第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190350

聚醚砜复合超滤膜的制备及其油水分离性能

殷 俊，陈 猛，蔡新安

(景德镇学院，江西 景德镇 333000)

摘 要：采用表面引发的电子转移再生活化剂原子转移自由基聚合，制备表面接枝有聚甲基丙烯酸羟乙酯链段的无机纳米粒子(SiO_2–g-PHEMA)。将 SiO_2–g-PHEMA 作为亲水性添加剂，与聚醚砜(PES)共混，制备 PES/SiO_2–g-PHEMA 有机–无机复合膜。透射电子显微镜观察结果表明，改性后的 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子可以均匀地分散在铸膜液体系中，并在成膜过程中向膜表面迁移富集，显著提高膜表面的亲水性(接触角由 84.5°降至 71.9°)。当纳米粒子的含量为 1.0% (质量分数)时，此时膜拥有最大的纯水通量 208.68 L/(m^2·h)和油水通量 86.86 L/(m^2·h)，而未改性的 PES 空白膜分别只有 64.10 和 11.09 L/(m^2·h)。相对于 PES 空白膜，通量恢复率从 45.74%提高至 78.32%，抗油污染能力大幅增强。而且，得益于 PHEMA 链段与 PES 链段之间的物理缠结及氢键作用，SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子在 PES 膜中表现出良好的稳定性，表明该材料具有良好的应用前景。

关键词：聚醚砜复合膜；油水分离；抗污染；甲基丙烯酸羟乙酯
中图分类号：TQ028　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0558–09
网络出版时间：2019–12–25



Preparation of Polyethersulfone Composite Ultrafiltration Membrane and Its Oil/Water Separation Performance

YIN Jun, *CHEN Meng*, *CAI Xin'an*
(Jingdezhen University, Jingdezhen 333000, Jiangxi, China)

Abstract: Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) grafted silica (SiO_2) nanoparticles (SiO_2-g-PHEMA NPs) were prepared *via* surface-initiated activators regenerated by electron transfer atom transfer radical polymerization. Then the synthesized NPs were utilized as a hydrophilic additive for fabrication polyethersulfone (PES)/SiO_2-g-PHEMA organic-inorganic composite membranes. The transmission electron microscope results confirm that the SiO_2-g-PHEMA NPs uniformly dispersed in the casting solution and tend to migrate toward the membrane top surfaces. As a result, the hydrophilicity of the composite membranes is significantly improved (the contact angle decreases from 84.5° to 71.9°). The membrane exhibits the highest pure water flux and oil flux around 208.68 L/(m^2·h) and 86.86 L/(m^2·h) when the SiO_2-g-PHEMA dosage is 1% (in mass), the pure water flux and oil flux of the unmodified PES membrane around 64.10 L/(m^2·h) and 11.09 L/(m^2·h). Compared to the unmodified PES membrane, the flux recovery ratio increases from 45.74% to 78.32%, suggesting the fouling-resistance of the composite membranes is greatly improved. Furthermore, the SiO_2-g-PHEMA NPs exhibit good stability due to the physical intertwisting interaction between the PHEMA chains and PES chains, indicating that this material has a potential application prospect.

Keywords: polyethersulfone composite membrane; oil–water emulsion separation; fouling-resistance; 2-hydroxyethyl methacrylate

随着石油、化工、钢铁、机械制造以及食品加工产业的高速发展，导致大量的油产生，凡是与油类直接接触的用水，都会形成含油污水[1–2]。如果不进行有效处理，必然会造成严重的水体污染[3]。为

收稿日期：2019–05–29。　修订日期：2019–08–30。
基金项目：江西省教育厅科技项目(GJJ161283)；景德镇市科技计划项目(2017GYZD021-03)。
第一作者：殷 俊(1986—)，男，讲师。
通信作者：陈 猛(1984—)，男，讲师。

Received date: 2019–05–29.　**Revised date:** 2019–08–30.
First author: YIN Jun (1986–), male, Lecturer.
E-mail: yinminghan@163.com
Correspondent author: CHEN Meng (1984–), male, Lecturer.
E-mail: 364278215@qq.com

了有效处理含油污水，科研人员开发出重力法、上浮法、絮凝法、电化学法、吸附法等。然而，上述这些方法在分离含油污水时虽具有一定的效果，但是存在着分离效率不高、能源消耗大、需添加其他试剂造成二次污染等诸多不利因素。膜分离法是一种绿色的新型处理方法，可在室温下操作、无需添加其他试剂、低能耗、装置占地小、自动化程度高，因此膜分离技术在含油废水处理中有着无可比拟的光明前景[4]。

然而，在实际应用中，膜技术也面临着严峻挑战，其中最棘手的难题便是由膜污染而导致的渗透通量迅速降低[5–7]。膜污染常指含油废水中的微生物、油滴、胶体等颗粒通过物化作用吸附、沉积在膜表面，并形成滤饼层，致使膜的渗透通量出现急速下降的现象。研究发现：由膜材料本身特有的疏水性质而引起油滴在膜表面不可逆吸附是造成膜污染的根本原因[6]。若是能对疏水膜表面进行持久高效的亲水化改性，通过与水分子形成氢键或者离子键，即可在膜表面形成水化层，有效地阻止油滴与膜表面的直接接触，起到抗污染特效[3]。于是，近来对膜材料进行亲水化改性成为油水分离膜研究的热点。目前，亲水化改性主要集中在膜表面接枝改性、膜材料本体改性、膜表面涂覆改性和物理共混改性等，均获得较为理想的抗污染性能[8–19]。

