

http://pmse.scu.edu.cn

儿茶酚-聚乙烯亚胺原位化学沉积聚偏氟乙烯杂化膜的制备及染料过滤性能

黄小华, 刘冬青, 蔡思洲, 解勤兴, 孟建强

(天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要:水中可溶有机物的去除,特别是溶解染料的去,是目前污水处理领域的重要研究课题。文中将儿茶酚和聚乙烯亚胺(PEI)在聚偏氟乙烯(PVDF)溶液中进行贻贝仿生化学沉积,向PVDF铸膜液中引入亲水聚合物单元来改善膜的亲水性、调控膜孔结构,制备了带有亲水单元的PVDF杂化膜,并评价了其过滤染料水溶液的性能。红外光谱和X射线光电子能谱图均证明儿茶酚-PEI在PVDF溶液中发生了化学沉积反应;杂化膜的水接触角从纯PVDF膜的84°降至43°,膜的亲水性得到改善。杂化膜表面的等电位点pH值从3.54提高到4.26,儿茶酚-PEI的化学沉积为膜表面引入了更多正电荷。化学沉积聚合物的引入降低了膜中海绵结构的厚度,增大了指状孔的直径,降低了膜阻力,提高了膜的水通量。当PEI-儿茶酚的质量分数为1.0%、固含量为16%时,膜对10 mg/L结晶紫溶液的截留大于99%,经50 h后,膜的截留率稳定在74.1%。

关键词:聚偏氟乙烯杂化膜;儿茶酚-聚乙烯亚胺化学沉积;膜亲水改性;染料过滤

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2022)12-000

随着生产和生活水平的提高,工业污水的排放量日益增多,环保压力增大,废水处理需求更加迫切。纺织、印染、制药及厨余废水中均溶有大量有机物,这些有机物相对分子质量小,常规处理方法很难除净,膜法处理是一种有效的方法^[1]。但可溶解有机物与有机高分子膜存在天然亲和性,易吸附于膜表面形成滤饼层或堵孔,降低膜的水通量,易造成复合膜、纳滤膜的功能薄层脱落,降低膜寿命^[2]。向高分子膜中引入亲水功能结构制备杂化膜,不仅可提高膜的亲水性和水通量,还可以调整膜的孔道结构,降低膜污染^[3]。特别是带电荷的亲水单元掺混在膜基材中,为膜孔道和膜表面引入电荷,可借助孔径筛分和Donnan效应的协同作用对水中溶解的带电荷有机物进行截留,从而降低膜表面的污染,部分去除水中溶解的带电荷有机分子,提高膜的效能^[4]。Kyoungjin等^[5]将聚醚砜中空纤维膜

与带负电荷的银纳米粒子杂化,制备了含不同浓度银纳米粒子的杂化中空纤维膜。带负电荷的银纳米粒子的引入,提高了膜的抗污染性和截留稳定性,从而延长了膜的使用寿命。Alsohaimi等^[6]用聚甲基丙烯酸磺丙酯作为纳米填料来改性二氧化钛纳米管与磺化聚醚砜共混,通过非溶剂致相转变法(NIPS)制备了杂化超滤膜,膜表面电荷浓度、孔隙率和质地特性均得到改善,不仅提高了膜的纯水通量,还保持了膜对模拟污染物——海藻酸钠、牛血清白蛋白和腐殖酸的截留率,污染能力显著增强。

共混改性法制备亲水膜操作简便,具有规模化可行性,因而研究较多^[7]。可用来对疏水高聚物进行共混改性的材料主要有无机纳米粒子和有机亲水高聚物^[8]。亲水聚合物多为水溶性物质,在成膜及使用过程中容易逸出而改变膜结构,造成膜性能不稳定。引入具有交联能力的单体,在铸膜液中原

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0266

收稿日期:2022-04-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22075206,21875162);天津新材料科学技术重点项目(17ZXCLGX00050)

