

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.13.009

# 改性凹凸棒石/PVP/PVDF超滤膜制备及性能测试

李鑫清, 房平, 宋经华, 杜明山, 张怡萱  
(西安工程大学 城市规划与市政工程学院, 陕西 西安 710000)

**摘要:** 近年来,聚偏氟乙烯(PVDF)膜由于其多项优异性能被广泛应用于水处理领域。但PVDF膜的疏水性导致其在水处理过程中极易受到污染,影响水处理效果。基于此,使用凹凸棒石(ATP)为改性剂,通过NIPS法制膜,并完成聚多巴胺(PDA)的附着处理。结果表明,相较于纯膜,改性膜水通量提升68.35%,对牛血清白蛋白(BSA)的截留率提升43.48%,通量恢复率最高提升44.6%,接触角下降32.05%,这些改变可成功提升膜的使用寿命,使膜的适用范围变得更加宽广。

**关键词:** 聚偏氟乙烯; 凹凸棒石; 聚多巴胺; 超滤膜; 抗污染性能

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)13-0055-06

## Preparation of Modified Attapulgite/PVP/PVDF Ultrafiltration Membrane and Its Performance Testing

LI Xin-qing, FANG Ping, SONG Jing-hua, DU Ming-shan, ZHANG Yi-xuan  
(School of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710000, China)

**Abstract:** In recent years, the polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane has been widely utilized in the field of water treatment due to its multiple excellent properties. However, the hydrophobic nature of the PVDF membrane makes it susceptible to fouling during the water treatment process, thereby impacting its overall effectiveness in water treatment. In this study, attapulgite (ATP) was utilized as a modifier, and the membrane was coated with polydopamine (PDA) using the NIPS method. Compared to the pure membrane, the modified membrane demonstrated a 68.35% increase in water flux, a 43.48% improvement in bovine serum albumin (BSA) retention rate, a 44.6% highest enhancement in flux recovery rate, and a 32.05% decrease in contact angle. These modifications effectively enhanced the membrane's service life, thereby expanding its range of applications.

**Key words:** polyvinylidene fluoride; attapulgite; polydopamine; ultrafiltration membrane; antifouling property

由于国内传统工业大量使用化学试剂<sup>[1-2]</sup>,导致了大量工业废水。虽然国内工厂大多设置废水处理系统,但在实际生产中,废水处理效果仍然不理想,一些中小型企业甚至直接排放或超标排放<sup>[3]</sup>。

一般采用物化法和生物法对工业废水进行处理,但处理后出水的可生化性较差。因此,科研人员提出了多种先进的治理技术及想法<sup>[4-7]</sup>。

目前,工业废水的处理方法有物理法、化学法和

基金项目: 西安市科技计划项目(23GXFW0023)

通信作者: 房平 E-mail: 469493@qq.com

生物法。物理法主要有吸附法<sup>[8-10]</sup>、萃取法<sup>[11-13]</sup>和膜分离法;化学法主要有氧化法<sup>[14-16]</sup>、混凝法<sup>[17-20]</sup>和电化学法;生物法主要有厌氧法和好氧法。其中膜分离法由于成本低、效率高等优点被广泛应用于印染废水处理领域。

聚偏氟乙烯(PVDF)是膜分离法中广泛使用的有机高分子材料,因其制备工艺简单、强度高、价格低等特点,常被用于净化污水。但是PVDF膜疏水性强、抗污染性能差,且容易被水中的有机物、细菌等黏附污染,因此对PVDF膜进行表面改性,提高其表面抗污染能力是提高膜处理效率、延长膜组件使用寿命的有效方法之一。

笔者利用凹凸棒石(ATP)对PVDF膜进行改性,并将改性后的膜浸泡于多巴胺(DA)碱性溶液中,使其表面生长出聚多巴胺(PDA)层,进一步提升了膜的水通量、截留率、孔隙率和各项抗污染性能指标,这为PVDF膜的改性研究提供了新思路。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(PVDF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、盐酸(HCl)、盐酸多巴胺、凹凸棒石(ATP)、牛血清白蛋白(BSA)均为分析纯。酒精含量为95%,纯水为实验室自制。

