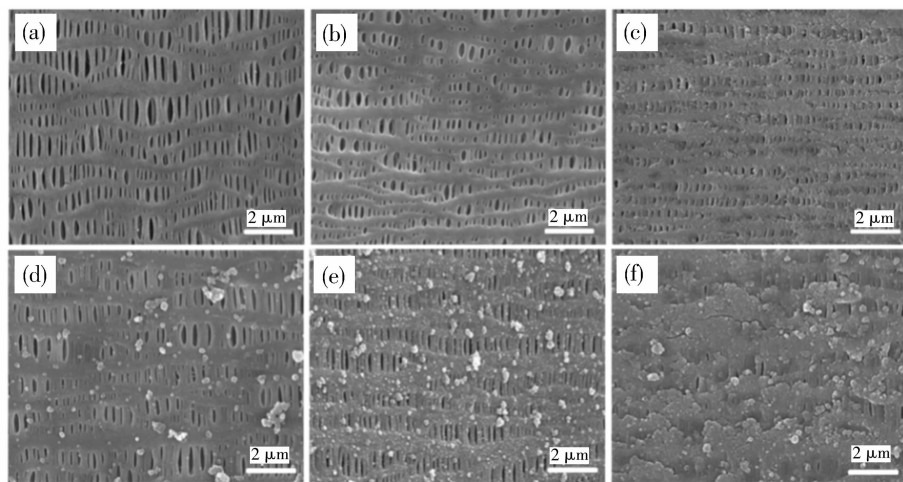
Fig. 4 Outer surface morphology and AFM 3D images of the original and modified membranes

通过 AFM 对改性前后 PPHFM 外表面粗糙度进行表征. 从图 4(i)可知, PPHFM 外表面比较光滑, 平均粗糙度  $R_a$  为 12.2 nm. 当涂覆有 KH560 和 PEI 的涂层时, 膜表面  $R_a$  增大, 为 17.5 nm, 这可能是因为两者交联在膜表面形成一定的亲水涂层, 使膜外表面粗糙度增大. 当引入 DA 后, 使得改性膜外表面形成致密的亲水涂层以及大量的微纳米颗粒, 膜外表面粗糙度进一步增大,  $R_a$  为 32.8 nm, 极大地提高了 PPHFM 表面的润湿性, 进一步提高了 PPHFM 的渗透通

量和分离性能.

## 2.2.2 反应时间对改性膜外表面形貌的影响

从图 5(a)~5(c)中可以看出, 随着反应时间从 1 h 增加到 9 h, KH560 与 PEI 两者的交联程度不断增大, 使得亲水涂层越来越多并聚集在一起, 膜孔被严重堵塞. 从图 5(d)~5(f)中可知, 当反应时间达到 5 h 时, PPHFM-KH560/PEI-PDA 外表面形成均匀的微纳米颗粒, 其表面粗糙度显著增加; 当反应时间继续增大至 11 h, 改性膜外表面形成层状颗粒堆积, 导致大量的膜孔被堵塞.



(a)~(c) KH560 : PEI 质量比为 1 : 2, 反应时间分别为 1、5、9 h;