通讯联系人:刘冬青,主要从事膜材料开发、大分子自组装、精细有机合成,Email:ldqnov@163.com;

孟建强,主要从事微孔膜表面改性及修饰、纳滤复合膜制备,Email:jianqiang.meng@hotmail.com

位形成交联亲水单元,增加其与成膜高聚物的纠缠,提高结合牢固度,是改善膜结构的一种新办法。Muchtar等^[9]向聚偏二氟乙烯(PVDF)铸膜液中加入亲水性化合物多巴胺,NIPS法制得聚多巴胺/PVDF共混超滤膜。多巴胺自聚颗粒亲水性强,可提高成膜过程中溶剂与非溶剂间的交换速率,增加膜的孔隙率,且其易于移动到膜表面甚至迁出,调整了膜的孔结构。与纯PVDF膜相比,改性膜的孔隙率增加了300%,水通量提高了600%,对腐植酸溶液的截留率仍保持在90%以上。

受多巴胺自聚化学沉积反应启发,近年来,学者们发现邻苯二酚、没食子酸、单宁酸等多酚类物质与多氨基物质也可以发生类似的共沉积反应,产物也具有很高的黏性和亲水性,可以附着在很多底物上,为材料改性提供多种选择^[10]。本文将儿茶酚和多氨基聚合物(聚乙烯亚胺(PEI))加入到PVDF的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,通过化学沉积反应,在铸膜液中原位制造亲水单元,用以调整PVDF的NIPS成膜过程,调控膜孔结构,提高膜的亲水性,并为膜引入了荷正电基团,使膜可以借助孔径拆分和Donnan效应的协同机制来除水中带电荷的可溶物,同时提高膜的抗污染能力,改善了膜性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PVDF: SOLEF 1010,比利时 Solva 公司; DMF: 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司; PEI: 相对分子质量 600, Fluorochem 化学有限公司; 儿茶酚: 分析纯,北京百灵威科技有限公司; 结晶紫: 分析纯,天津市光复精细化工研究所; 亚甲基蓝: 分析纯,天津市天新精细化工开发中心。

1.2 杂化膜的制备

将 5 g PVDF 粉末加入 DMF 中配制成一定浓度

的溶液。将儿茶酚和 PEI 分别配制成 28.8 g/L 和 7.2 g/L 的 DMF 溶液(儿茶酚和 PEI 质量比为 4:1^[11]),按 1:1 的质量比先后缓慢滴加至正在搅拌的 PVDF 溶液中,70 °C 搅拌 6 h。静置 12 h 脱泡,用刮膜棒在玻璃板上刮制成 200 μm 的薄膜,浸没到 25 °C 去离子水中固化成型。将初生膜浸泡在 500 mL 去离子水中,每 12 h 换 1 次水,换水 3 次,除去杂质,待用。铸膜液配方见 Tab.1。

1.3 测试与表征

1.3.1 膜表面的化学成分分析:利用傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR 37型,美国 Bruker 公司)分析膜表面的衰减全反射红外光谱(ATR-IR),红外扫描波数范围 500~4000 cm⁻¹,扫描次数 32 次,分辨率 0.09 cm⁻¹。利用 X 射线光电子能谱仪(K-alpha 型,美国 Thermofisher 公司)分析膜表面的化学成分。

1.3.2 形貌表征:利用场发射扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800 型,日本日立公司)对膜的表面和断面的微观形貌进行观察。加速电压 10 kV,并与能谱仪(EDAX Octane Super 型,美国 EDAX 公司)联用,分析膜截面的 N 和 O 元素分布。