实验仪器包括即热式恒温加热磁力搅拌器、机械搅拌器、电子天平、功率数控超声波清洗器、水浴恒温摇床、高压平板膜小试机、接触角测量仪和场发射扫描电镜。

### 1.2 膜的制备方法

采用浸没沉淀相转化法制备膜。ATP改性过程如图1所示。首先用移液管吸取一定量DMAc于锥形瓶中,添加ATP于溶液中,超声30 min。添加制孔剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和PVDF基膜于溶液中,使用机械搅拌器在60℃下搅拌1 h,升温至80℃后搅拌24 h。最后使用60℃烘箱静置脱泡12 h,得到铸膜液。刮膜时,使铸膜液始终保持80℃,利用无纺布纤维布为支撑层,刮膜厚度为200 μm,将铸膜液均匀延流在支撑层上。静置30 s后立刻放入纯水成分的凝固浴中,完成相转化。将制备好的膜浸泡于去离子水中,连续7 d间隔8 h不断换水,制备好的膜待用。

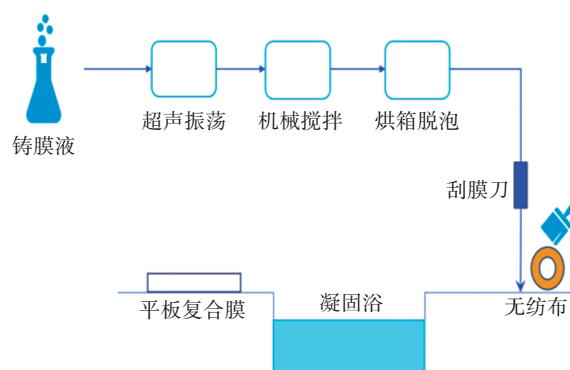


图1 ATP改性过程

Fig.1 ATP modification process

### 1.3 多巴胺聚合过程

多巴胺聚合过程如图2所示。配制三羟甲基氨基甲烷盐酸盐缓冲液(Tris-HCl)于杯中,使用HCl调节pH至8.5。将ATP/PVDF膜(ATP添加量为3%)与盐酸多巴胺加入缓冲液中。在25℃环境下搅拌均匀,盐酸多巴胺在碱性条件下自发氧化成聚多巴胺并聚合到膜表面。搅拌完成后取出待用。

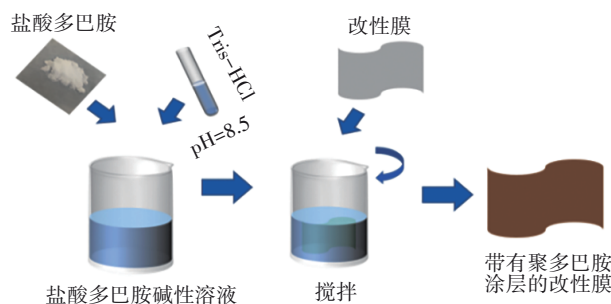


图2 多巴胺聚合过程

Fig.2 Dopamine polymerization process

### 1.4 实验方案

以ATP为添加剂变量,聚多巴胺溶液为涂覆溶液,以浸泡时间作为变量,得到两组改性膜。其中M0是PVDF纯膜,A组为ATP/PVP/PVDF膜,B组为PDA-ATP/PVP/PVDF膜。制膜具体条件见表1、2。

表1 共混实验配比

Tab.1 Blending experiment ratio

编号	聚合物	添加剂	溶剂	凝胶浴
M0	PVDF(18%)	PVP(5%)	DMAc	纯水
A1	PVDF(18%)	PVP/ATP(5%/1%)	DMAc	纯水
A2	PVDF(18%)	PVP/ATP(5%/2%)	DMAc	纯水
A3	PVDF(18%)	PVP/ATP(5%/3%)	DMAc	纯水
A4	PVDF(18%)	PVP/ATP(5%/4%)	DMAc	纯水
A5	PVDF(18%)	PVP/ATP(5%/5%)	DMAc	纯水