(d)~(f) DA 质量浓度为 0.8 g/L, 反应时间分别为 3、5、11 h

图 5 原膜和改性膜的外表面形貌图

Fig. 5 Outer surface morphology of the original and modified membranes

## 2.3 改性膜的表面亲水性分析

### 2.3.1 KH560 和 PEI 浓度和反应时间对 PPHFM-KH560/PEI 亲水性能的影响

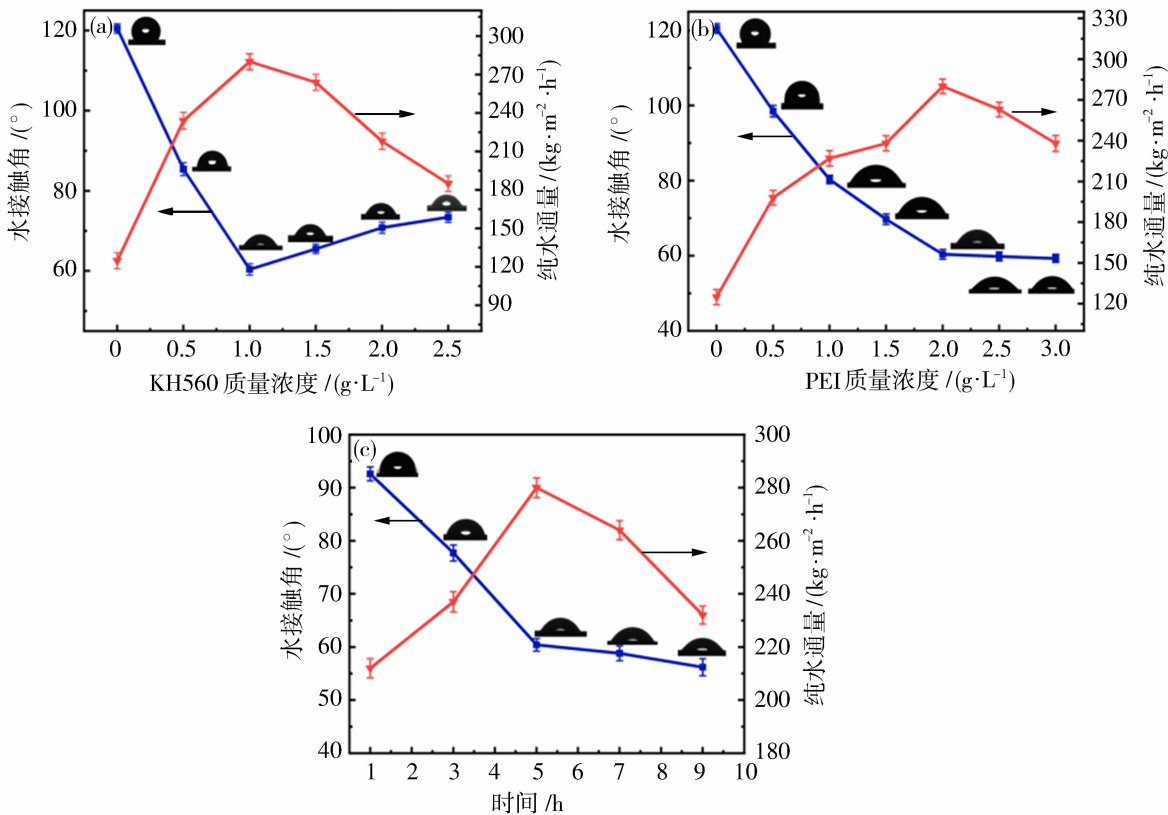
通过纯水通量( $J_w$ )和水接触角(WCA)评估了改性前后的 PPHFM 的表面润湿性和水渗透性能. 如图 6 所示, 在反应温度为 60 °C, 反应时间 5 h 的条件下, 分别研究了 KH560 和 PEI 浓度对 PPHFM-KH560/PEI 的  $J_w$  和 WCA 的影响. 由于 PPHFM 固有的疏水的性质, WCA 为  $120^\circ \pm 1.2^\circ$ , 而  $J_w$  仅仅有  $(124.8 \pm 6.3) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . 如图 6(a)所示, 随着 KH560 浓度的增加, PPHFM-KH560/PEI 改性膜的  $J_w$  先增加后降低. 当 KH560 质量浓度为 1.0 g/L 时,  $J_w$  达到最大为  $(280 \pm 6.2) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . 主要原因是 KH560 的环氧基和 PEI 的氨基发生开环反应, KH560 浓度低时, 两者交联程度较低, 结合的氨基较少, 亲水性不高; KH560 浓度高时, 两种物质容易交联过度而产生聚集体, 过量的 KH560 水解缩

合形成低聚物, 会使大量的 PEI 被包裹在聚集体内部<sup>[32]</sup>, 使其亲水性不高. 随着 KH560 浓度的增加, PPHFM-KH560/PEI 的 WCA 先降低后升高, 当 KH560 质量浓度为 1.0 g/L 时, 改性膜的 WCA 达到最低为  $60.4^\circ \pm 1.4^\circ$ . 如图 6(b)所示, 随着 PEI 浓度逐渐增加, PPHFM-KH560/PEI 的  $J_w$  先提高后下降. 当 PEI 质量浓度为 2.0 g/L 时, PPHFM-KH560/PEI 的  $J_w$  达到最大值为  $(280 \pm 6.2) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 主要原因是 PEI 浓度低时, 与 KH560 交联程度小, 导致改性膜的亲水性不高,  $J_w$  较低. 当 PEI 质量浓度超过 2.0 g/L 之后, 过量的 PEI 和 KH560 交联产物多, 容易堵塞膜孔,  $J_w$  降低. 由于 PEI 浓度的增加, 膜表面接枝的氨基越多, WCA 一直降低. 由测试结果可知, KH560 和 PEI 的最佳反应浓度为 1.0 和 2.0 g/L, 改性膜可以保持较高的亲水性和水渗透性能.

图 6(c)所示为 KH560 和 PEI 的质量浓度分别

为 1.0 和 2.0 g/L,反应温度为 60 ℃ 的条件下,反应时间对 PPHFM-KH560/PEI 的  $J_w$  和 WCA 的影响.随着反应时间的增加,PPHFM-KH560/PEI 表面的亲水物质增加,WCA 则一直降低, $J_w$  则呈现

先增加后减少的趋势.主要是因为反应时间的增加,改性膜表面涂覆的亲水物质越来越多,导致膜孔减小甚至堵塞膜孔.综合考虑  $J_w$  和 WCA,选择反应时间 5 h 作为最佳反应时间.