本工作采用表面引发的电子转移再生活化剂原子转移自由基聚合(ARGET ATRP)，制备了表面接枝有聚甲基丙烯酸羟乙酯链段的无机纳米粒子(SiO_2–g-PHEMA)，将其作为改性剂与聚醚砜(PES)共混，通过经典的非溶剂诱导相分离法(NIPS)制备 PES/SiO_2–g-PHEMA 有机–无机复合膜。重点讨论 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的浓度对复合膜的亲水性、渗透性能、抗污染性能的影响。

1　实验

1.1　试剂

正硅酸乙酯(TEOS，99%，质量分数，下同)、3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS，97%)、三乙胺(TEA，99.5%)、溴化铜($CuBr_2$，99.9%)、2-溴异丁酰溴(BIBB，98%)、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA，98%)、抗坏血酸(AsAc，99%)均购自阿拉丁试剂，未经纯化直接使用。甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA，98%)从 Aldrich 购买，使用前过中性氧化铝柱除阻聚剂。聚醚砜(PES，分子量 150 000)由吉林大学提供，使用前干燥除水。甲醇、二氧六环、乙醇、甲苯、N，N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、无水乙醚、二氯甲烷(DCM)、氢化钙由景德镇久亿化学试剂公司提供，甲苯加钠除水，DCM、DMAc、二氧六环、TEA 利用氢化钙回流除水，去离子水由实验室自制。

1.2　样品制备

1.2.1　SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子　　通过溶胶–凝胶法制备 SiO_2 纳米粒子[20]。为避免团聚，将制备的纳米粒子冷冻干燥 48 h 备用。然后在圆底烧瓶中加入上述制备的 SiO_2 纳米粒子，超声分散均匀后，加入 APTMS。氮气保护下回流反应 24 h，反应结束后冷却至室温，离心 20 min 收集底部的 SiO_2–NH_2 纳米粒子，用大量的甲苯洗涤，除去未反应完的 APTMS，随后分散到甲苯中，于冰水浴中通过恒压滴液漏斗缓慢滴加一定量的 BIBB，滴毕后升至室温反应 12 h，依次用甲苯、二氯甲烷、乙醇洗涤数次后，分散到甲醇中备用。最后，在聚合瓶中加入上述制备的 SiO_2–Br 纳米粒子，超声分散 1 h 后，迅速注入 $CuBr_2$、HEMA、PMDETA，通氮气鼓泡 30 min 后，加入预先已除氧气的 AsAc/甲醇溶液，控制最后各物质的比为 n(HEMA):n($CuBr_2$):n(PMDETA):n(AsAc)=5000:1:10:10，50 ℃水浴反应 12 h，反应结束后，离心 20 min，收集底部淡黄色纳米粒子(SiO_2–g-PHEMA)，并依次用乙醇、DMAc 洗涤。最后分散到 DMAc 中备用。

1.2.2　PES/SiO_2–g-PHEMA 有机–无机复合膜的制备　　采用 NIPS 法制备有机–无机复合膜，具体铸膜液的组成见表 1。首先，将 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子超声均匀分散于 DMAc 中，加入事先干燥好的 PES，在 50 ℃剧烈搅拌至澄清透明，待抽真空完全脱除气泡后，刮出约 250 μm 厚的膜，空气中放置 15 s 后，迅速浸入去离子水中凝固成膜。同样方法制备 PES/SiO_2 有机–无机复合膜。将生成的膜用去离子水反复漂洗后保存在去离子水中待测试用。为了简便描述，将含有 SiO_2、SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的复合膜分别命名为 PES/Si、PES/SiH。未添加纳米粒子的 PES 空白膜，标记为 PES。

1.3　样品表征

通过 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR，德国 Bruker 公司 Tensor27 型)对 SiO_2、SiO_2–Br、SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子进行化学结构分析，按照样品与 KBr 的质量比为 1:100 的比例制成样品，扫描范围 400~4 000 cm^{-1}。通过热重分析仪(TGA，美国 TA 公司 TAQ-600 型)对 SiO_2、SiO_2–NH_2、SiO_2–Br、

SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子进行热重分析，N_2 气氛下扫描，升温速率为 20 ℃/min，扫描范围 50~800 ℃。通过透射电子显微镜(TEM，日本 Hitachi 公司 H-600 型)对 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子进行形貌分析。通过场发射扫描电子显微镜(美国赛默飞公司 Nova Nano SEM 430 型)观察膜表面形貌。

表 1 铸膜液组成

Table 1 Compositions of the casting solution

w%

Film	PES	SiO_2	SiO_2–g-PHEMA	DMAc
PES	15	0		85.00
PES/Si0.5	15	0.075		84.93
PES/Si1	15	0.150		84.85
PES/Si2	15	0.300		84.70
PES/SiH0.5	15		0.075	84.93
PES/SiH1	15		0.150	84.85
PES/SiH2	15		0.300	84.70

w is mass fraction, PES is polyethersulfone; SiO_2-g-PHEMA is poly (2-hydroxyethyl methacrylate grafted silica; DMAc is N,N′-dimethylacetamide).

1.4 膜的性能测试

通过接触角测量仪(上海中晨 JC-2000C1 型)测量膜表面接触角来评估膜的亲水性，测试温度为 25 ℃。为了有效减少实验误差，每个膜样品表面随机选 3 处测量，取平均值。

膜的孔隙率由式(1)计算[17]：

$$\varepsilon=\frac{(m_w-m_d)}{AL\rho}\times100\% \tag{1}$$

其中：ε 为膜的孔隙率(%)；m_w 为湿膜的质量(g)；m_d 为干膜的质量(g)；A 为湿膜的表面积(cm^2)；L 为湿膜膜厚度(cm)；ρ 为去离子水的密度(g/cm^3)。

膜的表面平均孔径由式(2)计算得出[17]：

$$r_m=\sqrt{\frac{(2.9-1.75\varepsilon)8\eta lQ}{\varepsilon A\Delta P}} \tag{2}$$