表2 聚多巴胺改性配比

Tab.2 Polydopamine modification ratio

编号	聚合物	添加剂	溶剂	浸泡时间/h
B1	PVDF(18%)	PVP/ATP(5%/3%)	DMAc	2
B2	PVDF(18%)	PVP/ATP(5%/3%)	DMAc	4
B3	PVDF(18%)	PVP/ATP(5%/3%)	DMAc	6
B4	PVDF(18%)	PVP/ATP(5%/3%)	DMAc	8

### 1.5 膜性能指标

表征膜性能的指标包括水通量、截留率、通量恢复率(FRR)、可逆污染比率( $R_r$ )、不可逆污染比率( $R_{ir}$ )、总污染比率、孔隙率( $\epsilon$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 水通量和截留率的变化

ATP作为亲水添加剂加入到铸膜液中,改变添加量得到A组膜。随着添加量的增加,水通量和截留率基本呈先上升后下降的变化趋势。水通量最高可达678.48 L/(m<sup>2</sup>·h),截留率最高可达84.32%。综合性能最佳的膜为A3膜,相较于纯膜,其水通量增加了118.21 L/(m<sup>2</sup>·h),截留率提升了20.01%。当ATP的添加量超过3%时,水通量和截留率均有一定的下降。分析原因,ATP作为添加剂加入到铸膜液后,会使膜孔径均匀,膜孔数量增加。PVDF和ATP之间会产生不同的收缩,使得膜孔和孔隙率增加,减少大孔的形成,膜渗透能力得以提升。相转化反应中,膜表面会不断被引入ATP所拥有的二甲氨基亲水基团,也会提升膜的渗透性。

将ATP含量为3%的共混膜置于DA的碱性溶液中并聚合不同时间,得到B组膜。其水通量变化趋势与A组膜类似,呈先上升后下降的变化趋势,但截留率则保持不断上升的趋势,浸泡4 h后,水通量达到最高837.56 L/(m<sup>2</sup>·h),相较于不浸泡的增加了159.08 L/(m<sup>2</sup>·h),相较于纯膜提升了68.35%。浸泡时间超过4 h后水通量开始下降。浸泡8 h后,B4膜的截留率最高可达91.26%,相较于不浸泡增加了6.94%,比纯膜提升了43.48%。

浸泡过DA的碱性溶液后膜的水通量和截留率得以提升。其原理为PDA不仅具有强黏附性,能够黏附在各种有机和无机材料表面,而且还含有丰富的官能团,同时PDA涂层与金属有很好的亲和性,可引入更多的亲水基团到膜中,提升亲水性,增加膜的水通量。与ATP等材料有更强的黏附力,进一

步提升膜表面的黏附性,增加对牛血清白蛋白的吸附性,形成强度更好的结构,提升截留率。

### 2.2 抗污染性能的变化

对A组膜进行抗污染性能测试,结果表明A组膜通量恢复率先上升后下降,当ATP添加量为4%时,通量恢复率最大,为60%,比纯膜的提升了13%。图3反映了A组膜污染程度。可知,总污染比率有一定下降,随着添加剂含量的增加,总污染比率缓慢下降。不可逆污染比率从44.8%缓慢下降至42.3%后趋于稳定,其最低值相较于纯膜降低了11.6%。可逆污染比率改变并不显著,但当含量为4%时达到35.1%,高于纯膜2.6%。这说明ATP可以提升膜的抗污染性能。其原理是膜经过ATP改性后,提升了膜的亲水性,使得水分子更容易在膜表面铺展开来渗透,提升了污染物在膜表面吸附的可能性,从而避免其进入膜孔,提高膜本身的抗污染性。

