

# DCMC/PEI 涂层改性 PVDF 超滤膜的分离和抗污染性能研究

王茜蕙, 刘俊良, 张干伟\*, 黄逸轩

(江苏省分离净化材料与技术工程研究中心, 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 苏州 215009)

**摘要:** 为了减轻膜污染和提高膜的分离性能, 采用一步沉积法将双醛羧甲基纤维素(DCMC)和聚乙烯亚胺(PEI)涂覆在聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜的表面. DCMC 上的醛基可以和 PEI 上的氨基在膜表面发生席夫碱反应, 形成化学交联. 与纯 PVDF 膜相比, DCMC/PEI 涂层改性膜具有更高的亲水性(水接触角 $<40^{\circ}$ )和收缩的孔径(平均孔径 $\approx 20.32$  nm). 以腐殖酸(HA)、牛血清白蛋白(BSA)和海藻酸钠(SA)为代表, 研究 DCMC/PEI 涂层改性膜的分离和抗污染性能. 涂层膜对 HA、BSA 和 SA 具有超过 93% 的截留率和通量恢复率(FRR), 相比原 PVDF 膜提升了 38%. 这种兼具高分离和抗污染性能的纤维素涂层膜, 为废水净化提供了新的思路.

**关键词:** PVDF 超滤膜; 涂层; 双醛羧甲基纤维素; 聚乙烯亚胺; 天然有机物; 抗污染

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0057-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.007

在全球环境保护和水资源管理日益受到重视的背景下, 膜技术作为一种高效、可持续的水处理手段, 在推动水处理行业的可持续发展方面起到了积极作用<sup>[1-2]</sup>. 聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜因其卓越的化学、机械和热稳定性, 在去除地表水中的污染物、满足饮用水安全要求方面已得到了广泛的应用<sup>[3-4]</sup>. 但地表水水体中的天然有机物(NOM), 如腐殖酸、多糖和蛋白质等, 具有高度的复杂性和多样性<sup>[5]</sup>. 这些有机物在水中形成的胶体颗粒易于在膜表面沉积, 形成致密的污染层, 导致膜通量和过滤效果削弱<sup>[6]</sup>. 膜污染是目前为止经济高效的水和废水处理的主要障碍.

对膜进行亲水改性是应对这一挑战的主要研究途径. 受贻贝黏性分泌物的启发, Xi 等<sup>[7]</sup>将多巴胺氧化生成亲水性聚多巴胺(PDA)沉积在膜表面, PDA 改性疏水性膜的接触角降低了 20%~30%. Mu 等<sup>[8]</sup>通过热诱导接枝聚合将聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)接枝到聚醚砜膜表面, 添加三官能团三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)催化了 PEGDA 的接枝过程, 使膜的透水性和防污性得到增强. 在纳米材料领域, 吴曜辰等<sup>[5]</sup>以 PDA 为黏合剂, 通过真空过滤方式将碳纳米管和氧化石墨烯(GO)负载在膜表面. 改性膜具有超过 94.5% 的腐殖酸去除率. Xia 等<sup>[9]</sup>通过界面聚合工艺在聚砜超

收稿日期: 2024-02-03; 修改稿收到日期: 2024-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978433); 苏州市科技发展计划项目(SGC2021120)

第一作者简介: 王茜蕙(2000-), 女, 河南济源人, 硕士生, 研究方向为有机高分子膜的制备及其性能. \* 通讯作者, E-mail: zhangganwei214036@126.com

引用本文: 王茜蕙, 刘俊良, 张干伟, 等. DCMC/PEI 涂层改性 PVDF 超滤膜的分离和抗污染性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 57-66.

Citation: Wang Q H, Liu J L, Zhang G W, et al. Research on the separation and antifouling performance of DCMC/PEI coated modified PVDF ultrafiltration membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 57-66.

滤膜基底上制备了具有不同 GO 负载量的改性膜, 不仅提供更高的水通量和 NOM 截留率, 而且具有更好的防污性能. 尽管上述的报道被证明可以有效地使表面更加亲水, 但多巴胺成本昂贵、接枝聚合操作复杂、纳米材料通常对环境不友好<sup>[10]</sup>, 使得其应用受到大幅度限制. 因此, 迫切需要开发一种具有成本效益和环境可持续性的策略来赋予聚合物膜亲水性和优异的防污性能.

本研究通过将廉价的羧甲基纤维素(CMC)氧化成双醛羧甲基纤维素(DCMC), 与含有氨基的聚乙烯亚胺(PEI)进行化学交联, 涂覆在 PVDF 超滤膜表面, 从而提高膜的分离和防污能力. 通过 SEM 对 DCMC/PEI 涂层改性膜的表面结构进行表征, 同时运用 FTIR 和 XPS 对其表面理化性质进行分析. 此外, 通过测定水接触角来评估涂层膜的亲水性. 利用腐殖酸(HA)、牛血清白蛋白(BSA)和海藻酸钠(SA)对涂层膜的分离和抗污染性能进行评价和分析.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

商用 PVDF 超滤膜(UF0307, MWCO = 30 000)由国初科技(厦门)有限公司提供; CMC(DS=0.9)和 SA 均为分析纯, 购自上海麦克林生化科技有限公司; 聚乙烯亚胺(支链 PEI,  $M_w$  约

25 000)、HA、BSA、高碘酸钠( $\text{NaIO}_4$ )、乙二醇、磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )、磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )、无水氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )和乙醇均为分析纯, 购自上海泰坦科技股份有限公司.

1.2 双醛羧甲基纤维素的制备

称取 6 g 羧甲基纤维素粉末, 加入 300 mL pH 为 3 的去离子水中, 搅拌直至完全溶解于水. 将 6.74 g  $\text{NaIO}_4$  加入上述溶液中. 在 40 °C 避光条件下反应 4 h, 加入 5 mL 乙二醇终止反应. 10 min 后加入 2.13 g 无水  $\text{CaCl}_2$  反应 30 min, 去除溶液中的碘离子, 过滤去除沉淀, DCMC 在无水乙醇中析出并通过冷冻干燥得到白色粉末.

1.3 DCMC/PEI 涂层改性 PVDF 超滤膜的制备

将原始 PVDF 超滤膜在乙醇中浸泡 30 min, 除去孔内残留的杂质, 然后用去离子水冲洗并超声 30 min 以去除多余乙醇. 预处理后的膜命名为 M0. 涂覆过程采用一步沉积法. 如图 1 所示, 将 0.2 g DCMC 溶于 10 mL 去离子水中, 用磁力搅拌器搅拌使其完全溶解. 之后, 向其中加入一定量的 PEI (0.01、0.025、0.05 和 0.1 g) 作为交联剂, 混合 5 min. PVDF 膜固定在不锈钢框架中, 将获得的溶液倒在 M0 的表面上, 反应 40 min 后, 去除多余溶液, 在去离子水中储存 24 h. 依照 PEI 添加含量的递增, 上述膜分别被标识为 M1、M2、M3 及 M4.