1.3.3 亲水性分析:用接触角测试仪(DSA-100 型,德国 KRUSS 公司)测试膜表面的水接触角,评价膜的亲水性。

1.3.4 Zeta 电位测试:利用固体表面 Zeta 电位测量仪(SurPASS Zeta 型,奥地利安东帕公司)测量 pH 值在 3.0~10.0 范围内膜表面的 Zeta 电位值,分析膜的荷电状态。

1.3.5 紫外-可见光光谱分析:利用紫外分光光度计(UV-2401PC 型,日本岛津有限责任公司)测定染料溶液的紫外-可见光(UV-vis)光谱并计算浓度。

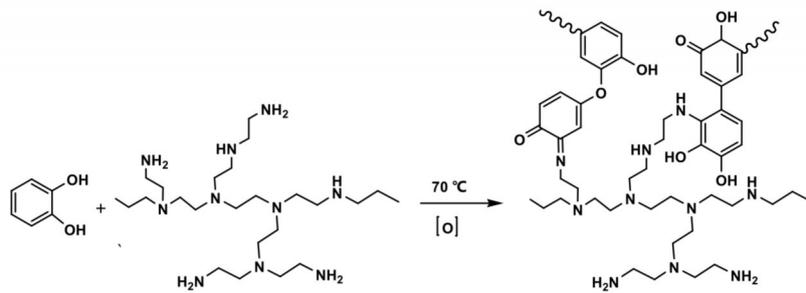
1.4 膜渗透分离性能测试

通过自制错流评价装置对膜的过滤性能进行评价。0.35 MPa 预压 30 min,降压至 0.3 MPa,每 30

Tab.1 Formulation of casting dopes

Sample	PVDF/g	Catechol-PEI/g	$m(\text{CP})/m(\text{PVDF}) / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	DMF/g	Solution concentration/%
M-0	5.00	0	0/5	30.71	14
M-1	5.00	0.33	0.33/5	28.00	16
M-2	5.00	0.36	0.36/5	30.36	15
M-3	5.00	0.71	0.71/5	30.00	16

CP: catechol -PEI



Scheme 1 Chemical deposition reaction of catechol-PEI couple

min 测定进料和出料的速度及浓度,通过紫外分光光度计测定结晶紫滤液 583 nm 和亚甲基蓝滤液 644 nm 的吸光度,根据标准曲线计算滤液的浓度,用式(1)计算膜的通量、式(2)计算膜的截留率。

$$J = \frac{V}{A \cdot T} \quad (1)$$

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

式中: J ——膜的水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V ——渗透液的体积, L ; A ——膜的有效面积, m^2 ; T ——渗透时间, h ; R ——截留率, %; C_p ——滤液中染料的浓度, g/L ; C_f ——原液中染料的浓度, g/L ^[12]。

2 结果与讨论

PVDF 膜具有力学强度高、热稳定性好等优点,但因疏水性强而不耐有机污染。对膜进行亲水性改性,可减轻有机物的附着,改善其抗污染能力。PEI 与儿茶酚在 PVDF 铸膜液中发生原位化学沉积聚合反应(如 Scheme 1)^[13],可以为膜表面和膜基质表面引入亲水结构单元,提高膜的亲水性。溶解在铸膜液中的单体在反应过程中与 PVDF 分子链产生纠缠和结合,在聚合物溶液中聚合形成交联亲水粒子与 PVDF 大分子链发生缠结,可避免 NIPS 过程中由于微相分离从膜基质中脱出而造成的膜孔径过大、膜性能下降等问题。儿茶酚-PEI (CP) 在 PVDF 溶液中发生化学沉积聚合后,膜的颜色由白色变为棕色。膜表面的化学结构和物理性能通过 ATR-IR、XPS、水接触角和 Zeta 电位等进行了分析。

2.1 膜表面化学表征

2.1.1 杂化膜表面 ATR-IR 谱: Fig.1 为膜表面的 ATR-IR 谱图, a 为无 PVDF 时, PEI 与儿茶酚在 DMF 中反应产物的红外谱线。1652 cm^{-1} 处为 Michael 加成产生的 C=N 键特征峰, 1253 cm^{-1} 处为 C—N 伸缩振动峰, 1110 cm^{-1} 处为 C—O 伸缩振动峰, 说明 PEI 和