其中：r_m 为膜的表面平均孔径(nm)；ε 为膜的孔隙率(%)；η 为纯水的黏度(Pa•s)；Q 为单位时间透过的纯水体积(m^3/s)；l 为湿膜膜厚(m)；ΔP 为过滤压力，取 0.1 MP。

膜的渗透性能测试参考文献[17]。纯水过滤、油水过滤实验中运行压力均设置为 0.1 MPa。纯水通量 J_{w1}、油水通量 J_{oil} 的测量，按公式(3)计算：

$$J=\frac{V}{At} \tag{3}$$

其中：J 为膜的渗透通量[L/(m^2·h)]；V 为在 t(h)时间内收集的透过膜的滤液体积(L)；A 有效膜面积(m^2)。

机油 20W-40 经常用来配制油水乳液[17]。准确称量 0.9 g 机油 20W-40、0.1 g 十二烷基硫酸钠、1 L 去离子水，高速剪切 1 h。然后将所配制的油水乳液置于 1 L 容量瓶中，24 h 内使用。

超滤膜的油滴截留率 r 按公式(4)计算：

$$r=(1-C_p/C_f)\times100\% \tag{4}$$

其中：C_p 为透过液中油滴的浓度；C_f 为初始液中油滴的浓度，可由分光光度计测得。

油水过滤 1 h 后，取出膜片，用去离子水淋洗 30 min 后，重新置于超滤杯中再次测量纯水通量，记为 J_{w2}，操作压力为 0.1 MPa。引入通量恢复率(η_{FRR})来评估超滤膜的抗污染性能，其计算公式如公式(5)所示：

$$\eta_{FRR}=\frac{J_{W2}}{J_{W1}}\times100\% \tag{5}$$

1.5 膜中纳米粒子的稳定性测试

将膜浸入去离子水的烧杯中，置于恒温水浴(50 ℃)中连续震荡，每 12 h 更换一次去离子水，待到特定测试时间后取出膜样品，将表面水分擦干后，测量其表面接触角来评估膜的长期稳定性。每个膜样品表面随机选 3 处测量，取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的制备

图 1 是 PHEMA 修饰的 SiO_2 纳米粒子的合成路线。首先根据 Stöber 法制备出单分散的 SiO_2 纳米粒子，然后利用其表面的硅羟基与 APTMS 反应合成胺基修饰的 SiO_2 纳米粒子(SiO_2–NH_2)，接着和 2-溴异丁酰溴进行酰胺化反应制备 SiO_2–Br，最后通过 ARGET ATRP 制备 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子。

图 2 为 SiO_2、SiO_2–Br、SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的红外光谱。对于 SiO_2，1 100 cm^{-1} 处出现的宽而强的吸收峰归属于 Si–O–Si 不对称伸缩振动峰，3 440 cm^{-1} 出现的是 O–H 的伸缩振动峰。负载引发剂后的 SiO_2–Br 纳米粒子，在 1 540 和 1 647 cm^{-1} 处出现了新的较弱的峰，这些新峰归属于酰胺中的 N–H 以及酰胺中的 C=O 特征峰[16–17]，可以初步证实引发剂成功的负载于 SiO_2 表面。SiO_2–g-PHEMA 的光谱出现了归属于 PHEMA 的一系列特征峰[20]，即 2 950 cm^{-1} 处归属于 CH_3、CH_2 上的 C–H 峰，1 731 cm^{-1} 处尖而强的归属于 C=O 的伸缩振动峰。由于聚合完成后经历了反复的震荡洗涤的过程，这些特征峰的出现，可以证实在 SiO_2 纳米粒子的表面成功地接枝上 PHEMA 链段，而非残留的 HEMA 单体物理吸附在 SiO_2 纳米粒子表面。