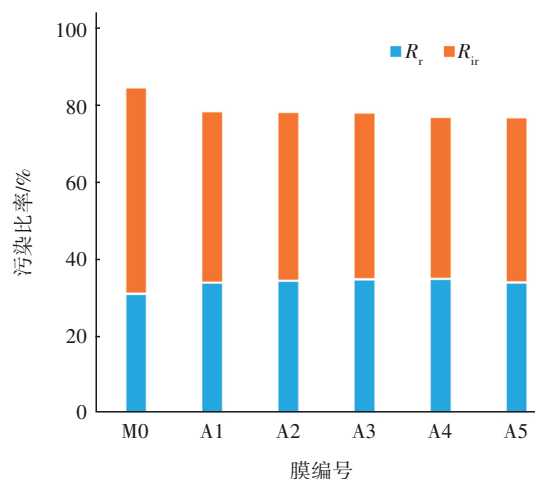


图3 A组膜污染程度

Fig.3 Fouling level of group A membrane

对B组膜进行抗污染性能测试发现,其FRR先上升,当浸泡溶液时间为4 h时,通量恢复率最大,为76.8%,比A4膜提升了17.3%,相较于纯膜提升了44.6%,然后开始下降。图4反映了B组膜污染程度。可知,随着浸泡时间的增长,总污染比率轻微下降后缓慢回升,不可逆污染比率从B1膜的9.3%下降至B2膜的7.2%后轻微回升,最低值相较于A4膜降低35.1%。可逆污染比率基本维持稳定,B2膜达到最大值34.9%,基本与A4膜持平。虽然B组膜的可逆污染比率相较于不浸泡膜变化不明显,但是总污染比率是显著下降的,这说明PDA溶液可

提升ATP改性膜的抗污染性能。主要原因可能为DA在碱性条件下形成的PDA纳米聚集体使得膜表面的粗糙度增加,造成膜表面暴露出更多的亲水基团,这样对提升膜亲水性有所帮助,在提升膜抗污染性能过程中起着重要作用。

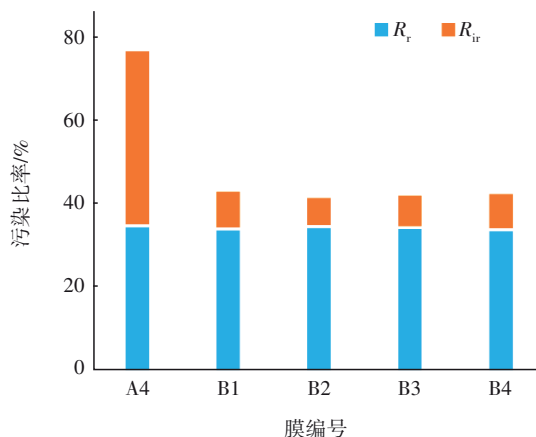


图4 B组膜污染程度

Fig.4 Fouling level of group B membrane

### 2.3 改性膜孔隙率和平均孔径的变化

表3为改性膜孔隙率和平均孔径的变化。可知,添加ATP后,改性膜的孔隙率和平均孔径先升高后下降。当添加量为3%时,A3膜的孔隙率和平均孔径提升到了最大值,分别为75.65%和23.31 nm,相比于纯膜分别提升了10.11%和4.53 nm。这说明ATP与PVDF有很好的混合相容性,改性膜的大孔数要小于未改性原膜,形成更多、更均匀的小孔。ATP同样可以起到致孔剂的作用,所以ATP的增加会使孔隙率提升。

表3 改性膜孔隙率和平均孔径的变化

Tab.3 Change of modified membrane porosity and average pore

膜编号	孔隙率/%	平均孔径/nm
M0	65.54	18.78
A1	69.34	20.87
A2	72.28	21.34
A3	75.65	23.31
A4	73.03	22.67
A5	70.84	21.96
B1	75.36	23.10
B2	74.13	22.91
B3	73.01	22.52
B4	71.76	22.18

B组膜数据表明,浸泡2 h的改性膜孔隙率和平均孔径最高,分别为75.36%和23.10 nm。浸泡

PDA溶液后,超滤膜的孔隙率和平均孔径略微减小。当浸泡时间为8 h时,B4膜孔隙率和平均孔径达到最小,分别为71.76%和22.18 nm,相比于未浸泡膜(A3)分别降低了3.89%和1.13 nm。