儿茶酚可以在 DMF 中发生化学沉积反应^[13]。M-0~M-3 的谱线中可见 PVDF 的典型特征峰, 1403 cm^{-1} 处为亚甲基的 C—H 不对称伸缩振动峰, 1180 cm^{-1} 处为 C—F 伸缩振动峰。由于 CP 体系添加量少, M-1 和 M-2 谱线中的峰不明显, 与纯 PVDF 膜 M-0 的谱图相似。当 CP 质量分数增至 2% 时, M-3 在 1110 cm^{-1} 处出现极小的新峰, 为 C—O 伸缩振动峰, 表明有儿茶酚的成分存在于膜中。4 条谱线在 1180~1253 cm^{-1} 间的宽峰下降趋势不同, 可见随 CP 体系含量增加, 峰下降变缓慢, 这是由于化学沉积体系中 C—N 伸缩振动峰含量增加所致。CP 体系中 1652 cm^{-1} 处的峰在杂化膜谱线中并没有体现, 说明 Michael 加成反应可能受到了抑制。

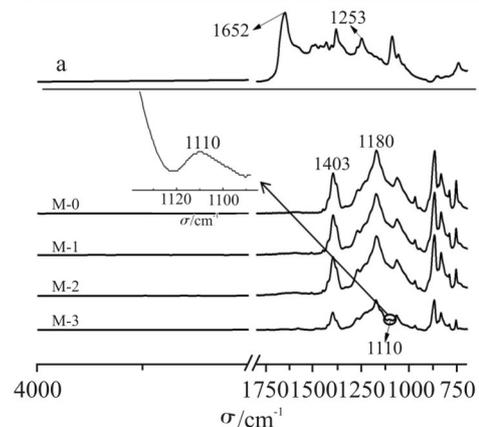


Fig.1 ATR-IR spectra of CP and membranes

Curve a is IR spectrum of products of PEI-catechol deposition in DMF

2.1.2 膜表面 XPS 谱图: Fig.2 为膜的 XPS 能谱图。4 条曲线均在 687 eV 和 286 eV 处出现了 PVDF 的 F1s 和 C1s 吸收峰。M-1~M-3 在 532 eV 和 400 eV 处出现的 O1s 和 N1s 吸收峰, 说明 CP 反应体系的产物引入到了膜结构中。由 M-1~M-3 的 N1s 高分辨谱(如 Fig.2(b~d))可见, 在 399.62 eV 处出现的 N—C/N=C 基团峰, 是 PEI 与儿茶酚 Michael 加成反应的结果之一; 在 400.35 eV 处出现的 N—H 基团峰