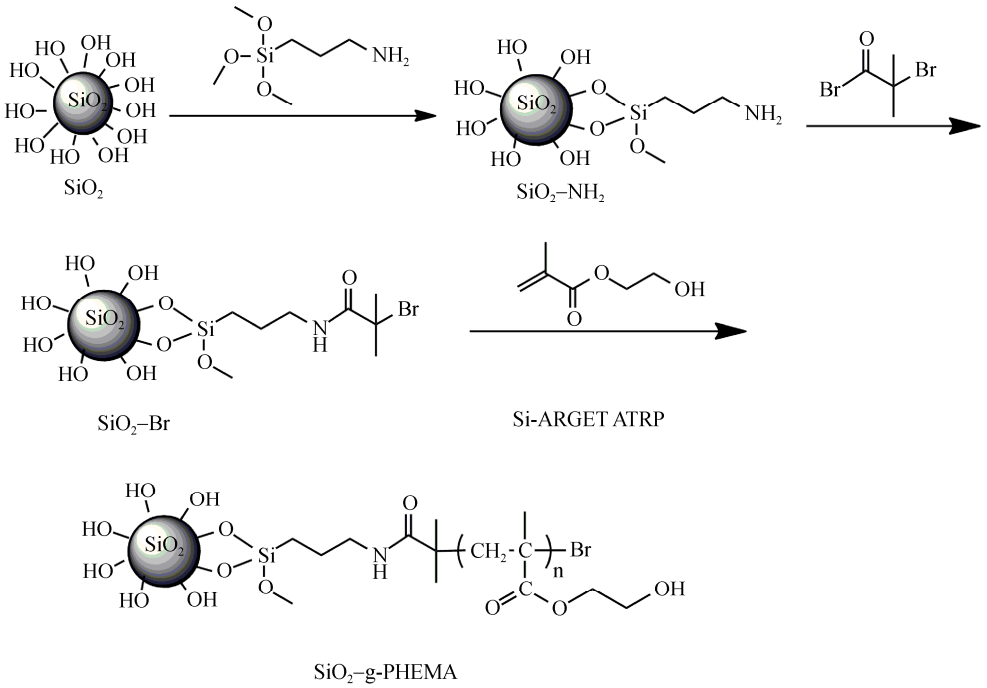


图 1　SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的合成示意图

Fig. 1　Schematic illustration of preparation of SiO_2–g-PHEMA nanoparticles

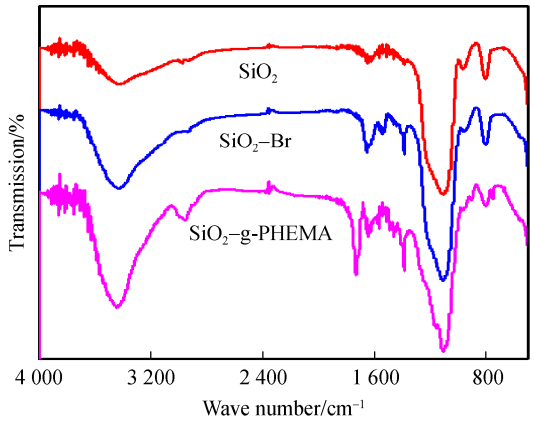


图 2　SiO_2，SiO_2–Br，SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的红外光谱

Fig. 2　Fourier-transformed infrared spectra of SiO_2, SiO_2–Br, SiO_2–g-PHEMA

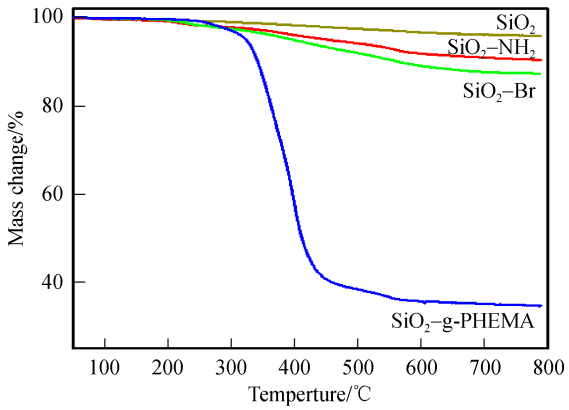
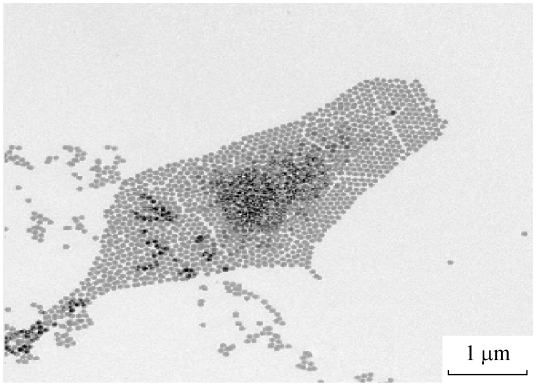


图 3　SiO_2、SiO_2–NH_2、SiO_2–Br、SiO_2–g-HEMA 纳米粒子的热重分析曲线

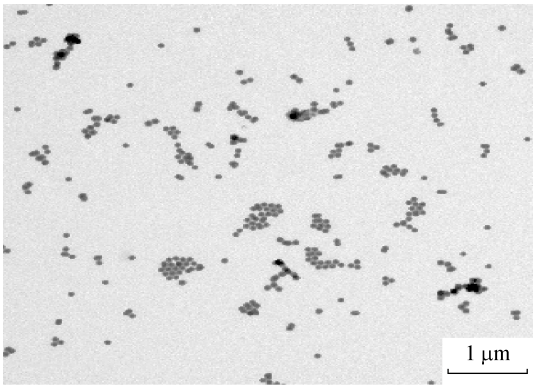
Fig. 3　Thermogravimetric curves of SiO_2, SiO_2–NH_2, SiO_2–Br and SiO_2–g-PHEMA nanoparticles

为了进一步确认纳米粒子表面是否接枝上聚合物，将 SiO_2、SiO_2–NH_2、SiO_2–Br 和 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子干燥后进行热重分析，如图 3 所示。由图 3 可见，未改性的 SiO_2 纳米粒子加热至 800 ℃，质量损失仅为 4.13%，这可能是由物理吸附的水分子造成的。相比之下，SiO_2–Br 纳米粒子的质量损失为 12.60%，这是由于 SiO_2 纳米粒子表面负载上的有机物(APTMS–BiBB)分解造成的，由此可进一步确认引发剂分子成功的负载到 SiO_2 表面。而由 SiO_2–Br 纳米粒子制备的 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的质量损失更是高达 65.41%，这是由于纳米粒子表面负载上的 PHEMA 链段分解造成的。

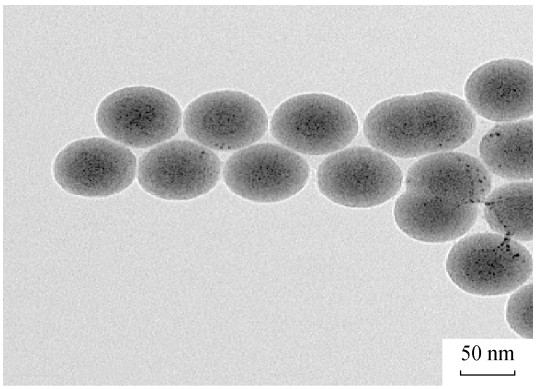
图 4 是 SiO_2 和 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的 TEM 照片。通过溶胶–凝胶法制备的 SiO_2 纳米粒子的粒径约为 73 nm，如图 4c 所示。接枝 PHEMA 链段后，SiO_2 纳米粒子表面均匀的覆盖一层有机聚合物，其厚度大概是 5 nm (图 4d)。正是由于这层有机聚合物的存在，可以有效地避免无机纳米粒子的团聚，从而提高纳米粒子的分散性。由此，纳米粒子可以均匀地分散在铸膜液中，并在随后成膜过程中均匀地分布在膜中，起到改性的效果。结合上述的红外光谱、TGA 以及 TEM 分析，可以确认 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子成功制备。