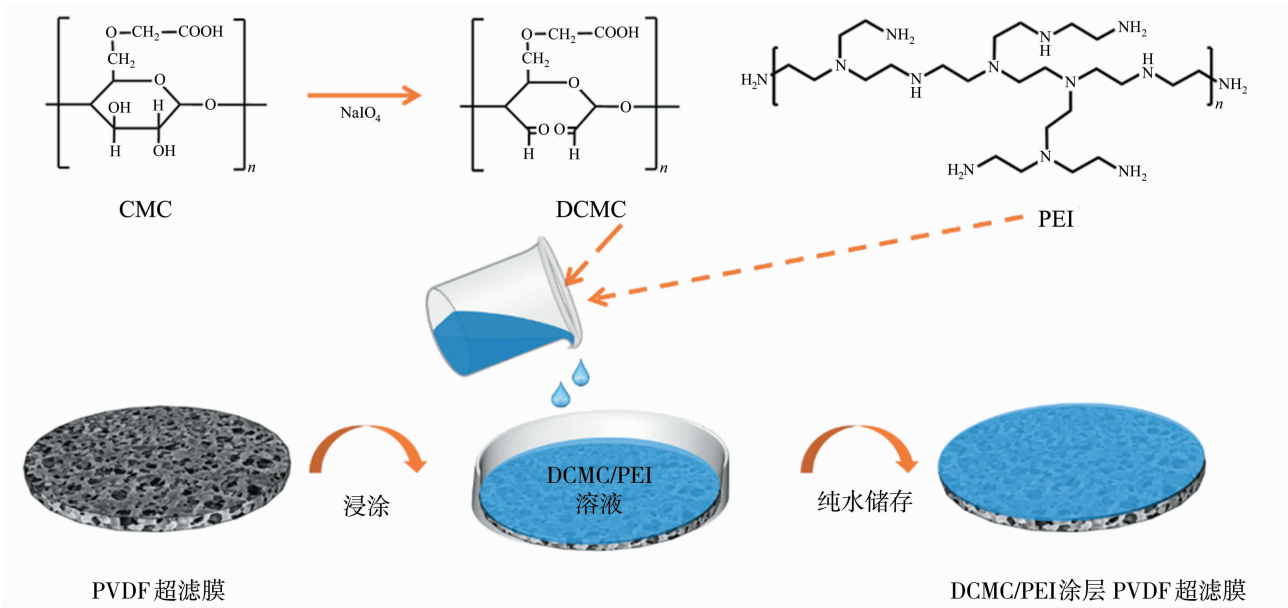


图 1 DCMC/PEI 涂层改性 PVDF 超滤膜的改性过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the modification process of DCMC/PEI coated modified PVDF ultrafiltration membrane

## 1.4 仪器与表征

膜的表面形貌由扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 日本 Hitachi 公司) 表征; 使用傅里叶变化红外光谱 (ATR-FTIR, Nicolet 6700, 美国 Thermo Fisher 公司) 表征 CMC、DCMC、DCMC/PEI 交联聚合物和膜的表面官能团; 采用 X 射线光电子能谱分析 (XPS, ESCALAB 250Xi, 美国 Thermo Fisher 公司) 分析膜表面元素组成, 并对 N 元素进行分峰拟合; 利用膜表面接触角测定仪 (500-F4, 美国 Ramé-Hart 公司) 测定膜的水接触角; 用紫外分光光度计 (UV3600, 日本 Shimadzu 公司) 测定过滤前后污染物溶液的浓度; 使用固体表面 Zeta 电位测试仪 (奥地利 Anton Paar surpass 公司) 测定膜的 Zeta 电位; 使用孔径分析仪 (PSDA-30, 南京高谦功能材料有限公司) 测量膜的平均孔径。

## 1.5 膜的分离性能实验

在 25 °C、0.3 MPa 条件下, 采用错流过滤的方式 (全循环模式) 对膜 M0~M4 的性能进行测试。膜在 0.4 MPa 下纯水预压 30 min 后切换压力为 0.3 MPa, 进行过滤实验。每 10 min 记录 1 次数据, 共测 3 次取平均值。膜的通量 [ $J$ , L/(m<sup>2</sup>·h)] 计算公式如式(1)所示。

$$J = \frac{\Delta V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

式中:  $\Delta V$  是在  $\Delta t$  (h) 周期内从膜中渗透液的体积, L;  $A$  是过滤的有效膜面积, m<sup>2</sup>; 测试所使用的 HA、BSA 和 SA 溶液的质量浓度为 0.5 g/L,  $A=0.001\ 195\ \text{m}^2$ 。

HA、BSA 和 SA 的截留率  $R$  (%) 由式(2)计算:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_0}) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $C_0$  和  $C_p$  分别对应进料液和渗透液的质量浓度, mg/L。

## 1.6 膜的抗污染性能实验

以 HA、BSA 和 SA 为污染物模型进行循环过滤实验, 评估膜 M0~M4 的防污染性能。具体操作如下: 首先, 将膜在 0.4 MPa 下纯水预压 30 min 后切换压力为 0.3 MPa, 过滤纯水 30 min。随后将进料溶液切换成含模型污染物 (HA、BSA 和 SA) 的溶液过滤 60 min。然后用纯水冲洗膜表面, 并再次测试纯水通量 30 min。上述循环重复 3 次, 整个过程每 5 min 记录 1 次通量数据。通量恢复率 ( $FRR$ , %)、通量衰减率 ( $FDR$ , %)、可逆污染率 ( $R_r$ , %) 和不可逆污染率 ( $R_{ir}$ , %) 由式(3)~式(6)计算:

$$FRR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (3)$$

$$FDR = \frac{J_{w1} - J_p}{J_{w1}} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_r = \frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}} \times 100\% \quad (5)$$

$$R_{ir} = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $J_{w1}$  为初始水通量, L/(m<sup>2</sup>·h);  $J_{w2}$  为清洗后膜的水通量, L/(m<sup>2</sup>·h);  $J_p$  为污染物的过滤通量, L/(m<sup>2</sup>·h)。