(a) KH560 浓度;(b) PEI 浓度 (反应温度为 60 ℃,反应时间 5 h 的条件下);  
(c) 反应时间(KH560 和 PEI 的质量浓度分别为 1.0 g/L 和 2.0 g/L,反应温度为 60 ℃ 的条件下)

图 6 KH560 和 PEI 浓度以及反应时间对 PPHFM-KH560/PEI 亲水性能的影响

Fig. 6 Effects of KH560 and PEI concentration and reaction time on the hydrophilic properties of PPHFM-KH560/PEI

### 2.3.2 DA 浓度和反应时间对 PPHFM-KH560/PEI-PDA 亲水性能的影响

使用 DA 对 PPHFM-KH560/PEI 进行第二步涂覆,主要是在第一步改性膜的表面引入大量的亲水基团并且增加了改性膜表面粗糙度.由于 DA 具有很强的黏附性,不仅提高了改性膜的亲水性,而且还进一步增强了涂层的稳定性.

如图 7(a)所示,随着 DA 浓度的增加,PPHFM-KH560/PEI-PDA 的 WCA 先减小后增大,当 DA 质量浓度为 0.8 g/L 时,WCA 达到最低为  $28.4^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$ .主要原因是 DA 氧化自聚合后与 PEI 的氨基发生迈克尔加成或席夫碱反应,使膜表面粗糙度增大,从而增加膜的亲水性.但是随着 DA 浓度继续增

加,与 PEI 的氨基继续交联,使得改性膜表面的氨基减少,因此亲水性降低. PPHFM-KH560/PEI-PDA 的  $J_w$  随着 DA 浓度的增加先增大后减少.当 DA 质量浓度为 0.8 g/L 时, $J_w$  从  $(280 \pm 6.2) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  增加到  $(363 \pm 8.1) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . 主要是因为 DA 浓度过高,氧化聚合和席夫碱反应程度增大,在改性膜表面形成更多的聚多巴胺颗粒,导致改性膜堵塞膜孔,从而  $J_w$  下降.

如图 7(b)所示,随着反应时间的增加,PPHFM-KH560/PEI-PDA 的 WCA 逐渐降低并趋于稳定;改性膜的  $J_w$  逐渐降低.由图 7(b)可知,在反应时间为 5 h 时,PPHFM-KH560/PEI-PDA 具有较低的 WCA 和较高的  $J_w$ . 因此,最佳反应时间为 5 h.

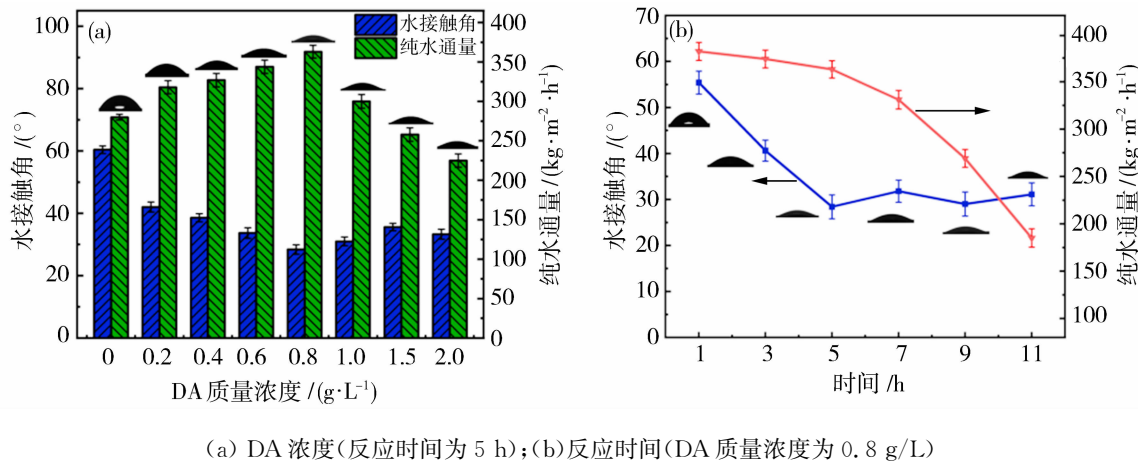


图 7 DA 浓度和反应时间对 PPHFM-KH560/PEI-PDA 亲水性能的影响

Fig. 7 Effects of DA concentration and reaction time on the hydrophilic properties of PHFM-KH560/PEI-PDA