两组膜的孔隙率和平均孔径趋势反映了添加剂对膜形成过程中成孔结构的改善能力,以及PDA在膜表面聚集情况。BSA通量截留率测试 results 和孔隙率测试互相照应,膜截留性能因孔隙率和孔径的提升而改善。

### 2.4 改性膜接触角的变化

接触角可以直接反映膜表面的亲疏水性,接触角越低则膜亲水性越强,反之,膜表面的疏水性则越强。实验结果表明,纯膜的接触角为75.2°,PVDF纯膜是疏水性膜。ATP改性膜亲水性先上升后下降,纯水接触角先下降后上升,ATP添加量为3%时最低可降至60.8°,比纯膜下降了14.4°。ATP添加量超过3%后,接触角反而上升,但是始终低于纯膜,证明ATP作为添加剂可以提升膜的亲水性。原因为ATP会对PVDF进行“活化”,将亲水基团或两性单体引入到PVDF分子链上,且PVDF的化学稳定性很强,“活化”后较为稳定。随着添加剂的增加,附着于膜表面的基团也越来越多,提升了膜的亲水性。但过多的添加剂会使得ATP发生团聚,降低比表面积,不利于引入亲水基团,堵塞膜孔,降低成膜效率,使亲水性下降。

涂覆PDA-ATP/PVDF改性膜纯水的接触角呈先下降后上升的趋势,最低可降至51.1°,比纯膜下降了32.05%,此时浸泡DA的碱性溶液时长为4 h,膜编号为B2,比纯膜下降了24.1°。浸泡时长超过4 h后接触角反而开始上升,证明浸泡PDA溶液的ATP改性膜会更快到达最佳亲水性状态,但长时间浸泡PDA溶液反而会使亲水性下降。

### 2.5 改性膜微观结构表征

图5为改性膜扫描电镜照片。可知,纯膜的表面更加光滑,只有微量且分布不均匀的小孔,并且有少量分布不均匀的丝状物,为分布不均匀的PVP颗粒团聚物。PVDF膜断面结构不对称,截面从上到下依次为致密皮层、海绵状孔和支撑层。纯膜的表面为致密皮层,含有海绵状孔众多,指状孔较少,且多呈宽且短状,连通性较弱,这也是纯膜水通量较低的原因。加入ATP后,膜表面成孔状况有所改善,但也有团聚颗粒黏附于表面,孔径分布比较散



乱。ATP亲水性较强,更多非溶剂间的水分子传质交换于膜内,形成更多微孔,且ATP掺杂在铸膜液中,聚合成膜时会留下一些微孔,相较于纯膜会形成更多孔洞,但ATP吸附性较强,本身容易相互团聚,添加量过多反而不利于微孔的形成。

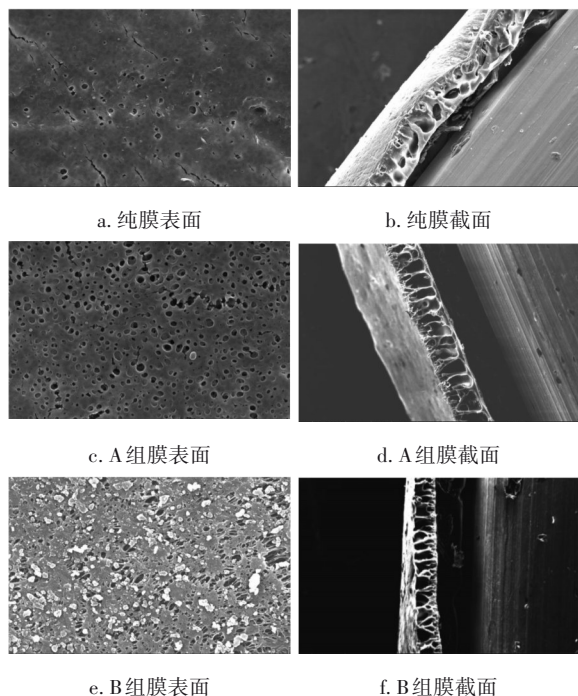


图5 改性膜扫描电镜照片

Fig.5 SEM pictures of modified film

经过浸泡涂覆,PDA成功附着在ATP膜表面,当添加量过多且浸泡时间较短时,PDA为小颗粒状附着在膜表面,当达到4 h时结成“膜”状,附在膜表面,为膜引入更多亲水基团,同时提高膜的截留率。涂覆PDA并不会改变膜本身的结构,因此少量涂覆后不会对膜的其他性能造成太大影响。但聚合超过4 h后大量PDA团聚并向微孔延伸,开始堵塞膜孔,这也解释了为何B组膜水通量先上升后下降,截留率却不断提升。