## 1.7 膜的稳定性测试

将涂层膜 M4 分别超声 20、30 和 40 min 后, 测试膜的水接触角、HA 截留率和  $FRR$ , 超声频率为 35 kHz。同样的, 将 M4 分别浸泡在 pH=2、pH=11 以及质量分数 3.5% NaCl 溶液中, 静置 24 h 后, 测试其耐腐蚀性能。

# 2 结果与讨论

## 2.1 膜的表面形貌

采用 SEM 表征分析 M0~M4 的表面形貌。如图 2(a) 和 2(b) 所示, 与原始 PVDF 超滤膜 M0 相比, 虽然 M1 膜的表面出现凝胶状涂层, 但仍呈现多孔结构。这表明在低浓度 PEI 下, 涂覆在膜表面的涂层含量较少。相比之下, 随着 PEI 浓度的提高, 可以观察到明显的孔径收缩, 如图 2(c)、2(d) 和 2(e) 所示。这证明了在 PVDF 膜表面成功涂覆 DCMC/PEI 聚合物涂层。M1~M4 涂层的厚度分别为 530、584、743 和 817 nm, 说明涂层含量随着交联浓度的增加而提高。如表 1 所示, 其中 M3 和 M4 的平均孔径远小于 M0 和 M1, 涂层几乎覆盖了膜的表面。这种孔径的减小大大提高了膜的分离性能。

## 2.2 膜的表面化学成分

通过 ATR-FTIR 和 XPS 进行表面化学表征, 进一步证实了涂层膜的成功制备。图 3(a) 为 CMC 和 DCMC 的 ATR-FTIR 光谱图。两者在 3 474 cm<sup>-1</sup> 处具有相同的吸收峰, 为羧甲基纤维素中羟基 O-H 的振动吸收峰<sup>[11]</sup>。不同的是, DCMC 在 1 731 cm<sup>-1</sup> 处出现新的吸收峰, 即醛基的 C=O 振动收缩<sup>[12]</sup>。同时 CMC 中 1 161 cm<sup>-1</sup> (C-C) 和 1 028 cm<sup>-1</sup> (C-O) 处的峰消失, 这意味着羧甲基纤维素成功被高碘酸钠氧化成双醛羧甲基纤维素。原始 PVDF 膜、交联聚合物和涂层膜的 ATR-FTIR 光

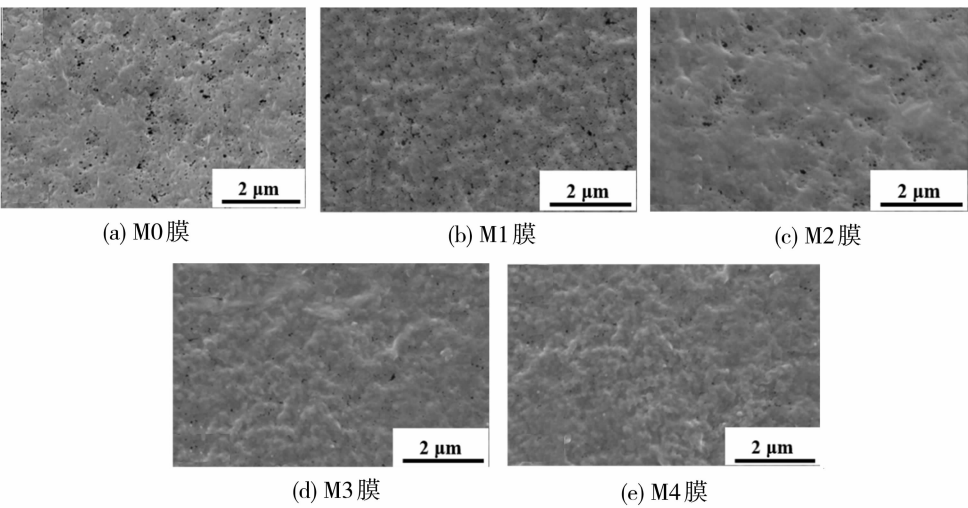


图 2 原始 PVDF 膜 M0 及涂层膜 M1~M4 的表面 SEM 图像

Fig. 2 Surface SEM images of original PVDF membrane M0 and coated membranes M1~M4

谱图如图 3(b)所示. 与原始 PVDF 超滤膜光谱相比,DCMC/PEI 交联聚合物和涂层膜光谱在  $3\,340\text{ cm}^{-1}$  处出现了 1 个宽阔的峰,这可能是由于羟基(O—H)和氨基(N—H)基团的伸缩振动峰重叠所致. 新出现在  $1\,570\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 N—H 振动吸收峰. 此外,涂覆膜光谱中  $1\,731\text{ cm}^{-1}$  处的羰基特征峰消失,而  $1\,640\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{N}$  新峰出现,表明 PEI 中的氨基和 DCMC 的醛基通过席夫碱反应成功形成了化学交联并涂覆在 PVDF 膜上<sup>[13]</sup>.

表 1 不同改性膜的孔径参数

Table 1 Pore size parameters of different modified membranes

膜编号	平均孔径/nm
M0	$51.4\pm 1.3$
M1	$47.2\pm 2.7$
M2	$33.8\pm 3.1$
M3	$24.68\pm 2.6$
M4	$20.32\pm 3.4$

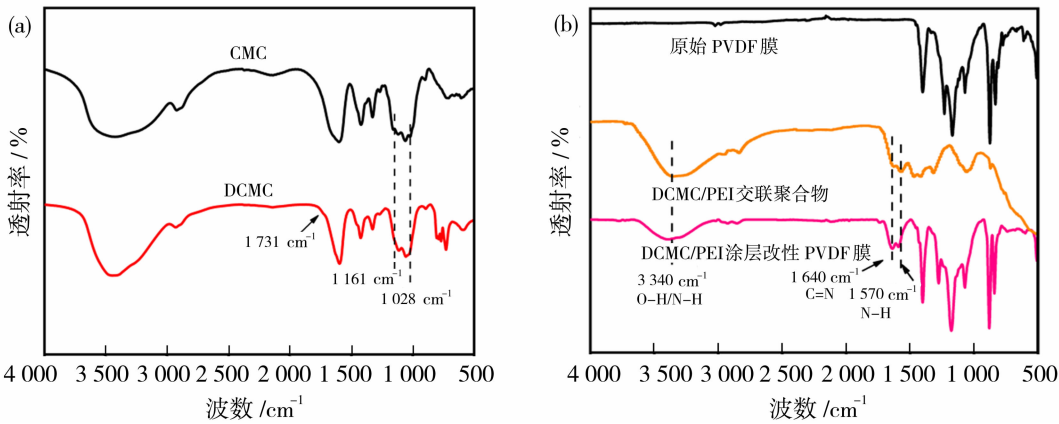


图 3 CMC 和 DCMC(a),原始 PVDF 膜、交联聚合物和 DCMC/PEI 涂层改性 PVDF 膜(b)的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of CMC and DCMC (a), pristine PVDF membranes, cross-linked polymers and DCMC/PEI coating modified PVDF membrane (b)