2.4 油水乳液分离性能分析

通过分离各种不同种类的油水乳液来研究 PPHFM 和 PPHFM-KH560/PEI-PDA 的分离性能. 图 8(a)所示为 3 种不同水包油乳液的通透量( $J_0$ )和截留率( $R$ )以及通透恢复率( $FRR$ ). 结果表明, PPHFM 对石油醚、甲苯和煤油乳液的  $J_0$  分别为  $(14.8 \pm 1.4)$ 、 $(11.8 \pm 1.1)$  和  $(13.1 \pm 1.6)$   $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,  $R$  最高为  $57.6 \% \pm 0.82 \%$ . PPHFM-KH560/PEI-PDA 对石油醚、甲苯和煤油乳液的  $J_0$  分别为  $(67.4 \pm 2.5)$ 、 $(48.2 \pm 2.1)$  和  $(55.5 \pm 2.7)$   $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,  $R$  均达到  $96 \%$  以上(分别为  $96.14 \% \pm 0.48 \%$ 、 $97.47 \% \pm 0.43 \%$  和  $96.72 \% \pm 0.41 \%$ ). 这说明在油水分离过程中, 较高亲水性的 PPHFM-KH560/PEI-PDA 与乳液接触后, 可以在

膜表面快速形成致密的水合层<sup>[27,33]</sup>, 阻碍了油滴与膜表面接触, 从而使改性膜具有较高的通透通量和截留率.

在油水乳液分离时, 除了膜的通透通量和表面润湿性, 抗污染性能也是非常重要的. 油滴会在膜表面沉积形成油层, 不仅降低膜的通透通量和分离效率, 而且还会极大程度地影响膜的使用寿命和循环使用次数. 因此利用 PPHFM 和 PPHFM-KH560/PEI-PDA 对 3 种水包油乳液分离 30 min 后, 取出膜组件并用去离子水进行冲洗, 通过测量其纯水通量来计算通透恢复率. 从图 8(a)中可以看出, PPHFM 的  $FRR$  最高为  $44.38 \% \pm 0.8 \%$ , 这是由于大量的乳液油滴在 PPHFM 过滤过程中很容易吸附在膜的孔壁上, 并且很难被冲洗掉. PPHFM-

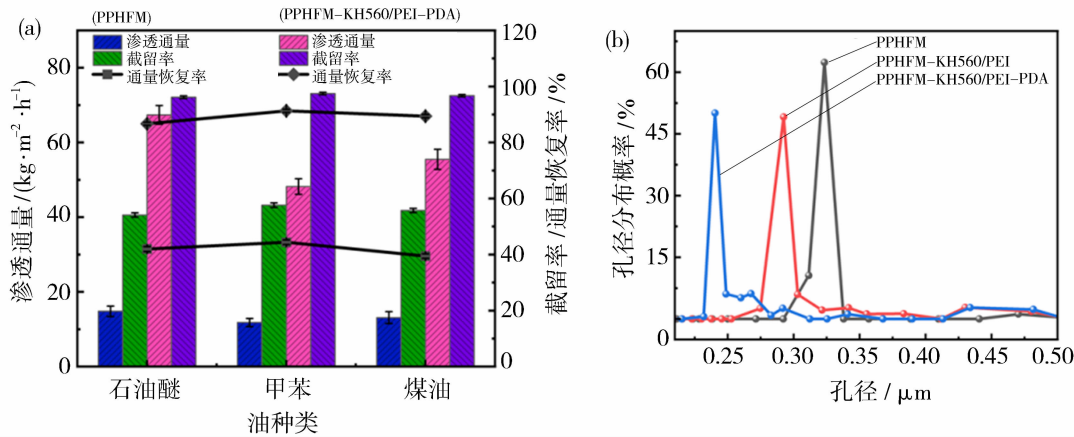
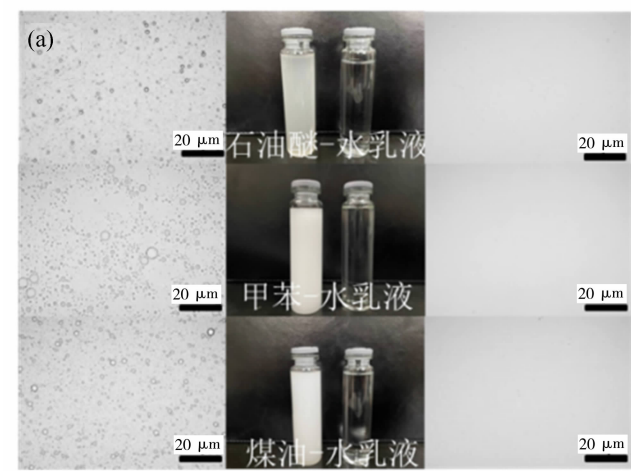


图 8 PPHFM 和 PPHFM-KH560/PEI-PDA 处理不同水包油乳液的通透通量,截留率和通透恢复率(a) 及不同 PPHFM 改性膜的孔径分布图(b)