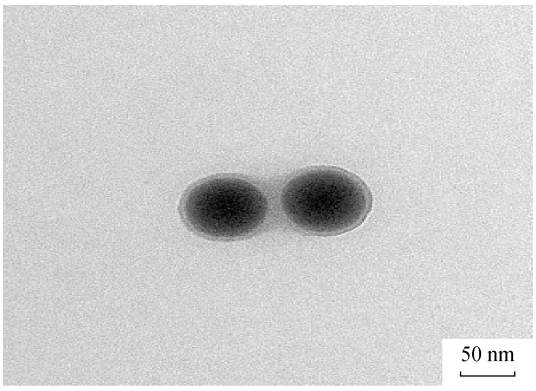
(a) SiO_2



(b) SiO_2–g-PHEMA



(c) SiO_2



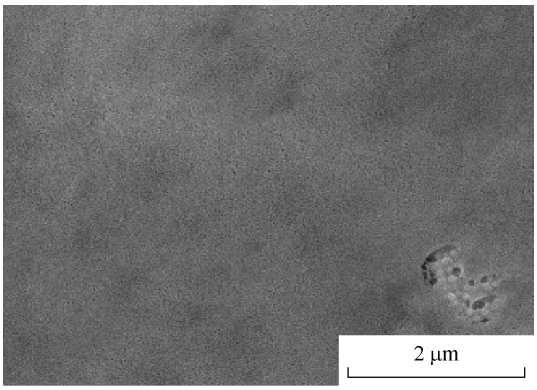
(d) SiO_2–g-PHEMA

图 4 SiO_2 和 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的 TEM 照片

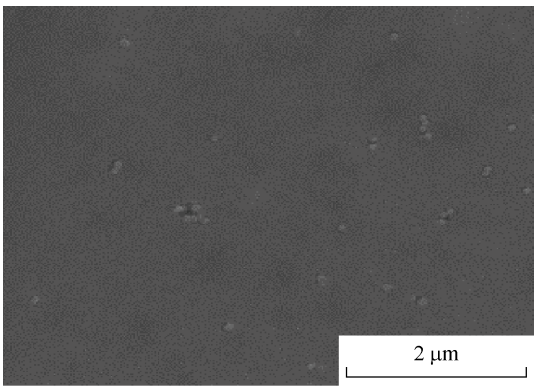
Fig. 4 TEM images of SiO_2 and SiO_2–g-PHEMA nanoparticles (NPs)

2.2 PES/SiO_2–g-PHEMA 有机–无机复合膜的显微形貌

图 5 为 PES/Si1 和 PES/SiH1 复合膜的上表面的 SEM 照片。如图 5a 所示，PES/Si1 膜表面局部区域有明显的团聚体存在，可能是由于未改性的 SiO_2 纳米粒子极易团聚所造成的。相比之下，PES/SiH1 复合膜表面并无团聚体出现，而是单个均匀分散的纳米粒子，如图 5b 所示。通过膜表面 SEM 分析可以发现：亲水性的纳米粒子在成膜过程中会自发地迁移到膜表面，特别是表面改性后的 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子，这与文献[17, 20]报道的结果相类似。



(a) PES/Si1



(b) PES/SiH1

图 5 PES/Si1 和 PES/SiH1 复合膜的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of PES/SiO_2–g-PHEMA composite membrane

2.3 PES/SiO_2–g-PHEMA 有机–无机复合膜的亲水性

膜的表面亲水性是影响其抗污染能力的重要因素，研究发现：接触角越小，亲水性就越强[11]。通过测量膜表面水接触角来评估膜的表面亲水性。图 6 是纯 PES 膜、PES/Si 复合膜和 PES/SiH 复合膜的接触角曲线。由图 6 可见，未添加任何纳米粒子的 PES 膜含有最大的表面接触角，达到 84.5°。而

PES/Si 和 PES/SiH 复合膜，都拥有相对较小的接触角，亲水性增强。而且随着铸膜液中纳米粒子浓度的增加，接触角表现出逐渐减小的趋势。相对于纯的 PES 膜，PES/Si 复合膜的表面接触角，略有减小。说明只添加表面未改性的 SiO_2 纳米粒子并没有明显的增强膜的亲水性。而 PES/SiH 复合膜的表面接触角则显著的降低，如 PES/SiH2 膜的接触角只有 71.9°。PES/SiH 复合膜的亲水性要明显强于 PES/Si 复合膜，这可能是因为：1) SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子表面富含亲水性 PHEMA 链段；2) 表面未改性的 SiO_2 纳米粒子极易发生团聚，显著的降低其实际有效的表面积，进而减少裸露在纳米粒子表面亲水性的硅羟基[21]。在成膜过程中，SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子更容易自发地迁移到膜表面(图 5)，赋予膜更强的亲水性。