如图 4 (a)所示,与原始 PVDF 超滤膜的 XPS 光谱中只有 C 和 F 信号峰相比,涂层改性膜的 XPS 光谱中出现了 2 个新的 O 1s 和 N 1s 峰. 相应地,如表 2 所示,与原始 PVDF 膜相比,涂层改性膜的 O

和 N 含量更高,而 F 含量更低. 这表明膜表面含有 DCMC/PEI 的聚合物涂层. 此外,如图 4(b)所示,利用高斯-洛伦兹算法拟合了涂层改性膜的 N 1s 信号峰,得到了高分辨率的 XPS 光谱. 据观察,

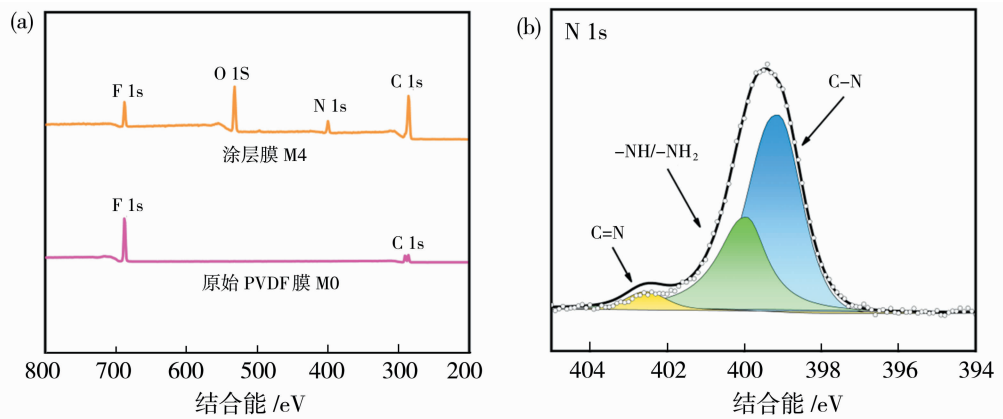


图 4 原始 PVDF 膜 M0 和涂层膜 M4 的 XPS 光谱(a)以及涂层膜 M4 的 N 1s 光谱(b)  
Fig. 4 XPS spectra of pristine PVDF membrane M0 and coated membrane M4 (a),  
and N 1s spectra of coated membrane M4 (b)

DCMC 和 PEI 涂层改性膜表面主要含有一 NH、  
—NH<sub>2</sub>、C—N 和 C = N 键<sup>[13-14]</sup>. C = N 键的产生  
可能是由于 DCMC 和 PEI 形成的席夫碱结构,这与  
傅里叶变换红外光谱的结果一致,进一步表明 DC-  
MC 和 PEI 完成交联并有效地包覆在膜表面.

表 2 原始 PVDF 膜 M0 及涂层膜 M4 的  
表面元素组成比

Table 2 Surface elemental composition ratio of  
pristine PVDF membrane M0 and coated membrane M4

样品	表面原子组成比/%			
	C	N	O	F
原始 PVDF 膜 M0	48.5	—	—	51.5
涂层膜 M4	61.8	8.8	21.4	8

2.3 膜的表面润湿性和渗透性

利用水接触角测试表征不同膜的亲水性,如图  
5(a)所示. PVDF 是一种疏水性聚合物,其表面能较  
高,不利于水分子吸附<sup>[15]</sup>. 因此,原始 PVDF 超滤膜

M0 的水接触角在 76. 5°左右,具有较高的疏水性.  
而在膜表面涂覆不同浓度的 DCMC/PEI 交联涂层  
后,膜的水接触角逐渐下降. M1~M4 的水接触角  
分别为 64. 2°、59. 5°、46. 4°和 38. 4°. 其中, M4 具有  
最高的亲水性,说明 DCMC/PEI 的引入赋予了膜增  
强的亲水作用. 这归因于 2 种交联材料含有的亲水  
基团(羟基、羧甲基和氨基),减少了 PVDF 表面的  
疏水性,从而降低了水接触角<sup>[16]</sup>. 这种改善有助于  
提高涂层膜的分离和抗污染性能.

膜通量的变化可能与膜的孔径和表面润湿性有  
关. 如图 5 (b)所示,原始 PVDF 超滤膜 M0 和涂层  
膜 M1~M4 的纯水通量分别为 202. 9±26、165. 4±  
17、142. 3±11、110. 3±7 和 100. 21±4 L/(m<sup>2</sup> ·  
h). 可以看出,随着涂层浓度的提高,膜的纯水通量  
逐渐下降, M3 和 M4 的纯水通量趋于稳定. 相比于  
M3,引入更高浓度 PEI 的 M4 的纯水通量下降趋势  
减缓,这可能归因于 2 种材料的交联度“饱和”. 这种

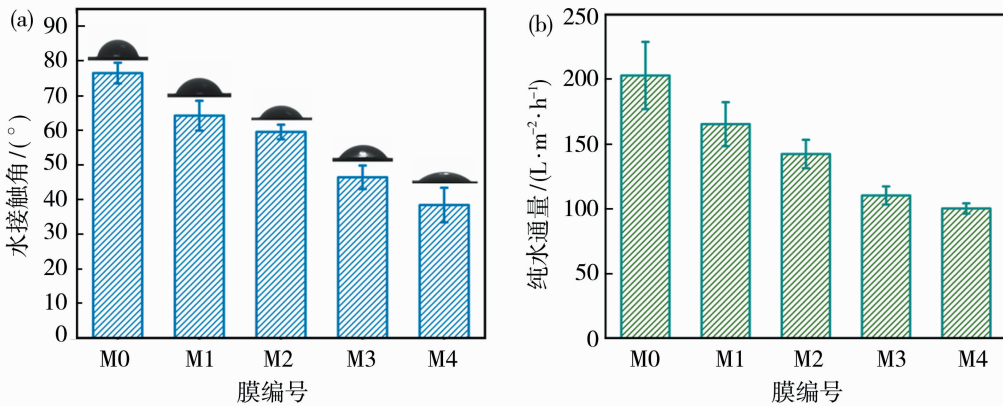


图 5 原始 PVDF 膜 M0 和涂层膜 M1~M4 的水接触角(a)及纯水通量(b)

Fig. 5 Water contact angle (a) and pure water flux (b) of pristine PVDF membrane M0, coated membranes M1~M4



趋势的变化与 SEM 图显示的一致. 由于 DCMC 和 PEI 通过席夫碱反应交联形成凝胶层, 使得膜表面的孔径进一步收缩, 从而阻塞水分子透过膜的通道. 尽管经过表面改性后, 涂层膜呈现亲水性. 亲水性可以增加水分子透过膜的传输速率, 但这种“贡献”不足以抵消孔径缩小带来的影响, 不可避免的导致水通量降低.