### 3 结论

① ATP可对PVDF膜进行亲水改性。其中A3膜的综合能力最优,水通量可达 $678.48 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,相比于纯膜提升 $118.21 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,截留率为 $84.32\%$ ,相比于纯膜提升 $20.01\%$ 。PDA涂覆处理对PVDF膜的水通量和截留率具有提升效果,其中B2膜的水通量达 $837.56 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,相比于A3膜提升 $159.08 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,B4膜截留率为 $91.26\%$ ,相比于A3膜提升 $6.94\%$ 。

② 使用ATP作为改性剂并用PDA对改性膜进行涂覆,可极大提升膜的抗污染性能。因为DA在碱性条件下会自动聚合到膜表面,并形成水合层,该水合层不但亲水性强,还可起到抑制污染物直接接触膜表面的作用,使不可逆污染显著下降,提升膜抗污染能力。

③ ATP作为改性剂添加到铸膜液中,对提升成膜的孔隙率效果明显。接触角实验表明,改性膜的亲水性有所提升。其中,提升效果最明显的是A3膜,孔隙率为 $75.65\%$ ,比纯膜提升 $10.11\%$ ;接触角为 $60.8^\circ$ ,比纯膜下降 $14.4^\circ$ 。

### 参考文献:

- [1] 商俊卿. 天然制药材料在皮革制品染色中的应用研究[J]. 西部皮革, 2022, 44(10): 9-11.  
SHANG Junqing. Research on the application of pharmaceutical materials in the dyeing of leather products [J]. Western Leather, 2022, 44(10): 9-11 (in Chinese).
- [2] 周小进. 红豆杉色素的提取及其在真丝上的染色研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.  
ZHOU Xiaojin. Study on Extraction of Pigment from the Pharmaceutical Residues of Chinese Yew and Dyeing on the Silk [D]. Suzhou: Soochow University, 2014 (in Chinese).
- [3] 谭映宇, 王慧荣, 张宇, 等. 嘉兴市印染行业中水回用率影响因素及对策研究[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(1): 129-133, 141.  
TAN Yingyu, WANG Huirong, ZHANG Yu, et al. Study on influencing factors and countermeasures of reuse rate of reclaimed water in dyeing industry in Jiaxing [J]. Environmental Pollution & Control, 2022, 44(1): 129-133, 141 (in Chinese).
- [4] XIE D D, FU Q X, WANG Y, et al. Facile fabrication of composite cellulose fibrous materials for efficient and consecutive dyeing wastewater treatment [J]. RSC Advances, 2022, 12(42): 27616-27624.
- [5] LANFRANCONI I, CERETTA M B, BERTOLA N, et al. Textile dyeing wastewater treatment by *Penicillium chrysogenum*: design of a sustainable process [J]. Water Science & Technology, 2022, 86(2): 292-301.
- [6] HUNG D P, OANH L T K, CHI V T D, et al. Applicability assessment of electrocoagulation in real dyeing wastewater treatment [J]. Nature Environment