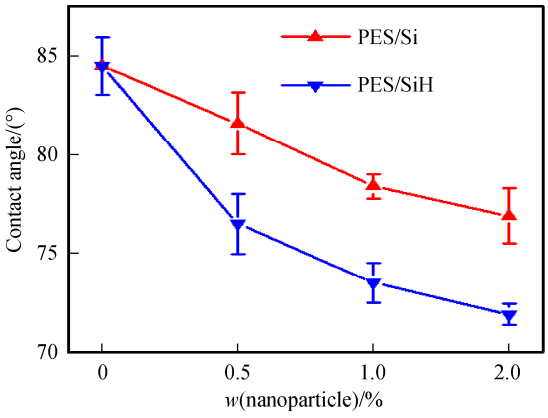


图 6　PES/Si 和 PES/SiH 复合膜的接触角

Fig. 6　Water contact angles of PES/Si and PES/SiH composite membranes

纯水通量、油水通量和油滴截留率是油水分离膜的 3 个重要的指标。图 7 是 PES/Si 和 PES/SiH 膜通量随时间变化的关系。完整的超滤过程包括 4 步：0~60 min 为纯水过滤，60~120 min 为油水过滤，用水冲洗污染后的膜 30 min(图 7 中未显示)，120~180 min 为清洗后的膜的纯水过滤。通过公式(4)计算发现：所有测试的膜(纯 PES 膜、PES/Si、PES/SiH 复合膜)对油滴的截留都达到 100%，可以完全地截留油滴。图 7 中 0~60 min 描绘的是纯水通量。由图 7 可见，未掺杂纳米粒子的 PES 空白膜拥有最低的纯水通量[64.10 L/(m^2·h)]。而改性后的 PES/Si 和 PES/SiH 复合膜，水通量都有不同程度地增加。随着纳米粒子浓度的提高，渗透通量表现出先增后减的趋势，在纳米粒子质量分数为 1.0%时达到最大。膜的渗透通量是由孔隙率、平均膜孔径和亲水性等因素所共同决定的。当纳米粒子质量分数较低时(≤1.0%)，膜的孔隙率、表面孔径和亲水性均随着纳米粒子质量分数的增加而逐渐提高(表 2)，导致渗透通量递增；当加入 1.0%的纳米粒子时，膜含有最大的孔隙率和表面孔径，并结合较强的表面亲水性，赋予膜最大的纯水通量[PES/Si1 为 182.37 L/(m^2·h)；PES/SiH1 为 208.68 L/(m^2·h)]。进一步增加纳米粒子的质量分数到 2.0%，此时膜拥有更强的亲水性(图 6)，这将有助于减少界面间的阻力，促进水分子快速地通过膜孔[16, 23]，提高水通量。但此时水通量却表现出下降的趋势，这可能是由于高浓度的纳米粒子导致铸模液黏度增加，从而延长了相分离时间，形成了低孔隙率和表面孔径的致密膜。

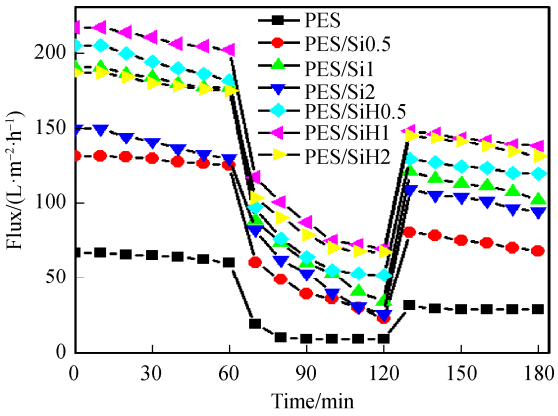


图 7　油水乳液分离中 PES/Si 和 PES/SiH 复合膜通量随时间的变化曲线

Fig. 7　Time-dependent fluxes of PES/Si and PES/SiH membranes during the ultrafiltration

表 2　膜的孔隙率及表面平均孔径

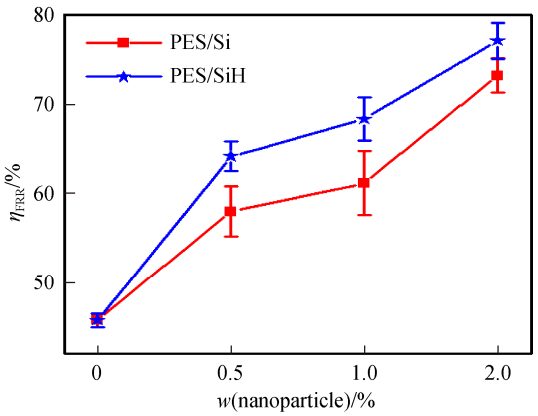
Table 2　Porosity and average pore size of the tested membranes

Film	Porosity/%	Average pore size/nm
PES	45.23	24.31
PES/Si0.5	50.96	31.59
PES/Si1	62.89	32.12
PES/Si2	60.19	29.02
PES/SiH0.5	60.15	34.02
PES/SiH1	63.13	34.26
PES/SiH2	61.89	32.32

当换成油水乳液过滤时(60~120 min)，前 10 min 内所有测试膜的油水通量迅速降低，这与文献[15, 17]报道相一致，这可能是由于油滴吸附在膜表面并进一步聚结铺展成油膜导致膜孔径减少甚至堵塞膜

孔造成。随着过滤的进行，油水通量下降的趋势变缓并在后期趋于稳定，这可能是油滴在膜表面的吸附沉积和在剪切力作用下从表面脱附达到了动态平衡[15–16]。油水通量与纯水通量的变化趋势相似，随着纳米粒子质量分数地增加，油水通量也表现出先增后减，当 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的添加量为 1.0%时，达到最大值 86.86 L/(m^2·h)，大约是 PES 空白膜[11.09 L/(m^2·h)]的 8 倍。

油水过滤 60 min 后，取出膜片于用离子水淋洗 30 min 后再进行纯水通量的测定。如图 7 所示，所有膜的通量都有不同程度的恢复(120~180 min)。通过计算通量恢复率(η_{FRR})来评价超滤膜的抗污染性能。根据公式(3)计算出膜的 η_{FRR} 值，如图 8 所示。PES 空白膜的 η_{FRR} 仅为 45.75%，表现出弱抗污染能力，通过简单水力清洗，其渗透通量难以有效恢复[16]。改性后的 PES/Si 复合膜，其 η_{FRR} 值稍有提高，PES/Si0.5、PES/Si1 和 PES/Si2 分别为 57.99%、61.19%和 73.23%。特别是 PES/SiH 复合膜，其 η_{FRR} 值提高的更为显著，PES/SiH0.5、PES/SiH1 和 PES/SiH2 达到了 64.90%、69.24%和 78.32%。膜的表面亲水性越强，其抗污染能力也越强[16, 20–21]。相比于 PES/Si 复合膜，PES/SiH 复合膜拥有更好的亲水性，水分子更易吸附到膜表面，在油滴分子和膜表面之间构筑致密的水化层，起到天然屏障作用，有效地阻止油滴与膜表面的直接接触，阻碍油滴的吸附沉积，赋予膜抗污染能力。