## 2.4 膜的分离性能

分别以 HA、BSA 和 SA 为模型污染物配置模拟地表水, 用于分析涂层膜的分离性能. 图 6(a) 显示了原始 PVDF 超滤膜 M0 和涂层膜 M1~M4 对 NOM 的截留率. 其中, M0 对 HA、BSA 和 SA 的截留率分别为 55.6%、90.4% 和 77.4%. 随着 DCMC/PEI 在膜表面的涂覆, 涂层膜的 NOM 截留率上升.

涂层膜 M1~M4 对 BSA 的截留率分别为 91.4%、92.1%、94.3% 和 99.2%. M4 膜几乎可以完全截留水中的 BSA. 这归因于涂层膜的亲水性和空间位阻效应. 通过水接触角表征可以看出涂层膜表面具有较高的亲水性, 可以减少 BSA 与膜表面的疏水吸引力. 涂覆在膜表面的 DCMC/PEI 涂层可以

伸展并覆盖膜孔径(如图 2 所示), 形成空间位阻层<sup>[17]</sup>, 阻止 BSA 分子进入膜孔, 从而提高膜对 BSA 的截留性能. 由于 SA 是一种亲水性物质, 因此涂层膜增强的亲水性对截留 SA 的作用不显著. 实验结果显示, 所有膜对 SA 都具有可观的去除效果, 且去除率随着聚合物涂层浓度的提高而提高. SA 在膜表面快速形成凝胶和膜孔缩小是涂层膜截留能力提高的关键<sup>[18]</sup>. 如图 6(b) 所示, 随着交联浓度的提高, 涂层膜对 HA 的截留效果更明显, 过滤实验后的滤液颜色逐渐减弱, 最终变得澄清. M4 膜也具有所有膜中对 HA 最高的截留率, 达到 98.1%, 较原始 PVDF 膜 M0 提高了 41.5%. 由于 HA 的相对分子质量较小, 因此原始 PVDF 膜对 HA 的排斥作用较差, 滤液仍然呈褐色. Zeta 电位结果表明, M0 和 M4 在 pH=7 时的电位值分别为 -17.4 mV 和 -36.3 mV. 相较于 BSA 和 SA, 涂层膜与 HA 具有更强的电荷斥力<sup>[9]</sup>. 因此, 可以推测相比于孔径收缩, 电荷斥力在 HA 的截留中发挥更重要的作用. 综上所述, 经过表面改性后, 涂层膜具备出色的截留水中天然有机物、净化水资源的应用潜力.

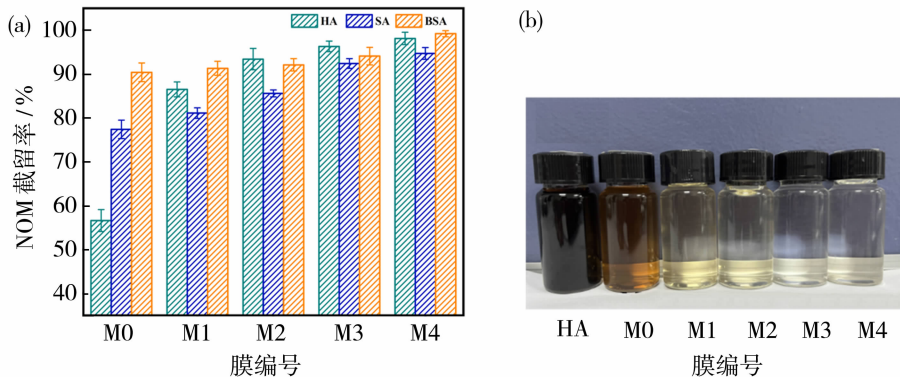


图 6 原始 PVDF 膜 M0 和涂层膜 M1~M4 对 HA、BSA 和 SA 的截留率(a)及截留 HA 的效果图(b)

Fig. 6 Rejection of HA, BSA, SA (a), and effectiveness of HA retention (b) by pristine PVDF membrane M0 and coated membranes M1~M4

## 2.5 膜的抗污染性能

通过进行“水-HA 溶液”3 次循环过滤实验来评估 DCMC/PEI 涂层改性 PVDF 膜的抗污染性能. 如图 7(a) 所示, 在进行过滤实验时, 一旦将进料由水切换至 HA 溶液, 所有膜的通量都出现不同程度的下降. 对于原始 PVDF 超滤膜 M0 来说, 它的通量衰减率(FDR)最大, 在第一次循环时为 49%. 由于 PVDF 膜具有较高的疏水性和较大的孔径, 这使得 HA 容易进入膜孔. 随着过滤时间的增加, HA 堵塞膜孔并在膜表面形成“滤饼”, 造成通量的大幅

度下降. 如图 7(b) 所示, 使用纯水对膜进行冲洗后, M0 的第一次通量恢复率(FRR)为 78.3%. 经过 3 次循环后, M0 的 FDR 和 FRR 仅为 28.4% 和 57.8%. 由于 HA 在膜孔不断沉积, 简单的水力清洗无法缓解膜污染带来的影响, 这说明原始 PVDF 超滤膜 M0 的抗污染能力较差. DCMC/PEI 涂层在膜表面的作用, 改善了膜的防污染性能. 可以看出, 随着涂层浓度的提高, 在第一次循环时膜 M1~M3 的 FDR 仅为 26.5%、23.1% 和 16.7%. 这意味着经改性后, 膜的通量受 HA 溶液的影响较小. 3 次循环

后,膜 M1~M3 的  $FRR$  达到 89.3%、92.4% 和 96.8%。较低的  $FDR$  和较高的  $FRR$  说明涂层膜对 HA 具有优异的抗污染能力。

计算了膜的  $R_r$  和  $R_{ir}$  值,如图 7 (b)所示。可以看出,M0 的  $R_{ir}>R_r$ ,这与上文分析的一致,大量的 HA 在过滤初期进入膜孔。因此,M0 的不可逆污染较高。而对于涂层膜,可逆污染是 HA 过滤的主要污染类型。随 DCMC/PEI 浓度的增加, $R_{ir}$  和  $R_r$  呈