- and Pollution Technology, 2021, 20(2):587-593.
- [7] 陈董根, 钱建华, 江双双. 芬顿三相催化氧化对印染废水的深度处理效果[J]. 中国给水排水, 2022, 38(15): 68-72.
- CHEN Donggen, QIAN Jianhua, JIANG Shuangshuang. Performance of Fenton three-phase catalytic oxidation process for advanced treatment of dyeing and printing wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(15):68-72(in Chinese).
- [8] ANANDA K D, SURESH A K. Removal of color and COD from textile dyeing effluent by adsorption technique using montmorillonite clay [J]. Environmental Quality Management, 2022, 32(1):243-252.
- [9] LIU Y, ZHAO Y F, WEI C, *et al.* Targeted reclaiming cationic dyes from dyeing wastewater with a dithiocarbamate-functionalized material through selective adsorption and efficient desorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 579: 766-777.
- [10] HAN S, LI M, ZHANG Q, *et al.* Research on the contaminants adsorption and removal by macroporous resins in the textile and dyeing [J]. Key Engineering Materials, 2020, 852: 32-40.
- [11] 应俊辉, 傅冰, 王东明. 印染废水深度吸附处理的活性炭筛选[J]. 绿色科技, 2018, 20(14):140-141.
- YING Junhui, FU Bing, WANG Dongming. Activated carbon screening for deep adsorption treatment of printing and dyeing wastewater [J]. Journal of Green Science Technology, 2018, 20(14): 140-141 (in Chinese).
- [12] YI S X, SUN G, DAI F Y, *et al.* Efficient separation and reuse of Cl reactive blue 19 from dyeing effluent by solvent extraction[J]. Journal of Turbulence, 2017, 18(9):1718-1723.
- [13] 仓金顺, 李郁佳, 刘德驹, 等. 二氧化碳驱动离子液体双水相萃取分离印染废水中痕量Pb(II)和Cd(II) [J]. 印染, 2021, 47(11):67-70.
- CANG Jinshun, LI Yujia, LIU Deju, *et al.* Separation of trace Pb(II) and Cd(II) in dyeing wastewater by carbon dioxide driven ionic liquid two-phase extraction [J]. China Dyeing & Finishing, 2021, 47(11): 67-70 (in Chinese).
- [14] 郑垒, 郑旭文, 汪晓军, 等. 一体式臭氧催化氧化-曝气生物滤池深度处理印染废水[J]. 中国给水排水, 2019, 35(22):105-107.
- ZHENG Lei, ZHENG Xuwen, WANG Xiaojun, *et al.* Advanced treatment of dyeing wastewater by integrated catalytic ozonation and biological aerated filter[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(22): 105-107 (in Chinese).
- [15] 周贤波, 李晓. 印染废水物化处理技术研究[J]. 应用化工, 2018, 47(5):1058-1061.
- ZHOU Xianbo, LI Xiao. Research progress of printing and dyeing wastewater treatment by physical and chemical technologies [J]. Applied Chemistry Industry, 2018, 47(5):1058-1061(in Chinese).
- [16] 陈龙军. 真空紫外耦合化学氧化法降解有机废水[D]. 南京:东南大学, 2018.
- CHEN Longjun. Synergistic Degradation of Organic Wastewater by Vacuum Ultraviolet Coupled with Chemical Oxidation[D]. Nanjing: Southeast University, 2018(in Chinese).
- [17] SI L, BRANFIREUN B A, FIERRO J. Chemical oxidation and reduction pathways of mercury relevant to natural waters: a review [J]. Water, 2022, 14(12): 1891.
- [18] HELLAL M S, DOMA H S. Combined slaughterhouse wastewater treatment via pilot plant chemical coagulation followed by 4th generation downflow hanging sponge (DHS-4G) [J]. Journal of Environmental Science and Health, 2022, 57(10):891-901.
- [19] ÖZTÜRK T, ÖZCAN Ö F. Effectiveness of electrocoagulation and chemical coagulation methods on paper industry wastewaters and optimum operating parameters [J]. Separation Science and Technology, 2021, 56(12):2074-2086.
- [20] SINGH S, MAHESH S, SAHANA M, *et al.* Treatment of healthcare facility wastewaters by two dimensional (2D) electrochemical coagulation(ECC), settling and filterability aspects [J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 26: 200-220.
- 
- 作者简介:李鑫清(1999- ),男,山西晋中人,硕士,主要研究方向为PVDF膜改性技术。  
E-mail:1355564623@qq.com  
收稿日期:2023-09-28  
修回日期:2023-11-25

(编辑:任莹莹)