Fig. 8 Permeate flux, retention and flux recovery of different oil-in-water emulsions treated with PPHFM and PPHFM-KH560/PEI-PDA (a), and pore size distribution of different PPHFM modified membranes (b)



KH560/PEI-PDA 分离 3 种不同水包油乳液后的  $FRR$  分别为  $86.65\% \pm 0.55\%$ 、 $91.3\% \pm 0.53\%$  和  $89.4\% \pm 0.41\%$ , 主要原因是 PPHFM-KH560/PEI-PDA 具有较高亲水性和水下超疏油性, 油滴很难进入膜的孔隙中, 只是沉积在膜表面形成油层, 很容易被冲洗掉, 使膜具有良好的抗污染性能, 有利于膜的长期循环使用. 对不同改性 PPHFM 的孔径进行测试, 如图 8(b) 所示, 经过 KH560/PEI 和 KH560/PEI-PDA 两种亲水改性后, PPHFM 的孔径逐渐降低. PPHFM、PPHFM-KH560/PEI 和 PPHFM-KH560/PEI-PDA 的平均孔径分别为  $0.32$ 、 $0.29$  和  $0.24\text{ }\mu\text{m}$ , 改性膜孔径降低主要是因为膜表面形成的亲水涂层和微纳米颗粒造成的, 与乳液粒径对比可以发现水包油乳液分离过程不仅仅是筛分原理, 还与改性膜表面的润湿性有关.



使用 PPHFM-KH560/PEI-PDA 对石油醚-水乳液、甲苯-水乳液和煤油-水乳液 3 种不同水包油乳液进行分离实验. 从图 9(a) 可知, 过滤前 3 种水包油乳液均呈现乳白色, 而过滤后则为澄澈透明, 说明改性膜对油水乳液有良好的分离效果. 利用动态光散射粒度分析仪对 3 种水包油乳液的油滴粒径进行分析, 如图 9(b) 所示, 石油醚-水乳液、甲苯-水乳液和煤油-水乳液的平均粒径分别为  $0.36$ 、 $0.56$  和  $0.48\text{ }\mu\text{m}$ . 为了进一步验证上述结果, 利用光学显微镜观察过滤水包油乳液和滤液, 从图 9(a) 中可以明显的看出, 未经过滤的 3 种水包油乳液中均可以看到许多明显的油滴, 而在 3 种滤液中则无明显的油滴. 说明了 PPHFM-KH560/PEI-PDA 对水包油乳液能够进行有效的分离, 具有良好的油水分离性能.

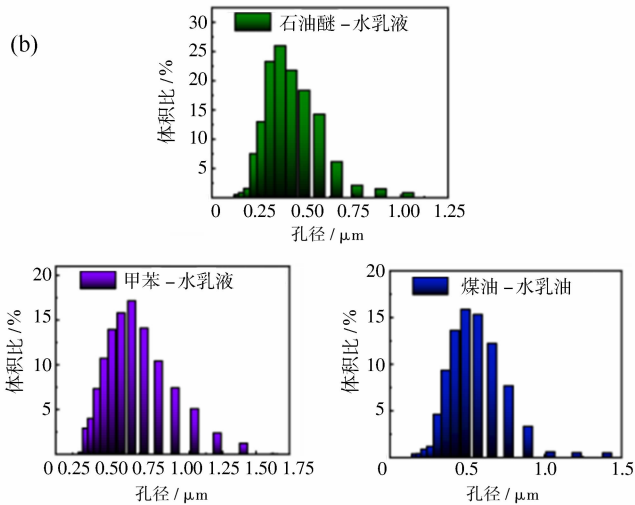


图 9 不同类型水包油乳液分离前后的光学显微镜图(a)及不同类型水包油乳液粒径分布图(b)

Fig. 9 Optical microscope images of different types of oil-in-water emulsions before and after separation (a) and particle size distribution (b)

以甲苯-水乳液为例, 通过 10 次循环过程对 PPHFM-KH560/PEI-PDA 的长期循环使用性能和抗污染性能进行评估. 每 30 min 为一个循环过程, 在此循环中每隔 5 min 得到一个油水乳液的渗透通量, 在一次循环结束后, 首先用乙醇冲洗膜表面上的油层, 再用去离子水过滤冲洗膜 20 min, 然后进行下一个循环的测试, 结果如图 10 所示. 前 5 min 内 PPHFM-KH560/PEI-PDA 的  $J_0$  从  $48.2\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  急剧降低至  $27.7\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 主要原因是在膜表面会逐渐形成油层, 导致膜的  $J_0$  大大降低. 继续增加分离时间,  $J_0$  下降缓慢; 第一个循环结束后, 改性膜经过去离子水冲洗后,  $J_0$  恢复到