下降趋势。由于涂层膜亲水性高,可以在膜表面形成一层水合层,减少 HA 在膜表面的吸附<sup>[19]</sup>。同时,孔径收缩阻断 HA 进入膜孔的机会,缓解了不可逆污染。不仅如此,DCMC 上带负电荷的羧基赋予膜增强的负电荷性,可以与同样带负电的 HA 形成静电排斥<sup>[20]</sup>。因此,水力清洗可以轻松去除沉积在膜表面的松散结垢层,使膜具有超高的通量恢复率。

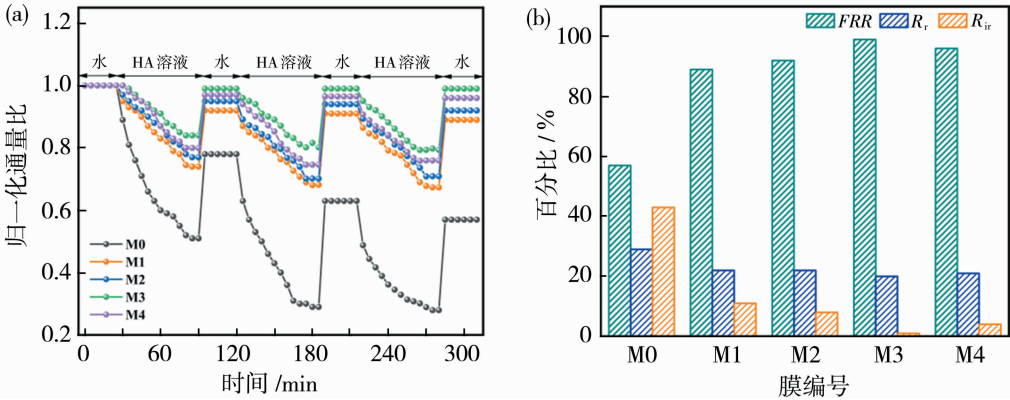


图 7 原始 PVDF 超滤膜 M0 和涂层膜 M1~M4 对 HA 的 3 次循环过滤实验(a)以及膜的抗污染参数(b)  
Fig. 7 Three-cycle filtration experiments of HA (a) by pristine PVDF ultrafiltration membranes M0 and coated membranes M1~M4, and anti-fouling parameters of membranes M0~M4 (b)

DCMC/PEI 涂层改性 PVDF 膜对 HA 的防污效果要优于 BSA。这主要归因于 BSA 负电荷值较低,因此膜表面与 BSA 之间的电荷斥力弱于 HA<sup>[18]</sup>。尽管如此,如图 8(b)所示,涂层膜 M4 仍对 BSA 有超过 90%的  $FRR$ ,具有优异的防污染性能。从图 9 (a)可以看出,在过滤 SA 的 5 min 内,膜的通量大幅度下降,膜 M0~M4 的  $FDR$  值是 3 种污染物模型中衰减最严重的。这是因为 SA 相对分子质量通常较大,且分子链较长,在溶液中容易发生聚

集和沉淀,形成凝胶层从而快速堵塞膜孔。并且 SA 溶液通常具有较高的黏度,这会导致在过滤过程中溶液流动性的降低促进了膜污染的形成<sup>[21]</sup>。含有羧基基团的 SA 具有亲水性。因此,过滤过程中形成的凝胶层在膜表面的黏附力较差。使用纯水进行冲洗时,可以有效地将膜表面的海藻酸钠分子冲刷掉,从而使膜恢复原有的通量。图 9(b)中的  $R_r$  和  $R_{ir}$  值表明,所有膜的可逆污染远大于不可逆污染,证明 DCMC/PEI 赋予膜出色的抗污染能力。

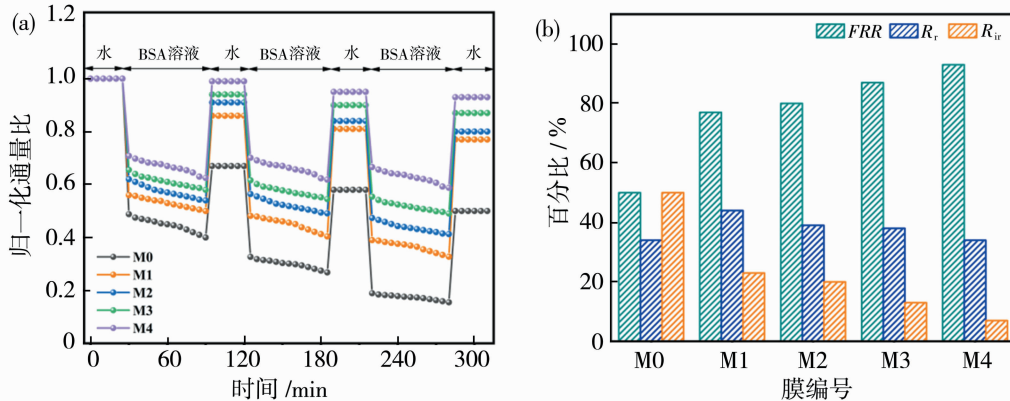


图 8 原始 PVDF 超滤膜 M0 和涂层膜 M1~M4 对 BSA 的 3 次循环过滤实验(a)以及膜的抗污染参数(b)  
Fig. 8 Three-cycle filtration experiments of BSA by pristine PVDF ultrafiltration membranes M0 and coated membranes M1~M4 (a), and anti-fouling parameters of membranes M0~M4 (b)