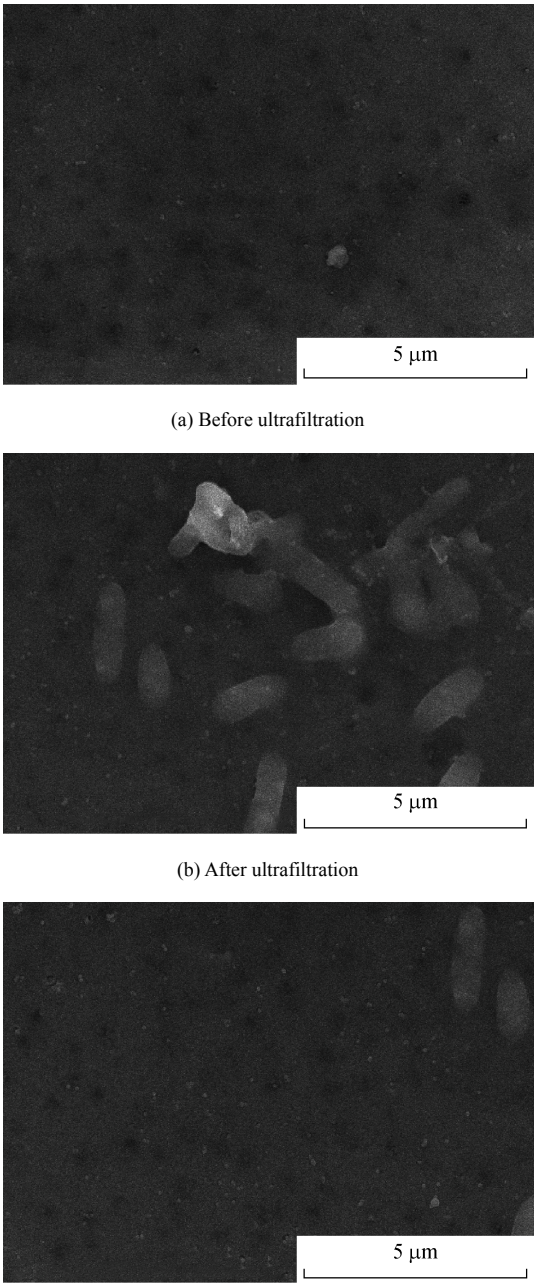


η_{FRR} is flux recovery ratio.

图 8 纳米粒子浓度对 PES/Si 和 PES/SiH 复合膜的 η_{FRR} 的影响

Fig. 8 Effect of NPs concentration on η_{FRR} of PES/Si and PES/SiH composite membranes

从图 9 的膜表面 SEM 照片可以发现，油水过滤后，PES/SiH1 膜表面附着有一些污染物(细菌类)。待水力冲洗后污染物明显减少，表现出一定的抗污染能力。此外，膜表面的 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子在水力冲洗下仍可稳定存在膜表面。



(a) Before ultrafiltration

(b) After ultrafiltration

(c) Washed membrane

图 9 PES/SiH1 膜污染前、污染后和清洗后的表面形貌

Fig. 9 Surface morphologies of PES/SiH1 membrane before and after oil-in-water emulsions ultrafiltration, and washed membrane

膜表面接触角的变化常常用来分析膜中纳米粒子的稳定性。如图 10 所示，PES/Si1 膜的初始接触角为 78.4°，在连续震荡 10 d 后，接触角为 88.7°，增加了 13.1%。而 PES/SiH1 膜，其接触角并未明显的增加，即使震荡 10 d 后的接触角(77.2°)也仅比初

始接触角(73.5°)增加了 5.0%。这是因为，PES 有机分子具有较强的疏水性，而无机 SiO_2 纳米粒子则具有很强的亲水性，两相之间的相容性较差，在震荡过程中，部分 SiO_2 不可避免地从膜体中流失掉，导致膜表面亲水性降低，接触角增大[16, 20]。而改性后的 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子，其表面负载上丰富的 PHEMA 有机链段可以和 PES 有机分子物理缠绕，增加两相间的相互作用，使得 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子稳定的镶嵌在膜中，在实际的过滤分离操作中不易流失，起到亲水化改性。

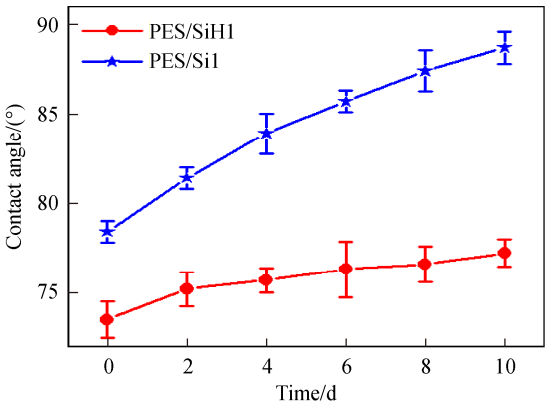


图 10　PES/Si1 和 PES/SiH1 膜的接触角随震荡清洗时间的变化曲线

Fig. 10　Water contact angles of PES/Si1 and PES/SiH1 membranes after shake in water for different time