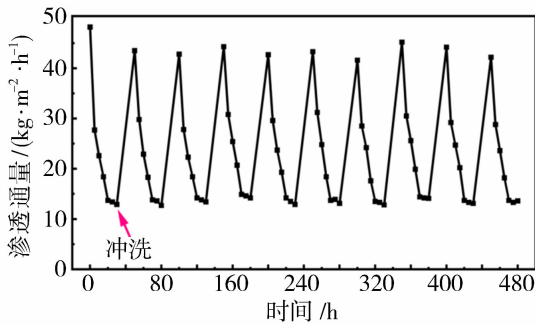


图 10 PPHFM-KH560/PEI-PDA 处理甲苯-水乳液的 10 次循环通量衰减曲线

Fig. 10 Flux decay curves for 10 cycles of PPHFM-KH560/PEI-PDA treating toluene-water emulsion

43.5 kg/(m<sup>2</sup> · h),与第一次循环前的通量相比有所降低.随着分离时间的增加,渗透通量变化与第一次循环相似;同理进行下一次循环直至 10 次循环结束,在每一个循环过程中,虽然初始渗透通量有所差别,但是经过每一个循环后,其渗透通量逐渐稳定并大致相同.以上结果表明 PPHFM-KH560/PEI-PDA 具有良好的长期循环使用性和抗油污染性能,经过多次循环油水分离后仍然具有良好的分离性能,具有很广阔的应用前景.

2.5 PPHFM-KH560/PEI-PDA 的稳定性分析

在实际应用过程中,膜表面亲水涂层的稳定性对膜具有较高的亲水性和在极端工作环境下的使用寿命至关重要.因此,本研究对 PPHFM-KH560/PEI-PDA 在 pH=2、5、9、12、14 以及浓度为 5 mol/L NaCl 溶液中的稳定性进行测试.将改性膜放置于

不同 pH 溶液中浸泡 24 h,然后测量其 WCA,结果如图 11 所示,改性膜在 pH=9 和 5 mol/L NaCl 溶液中浸泡后是稳定的,膜的颜色没有发生变化,呈现棕褐色,WCA 也没有发生变化;在 pH=2 和 pH=5 的溶液中浸泡后,膜的颜色变化不明显,WCA 略微升高,但变化很小,说明改性膜在酸性环境下稳定;在 pH=12 的溶液中浸泡后,膜的颜色变为黄褐色,WCA 增加到 62.7°±1.3°,亲水涂层被部分破坏;在 pH=14 的溶液中浸泡后,膜的颜色几乎为白色,WCA 增加到 117.5°±1.2°,亲水涂层被完全破坏,主要原因是亲水涂层在强碱性环境下会引起席夫碱的水解和 Si-O 键断裂.因此,PPHFM-KH560/PEI-PDA 在酸性、弱碱性以及高浓度盐溶液中具有较高的稳定性,而在强碱性溶液中稳定性较差.

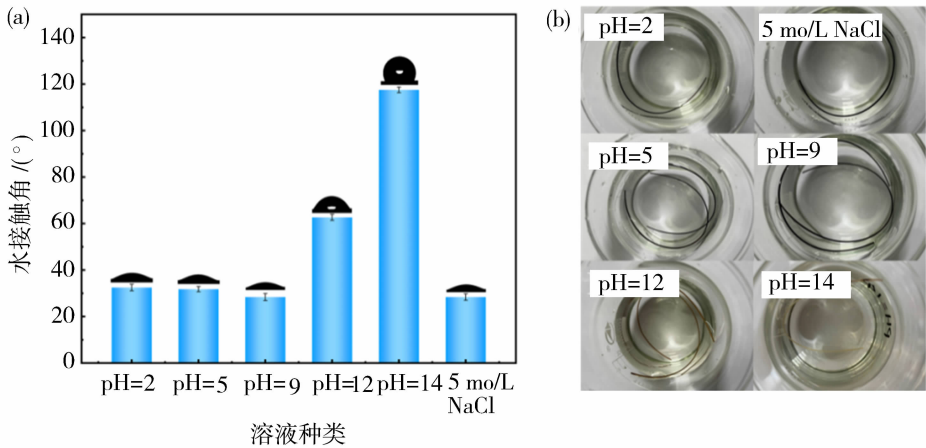


图 11 PPHFM-KH560/PEI-PDA 在不同化学环境处理后的水接触角变化图  
Fig. 11 Variation of water contact angle of PPHFM-KH560/PEI-PDA after treatment with different chemical environments

3 结论

采用表面涂覆法对 PPHFM 进行亲水化改性,通过 KH560 和 PEI 的开环反应,再用 DA 氧化自聚合与 PEI 的氨基发生迈克尔加成或席夫碱反应涂覆于膜表面,使其在膜表面形成稳定的亲水涂层. PPHFM-KH560/PEI-PDA 具有优异的亲水性和良好的分离性能,水接触角从 120.5°±1.2°降为 28.4°±1.5°,对 3 种水包油乳液均具有较高的渗透通量(67.4±2.5)、(48.2±2.1)和(55.5±2.7) kg/(m<sup>2</sup> · h)和优异的分离效率(96.14%±0.48%、97.47%±0.43%和96.72%±0.41%),同时具有良好的长期循环使用性和抗油污染性能,并且改性膜

在酸性、弱碱性以及高浓度盐溶液的环境中能够保持良好的稳定性.因此,PPHFM-KH560/PEI-PDA 的制备为油水分离膜的工业化应用提供了有意义的参考.