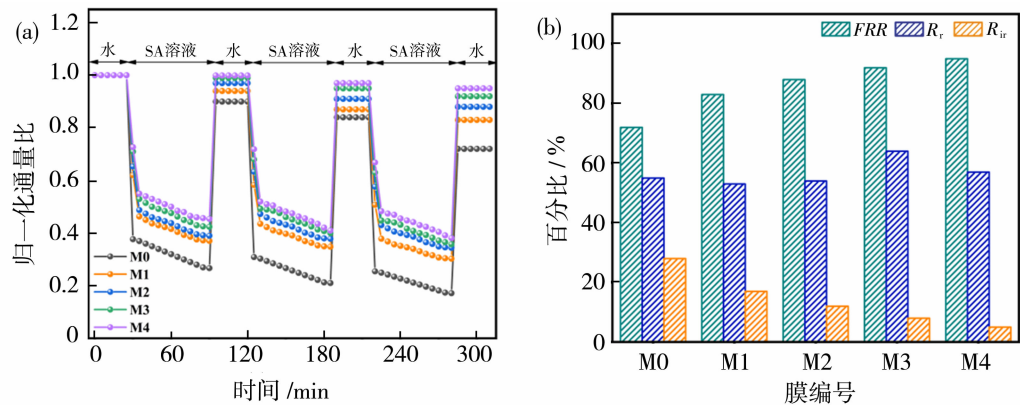
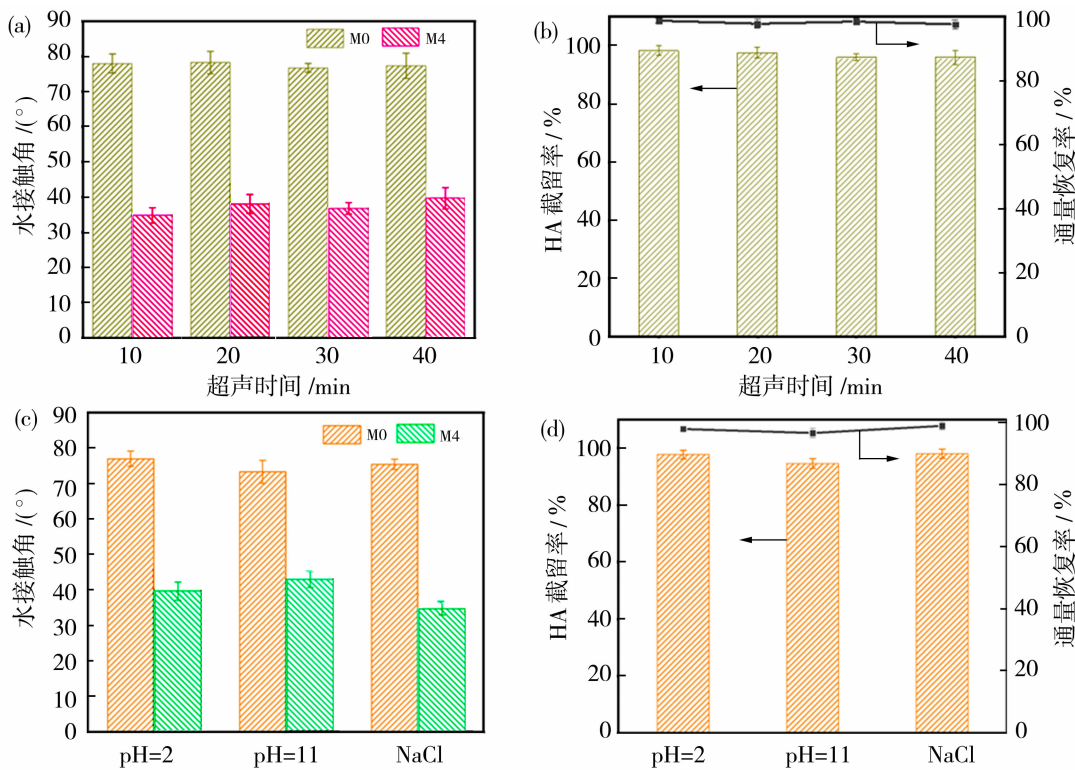


图 9 原始 PVDF 超滤膜 M0 和涂层膜 M1~M4 对 SA 的 3 次循环过滤实验(a)以及膜的抗污染参数(b)  
Fig. 9 Three-cycle filtration experiments of SA by pristine PVDF ultrafiltration membranes M0 and coated membranes M1~M4 (a), and anti-fouling parameters of membranes M0~M4 (b)

2.6 稳定性实验

膜的稳定性在实际应用中发挥重要作用. 因此, 选用涂层膜 M4 在不同条件下进行处理, 测试涂层在膜表面的稳定性. 如图 10(a)所示, 膜在不同超声时间处理后, 仍保持稳定的水接触角( $<40^{\circ}$ ). 膜 M4 超声前后的表面 SEM 图像如图 11 所示, 可以看出

超声后膜表面仍被涂层覆盖. 在 HA 的过滤实验中, 膜 M4 保持超高的截留率和通量恢复率, 证明 DCMC/PEI 涂层在膜表面足够稳定, 这主要归因于 DCMC 和 PEI 在膜表面的化学交联作用. 另一方面, 将膜浸泡在  $\text{pH} = 2$ 、 $\text{pH} = 11$  以及质量分数 3.5%NaCl 溶液中 24 h, 测试膜的耐腐蚀性能. 如



(a) 在不同超声时间处理后的水接触角; (b) 在不同超声时间处理后的 HA 截留率和 FRR;  
(c) 在不同环境条件下处理后的水接触角; (d) 在不同环境条件下处理后的 HA 截留率和 FRR

图 10 膜 M0 和 M4 在不同条件处理后的水接触角、HA 截留率和通量恢复率

Fig. 10 WCA, HA rejection and FRR of membranes M0 and M4 after treatment with different conditions



图 10(c) 和 10(d) 所示, 在浸泡后, M4 膜同样具有较高的亲水性(水接触角 $<40^\circ$ )、出色的污染物截留效果(HA 截留率 $>95\%$ )和优异的防污染性能( $FRR>97\%$ ), 证明涂层膜能够抵抗恶劣环境对过滤过程造成的影响。

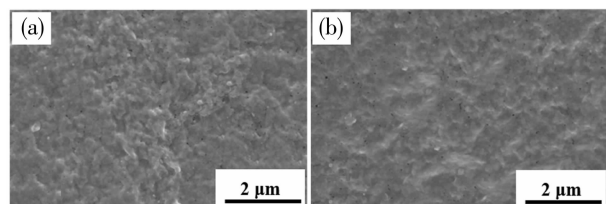


图 11 膜 M4 超声前(a)后(b)的表面 SEM 图像

Fig. 11 Surface SEM images of membrane M4 before (a) and after (b) ultrasound

### 3 结论

通过一步沉积法成功在 PVDF 超滤膜表面涂覆 DCMC/PEI 聚合物涂层, 提高了膜的亲水性。经改性后的膜 M4, 水接触角降低至  $38.4^\circ$ , 保持超高的 NOM 截留率( $>94\%$ )。同时改性膜具有出色的防污染性能和清洁效率( $FRR>93\%$ ), 有效的缓解了 HA、BSA 和 SA 造成的可逆和不可逆污染。DCMC/PEI 涂层赋予膜增强的负电荷性、亲水性和膜孔收缩是控制膜污染和提高膜分离性能的主要原因。这种改性策略在制备高性能防污染膜方面具有广阔的潜力。