3　结论

通过表面引发的电子转移再生活化剂原子转移自由基聚合，制备了单分散的 SiO_2–g-PHEMA 有机–无机杂化纳米粒子。通过非溶剂诱导相分离法制备 PES/SiO_2–g-PHEMA 有机–无机复合膜。主要结论如下：

1) PES/SiO_2–g-PHEMA 复合膜的纯水通量、油水通量均表现出先增后减的趋势，在 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子的添加量为 1.0%时(质量分数)，达到最大值，分别为 208.68 和 86.86 L/(m^2·h)。

2) 分散性良好的 SiO_2–g-PHEMA 粒子在成膜过程中自发向膜表面迁移、富集于膜表面。强亲水性的 PHEMA 链段有利于水分子在膜表面形成水化层这一中间隔离层，显著提高膜表面的亲水性及抗油污染性能力。

3) 相对于 SiO_2 纳米粒子极易发生团聚且容易从膜中流失的缺点，改性后的 SiO_2–g-PHEMA 纳米粒子，由于表面接枝的 PHEMA 高分子有机链段与 PES 分子具有更好的相互作用，从而稳定均匀地分散在膜中，不易从膜中流失，表现出优良的稳定性。

参考文献:

[1] SARKAR D, DATTA D, SEN D, et al. Simulation of continuous stirred rotating disk–membrane module: An approach based on surface renewal theory[J]. Chem Eng Sci, 2011, 66(12): 2554–2567.

[2] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. Nature, 2008, 452(7185): 301–310.

[3] ASATEKIN A, MAYES A M. Oil industry wastewater treatment with fouling resistant membranes containing amphiphilic comb copolymers[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(12): 4487–4492.

[4] MENG F, CHAE S, DREWS A, et al. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material[J]. Water Res, 2009, 43(6): 1489–1512.

[5] BOYD R F, ZYDNEY A L. Analysis of protein fouling during ultrafiltration using a two–layer membrane model[J]. Biotechnol Bioeng, 1998, 59(4): 451–460.

[6] HO C, ZYDNEY A L. Protein fouling of asymmetric and composite microfiltration membranes[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(5): 1412–1421.

[7] CHAN R, CHEN V. Characterization of protein fouling on membranes: Opportunities and challenges[J]. J Membr Sci, 2004, 242(1): 169–188.

[8] KIM D, KANG H, HAN S, et al. The increase of antifouling properties of ultrafiltration membrane coated by star-shaped polymers[J]. J Mater Chem, 2012, 22(17): 8654–8661.

[9] JU H, MCCLOSKEY B D, SAGLE A C, et al. Crosslinked poly (ethylene oxide) fouling resistant coating materials for oil/water separation[J]. J Membr Sci, 2008, 307(2): 260–267.

[10] JU J, WANG T, WANG Q. Superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes *via* plasma-induced surface PEGDA for effective separation of oil-in-water emulsions[J]. Colloids Surf A, 2015, 481: 151–157.

[11] ZHU Y, ZHANG F, WANG D, et al. A novel zwitterionic polyelectrolyte grafted PVDF membrane for thoroughly separating oil from water with ultrahigh efficiency[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(18): 5758–5765.

[12] IDRIS A, ZAIN N M, NOORDIN M Y. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives[J]. Desalination, 2007, 207(1): 324–339.

[13] MASUELLI M, MARCHESE J E, OCHOA N A. SPC/PVDF membranes for emulsified oily wastewater treatment[J]. J Membr Sci, 2009, 326(2): 688–693.

[14] BOWEN W R, CHENG S Y, DONEVA T A, et al. Manufacture and characterisation of polyetherimide/sulfonated poly (ether ether ketone) blend membranes[J]. J Membr Sci, 2005, 250(1): 1–10.

[15] CHEN W, PENG J, SU Y, et al. Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes[J]. Sep Purif Technol, 2009, 66(3): 591–597.

[16] 殷俊. 改性SiO_2纳米粒子/聚醚砜复合超滤膜的制备及其应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
YIN Jun. Novel polyethersulfone organic-inorganic composite ultrafiltration membranes prepared with modified SiO_2 nanoparticles and its application research (in Chinese, dissertation). Nanjing:

Southeast University, 2016.

[17] YIN J, ZHOU J. Novel polyethersulfone hybrid ultrafiltration membrane prepared with SiO_2–g-(PDMAEMA–co-PDMAPS) and its antifouling performances in oil-in-water emulsion application[J]. Desalination, 2015, 365: 46–56.

[18] KIM D, KANG H, HAN S, et al. Dual effective organic/inorganic hybrid star-shaped polymer coatings on ultrafiltration membrane for bio-and oil-fouling resistance[J]. ACS Appl Mater Inter, 2012, 4(11): 5898–5906.

[19] ZHAO X, SU Y, CHEN W, et al. Grafting perfluoroalkyl groups onto polyacrylonitrile membrane surface for improved fouling release property[J]. J Membr Sci, 2012,415: 824–834.

[20] ZHU L, ZHU L, JIANG J, et al. Hydrophilic and anti–fouling polyethersulfone ultrafiltration membranes with poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted silica nanoparticles as additive[J]. J Membr Sci, 2014, 451: 157–168.

[21] ZHANG G, LU S, ZHANG L, et al. Novel polysulfone hybrid ultrafiltration membrane prepared with TiO_2–g-HEMA and its antifouling characteristics[J]. J Membr Sci, 2013, 436: 163–173.

[22] XU Z, ZHANG J, SHAN M, et al. Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes[J]. J Membr Sci, 2014, 458: 1–13.

[23] YANG Q, XU Z, DAI Z, et al. Surface modification of polypropylene microporous membranes with a novel glycopolymer[J]. Chem Mater, 2005, 17(11): 3050–3058.