参考文献:

[1] Manikandan S, Subbaiya R, Saravanan M, *et al.* A critical review of advanced nanotechnology and hybrid membrane based water recycling, reuse, and wastewater treatment processes [J]. Chemosphere, 2022, 289: 132867.  
[2] Naggea J, Miller R K. A comparative case study of multistakeholder responses following oil spills in Pointe d’Esny, Mauritius, and Huntington Beach, California

- [J]. *Ecol Soc*, 2023, 28(1): 280124.
- [3] Li Y S, Yan S, Li Z W, *et al.* Liquid-like nanofluid mediated modification of solar-assisted sponges for highly efficient cleanup and recycling of viscous crude oil spills[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(30): 16224—16235.
- [4] Yang X J, Sun H W, Li G Y, *et al.* Fouling of TiO<sub>2</sub> induced by natural organic matters during photocatalytic water treatment: Mechanisms and regeneration strategy [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 294: 120252.
- [5] Ismail N H, Salleh W N W, Ismail A F, *et al.* Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 233: 116007.
- [6] Ali N, Bilal M, Khan A, *et al.* Design, engineering and analytical perspectives of membrane materials with smart surfaces for efficient oil/water separation [J]. *Trac-Trends Anal Chem*, 2020, 127: 115902.
- [7] Rasouli S, Rezaei N, Hamed H, *et al.* Superhydrophobic and superoleophilic membranes for oil-water separation application: A comprehensive review [J]. *Mater Des*, 2021, 204:109599.
- [8] Krebs T, Schroën C, Boom R M. Separation kinetics of an oil-in-water emulsion under enhanced gravity[J]. *Chem Eng Sci*, 2012, 71: 118—125.
- [9] Su R L, Li S M, Wu W L, *et al.* Recent progress in electrospun nanofibrous membranes for oil/water separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 256:117790.
- [10] Zhang J, Luo D W, Yao L H, *et al.* One-step preparation of a superhydrophilic membrane with excellent anti-oil fouling property for simultaneous separation of emulsified oils and dyes in complex wastewater[J]. *J Mater Sci*, 2023, 58:14627—14644.
- [11] Li S L, Chang G L, Huang Y Z, *et al.* 2,2'-Biphenol-based ultrathin microporous nanofilms for highly efficient molecular sieving separation[J]. *Angew Chem-Int Edit*, 2022, 61(46): 12816.
- [12] Hu Y Q, Li H N, Xu Z K. Janus hollow fiber membranes with functionalized outer surfaces for continuous demulsification and separation of oil-in-water emulsions[J]. *J Membr Sci*, 2022, 648: 120388.
- [13] Li H N, Yang J, Xu Z K. Hollow fiber membranes with janus surfaces for continuous deemulsification and separation of oil-in-water emulsions[J]. *J Membr Sci*, 2020, 602:117964.
- [14] Tanudjaja H J, Hejase C A, Tarabara V V, *et al.* Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective[J]. *Water Res*, 2019, 156:347—365.
- [15] Baig N, Salhi B, Sajid M, *et al.* Recent progress in microfiltration/ultrafiltration membranes for separation of oil and water emulsions[J]. *Chem Rec*, 2022, 22(7): e202100320.
- [16] Yan J J, Xiao C F, Wang C. Robust preparation of braid-reinforced hollow fiber membrane covered by PVDF nanofibers and PVDF/SiO<sub>2</sub> micro/nanospheres for highly efficient emulsion separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 298: 121593.
- [17] Wang L, Wang N X, Li J, *et al.* Layer-by-layer self-assembly of polycation/GO nanofiltration membrane with enhanced stability and fouling resistance[J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 160: 123—131.
- [18] Ma N, Cao J J, Li H Y, *et al.* Surface grafting of zwitterionic and PEGylated cross-linked polymers toward PVDF membranes with ultralow protein adsorption [J]. *Polymer*, 2019, 167: 1—12.
- [19] Deng Y, Zhang G W, Bai R B, *et al.* Fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic membranes via an in situ crosslinking blend strategy for highly efficient oil/water emulsion separation[J]. *J Membr Sci*, 2019, 569: 60—70.
- [20] Zhu Y, Wang K, Lu J H, *et al.* Teamed boronate affinity-functionalized Zn-MOF/PAN-derived molecularly imprinted hollow carbon electrospinning nanofibers for selective adsorption of shikimic acid[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(23): 27294—27308.
- [21] Wang K P, Hou D Y, Wang J, *et al.* Hydrophilic surface coating on hydrophobic PTFE membrane for robust anti-oil-fouling membrane distillation[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 450: 57—65.
- [22] Yu Y F, Zhang L, Li X D, *et al.* Multifunctionalization of PTFE membrane surface for biofouling resistance and oil/water separation performance improvement[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(1): 109158.
- [23] Gao N W, Fan W, Xu Z K. Ceramic membrane with protein-resistant surface via dopamine/diglycolamine co-deposition[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 234: 116135.
- [24] Cheng W, Zeng X W, Chen H Z, *et al.* Versatile polydopamine platforms: Synthesis and promising applications for surface modification and advanced nanomedicine[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 8537—8565.
- [25] Yan Z, Zhou Z P, Zhang Z W, *et al.* One-pot fabrication of superhydrophilic/underwater superoleophobic membrane based on mussel-inspired chemistry for