### 参考文献:

- [1] Gu M, Zhang G, Liu J, *et al.* Tunable multipurpose separation technology based on crosslinked dialdehyde- $\beta$ -cyclodextrin and polyethyleneimine coating membrane [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 320: 124077.
- [2] 张浩然, 祝振洲, 陈旭, 等. 基于刺激响应机制的抗污染膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(3): 190—197.
- [3] Le T M H, Wang R, Sairiam S. Self-protecting PVDF-PDA-TiO<sub>2</sub> membranes towards highly efficient and prolonged dye wastewater treatment by photocatalytic membranes[J]. *J Membr Sci*, 2023, 683: 121789.
- [4] Meng J, Xie Y, Gu Y H, *et al.* PVDF-CaAlg nanofiltration membranes with dual thin-film-composite (TFC) structure and high permeation flux for dye removal[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 255: 117739.
- [5] 吴曜辰, 曾嘉, 王宇飞, 等. GO/PDA/CNT 双层低压膜去除腐殖酸及抗污染性能[J]. *膜科学与技术*, 2023,

- 43(6): 61—70.
- [6] Zhai W, Yu H, Chen H, *et al.* Stable fouling resistance of polyethylene (PE) separator membrane via oxygen plasma plus zwitterion grafting[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 293: 121091.
- [7] Xi Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, *et al.* A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine)[J]. *J Membr Sci*, 2009, 327(1/2): 244—253.
- [8] Mu L J, Zhao W Z. Hydrophilic modification of polyethersulfone porous membranes via a thermal-induced surface crosslinking approach[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(16): 7273—7278.
- [9] Xia S, Yao L, Zhao Y, *et al.* Preparation of graphene oxide modified polyamide thin film composite membranes with improved hydrophilicity for natural organic matter removal[J]. *Chem Eng J*, 2015, 280: 720—727.
- [10] Khraisheh M, Elhenawy S, AlMomani F, *et al.* Recent progress on nanomaterial-based membranes for water treatment[J]. *Membranes*, 2021, 11(12): 995.
- [11] 王梓, 林凤采, 熊明诚, 等. 纤维素基有机-无机杂化复合膜的制备及其吸附性能[J]. *化工进展*, 2019, 38(9): 4204—4211.
- [12] Hu Q, Zhou F, Lu H, *et al.* Improved antifouling performance of a polyamide composite reverse osmosis membrane by surface grafting of dialdehyde carboxymethyl cellulose (DACMC)[J]. *J Membr Sci*, 2021, 620: 118843.
- [13] Li Z, Du G, Yang H, *et al.* Construction of a cellulose-based high-performance adhesive with a crosslinking structure bridged by Schiff base and ureido groups[J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 223: 971—979.
- [14] Zhu R, Wang D, Liu Y, *et al.* Bifunctional superwetting carbon nanotubes/cellulose composite membrane for solar desalination and oily seawater purification[J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133510.
- [15] Xie A, Cui J, Yang J, *et al.* Photo-Fenton self-cleaning PVDF/NH<sub>2</sub>-MIL-88B(Fe) membranes towards highly-efficient oil/water emulsion separation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 595: 117499.
- [16] Zhang Y, Shen F, Cao W, *et al.* Hydrophilic/hydrophobic Janus membranes with a dual-function surface coating for rapid and robust membrane distillation desalination[J]. *Desalination*, 2020, 491: 114561.
- [17] Cheng K, Zhang N, Yang N, *et al.* Rapid and robust

modification of PVDF ultrafiltration membranes with enhanced permselectivity, antifouling and antibacterial performance[J]. Sep Purif Technol, 2021, 262: 118316.

[18] Bai L, Wu H, Ding J, *et al.* Cellulose nanocrystal-blended polyethersulfone membranes for enhanced removal of natural organic matter and alleviation of membrane fouling[J]. Chem Eng J, 2020, 382: 122919.

[19] Yang X, Yan L, Ma J, *et al.* Bioadhesion-inspired surface engineering constructing robust, hydrophilic membranes for highly-efficient wastewater remediation [J]. J Membr Sci, 2019, 591: 117353.

[20] Han D J, Kim J F, Lee J C, *et al.* Design of an ionic PVDF-based additive for PVDF water purification membranes with anti-fouling and bactericidal activities[J]. J Membr Sci, 2023, 683: 121839.

[21] Amiri S, Asghari A, Harifi-Mood A R, *et al.* Polyvinyl alcohol and sodium alginate hydrogel coating with different crosslinking procedures on a PSf support for fabricating high-flux NF membranes [J]. Chemosphere, 2022, 308: 136323.

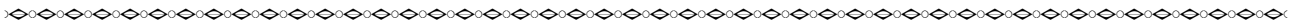
Research on the separation and antifouling performance of DCMC/PEI coated modified PVDF ultrafiltration membrane

WANG Qianhui, LIU Junliang, ZHANG Ganwei, HUANG Yixuan

( Jiangsu Province Engineering Research Center for Separation and Purification Materials and Technology,School of Environmental Science and Engineering,Suzhou University of Science and Technology,Suzhou 215009,China)

**Abstract:** In order to reduce membrane contamination and improve membrane separation performance, a one-step deposition method was used to coat bis-formaldehyde carboxymethyl cellulose (DCMC) and polyethyleneimine (PEI) on the surface of polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes. Schiff base reactions occurred between the aldehyde groups on DCMC and the amino groups on PEI, forming a stable chemical crosslinking on the membrane surface. Compared to the pristine PVDF membrane, the DCMC/PEI-coated membrane exhibited enhanced hydrophilicity (water contact angle < 40°) and a reduced pore size (average pore size ≈ 20.32 nm). Humic acid (HA), bovine serum albumin (BSA), and sodium alginate (SA) were used as model pollutants from surface water for NOM rejection and antifouling experiments. The coated membrane provides over 93% rejection and flux recovery (FRR) of HA, BSA and SA, a 38% improvement over the original PVDF membrane. This cellulose-based coated membrane, which possesses both high separation and antifouling properties, offers a novel approach to mitigating membrane fouling.

**Key words:** PVDF ultrafiltration membrane; coating; dialdehyde carboxymethyl cellulose; polyethyleneimine; natural organic matter; antifouling



广 告 目 次

中科瑞阳膜技术(北京)有限公司	(封 面)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5
沃顿科技股份有限公司	(封 二)	上海湛信科技发展有限公司	前插 6
海南立昇净水科技实业有限公司	(封 三)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 7
常州冀德环保科技有限公司	(封 四)	海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心(河北工业大学)	前插 8
北京碧水源膜科技有限公司	前插 1	蓝星工程有限公司	前插 9
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司	前插 10
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3		
山东招金膜天股份有限公司	前插 4		