- high-efficiency oil-water separation[J]. Nano, 2022, 17(05): 2250039.
- [26] Luan W, Nie C Y, Chen X F, *et al.* Effective construction of anti-fouling zwitterion-functionalized ceramic membranes for separation of oil-in-water emulsion based on PDA/PEI co-deposition[J]. J Environ Chem Eng, 2022, 10(5): 108396.
- [27] Xu Y L, Zhu Y, Song C Y, *et al.* Bioinspired SiO<sub>2</sub>/PDA/PTFE membrane with high corrosion-resistance for long-term efficient oil/water separation[J]. Polymer, 2023, 281: 126143.
- [28] Chew N G P, Zhao S S, Malde C, *et al.* Superoleophobic surface modification for robust membrane distillation performance[J]. J Membr Sci, 2017, 541: 162–173.
- [29] Wang Z X, Lau C H, Zhang N Q, *et al.* Mussel-inspired tailoring of membrane wettability for harsh water treatment[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(6): 2650–2657.
- [30] Li C C, He Z H, Wang F, *et al.* Laccase-catalyzed homo-polymer of GAL and cross-linking with PEI to enhance hydrophilicity and antifouling property of PT-FE flat membrane[J]. Prog Org Coat, 2019, 132:429–439.
- [31] Jin J B, Zhang K Z, Du X L, *et al.* Synthesis of polydopamine-mediated PP hollow fibrous membranes with good hydrophilicity and antifouling properties[J]. J Appl Polym Sci, 2017, 134(5): 44430.
- [32] Liu C, Wu L L, Zhang C C, *et al.* Surface hydrophilic modification of PVDF membranes by trace amounts of tannin and polyethyleneimine [J]. Appl Surf Sci, 2018, 457: 695–704.
- [33] Zou D, Kim H W, Jeon S M, *et al.* Robust PVDF/PSF hollow-fiber membranes modified with inorganic TiO<sub>2</sub> particles for enhanced oil-water separation[J]. J Membr Sci, 2022, 652: 120470.

## Polypropylene hollow fiber membrane based on dopamine hydrophilic modification and oil-water separation performance study

LI Yudong<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>1</sup>, LI Yanyan<sup>1</sup>, XIAO Changfa<sup>2</sup>, LIU Zhen<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Fiber Materials Research Center, Shanghai University of Engineering and Technology, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Based on the oxidative self-polymerization mechanism of dopamine (DA), the two were cross-linked and coated on the surface of polypropylene hollow fibre membrane (PPHFM) through a ring-opening reaction between the epoxy group on 3-(2,3-epoxypropyloxy)propyltrimethoxysilane (KH560) and a primary amine on polyethyleneimine (PEI), and then dopamine(DA) is oxidized to quinone groups in a weakly alkaline environment and reacts with the amino group of the PEI in a Michael addition or Schiff base reaction, which further cross-links the DA with the PEI, which is then coated on the film surface. The membrane surface chemical composition and surface morphology were characterised by ATR-FTIR, XPS, SEM and AFM, and the hydrophilicity and oil-water separation properties of the modified membrane were also tested. The results showed that the pure water flux of the modified membrane was increased from  $(124.8 \pm 6.3) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  of the original membrane to  $(363 \pm 8.1) \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . The separation efficiencies for different types of oil-in-water emulsions were all above 96%, and the flux recovery rates were all higher than 86%, indicating that the PPHFM-KH560/PEI-PDA membranes have good permeability, resistance to oil contamination and reusability. In addition, the modified membranes showed good chemical stability in acidic, weakly alkaline and high concentration salt solution environments, which is conducive to the efficient treatment of oily wastewater with complex composition and has broad application prospects.

**Key words:** polypropylene hollow fibre membrane; hydrophilicity; dopamine; anti-fouling; oil/water separation