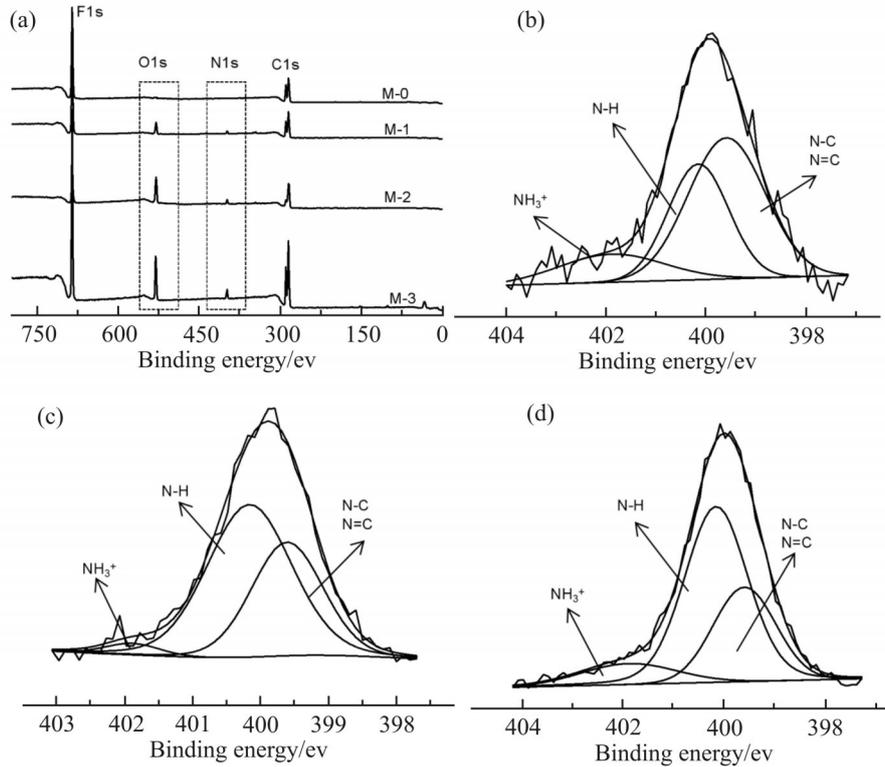


Fig. 2 (a) XPS spectra of M-0~M-3 and (b)~(d) peak division of N1s element of M-1~M-3

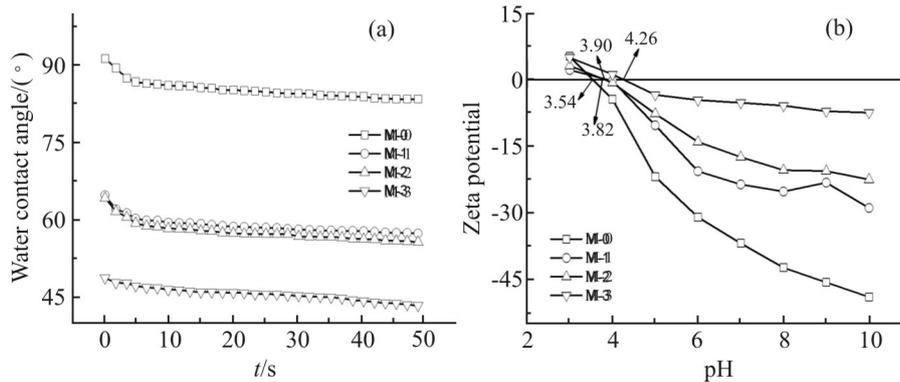


Fig.3 (a) Dynamic contact angle and (b) zeta potential of membrane surfaces

是 PEI 存在的峰；401.96 eV 处出现的 NH_3^+ 基团峰是 PEI 结构中伯氨基的质子化产物。N—H/(N—C/N=C) 的峰面积比按照 M-3>M-2>M-1 排列，与铸膜液体系中 CP 体系的含量一致。

2.2 膜表面物理性质

Fig.3(a) 为膜表面的动态水接触角随时间变化曲线。PVDF 膜 M-0 的水接触角 50 s 内下降至 84° 。加入 CP 聚合体系后，膜表面的水接触角大幅度下降，说明膜的表面亲水性有较大改善。M-1 和 M-2 从 65° 分别下降至 58° 和 57° ，而 M-3 降至 43° ，可见

膜表面的水接触角随 CP 体系的加入量增加而降低；亲水聚合物单元越多，膜表面的水接触角越小。Fig.3(b) 是膜表面 Zeta 电位随 pH 变化曲线。F 原子具有很强的电负性，所以 PVDF 膜 M-0 呈现出很大的电负性，其等电点为 pH 3.54。CP 聚合物体系向膜中引入 NH 和 NH_2 基团，它们解离成带有正电荷的和，为膜表面提供了正电荷，降低了其电负性。膜表面的电负性随 CP 聚合物的含量增加而下降，等电点 pH 值也相应提高。3 个含有 CP 单元的膜 M-1~M-3 的等电点分别为 3.82, 3.91 和 4.26，这

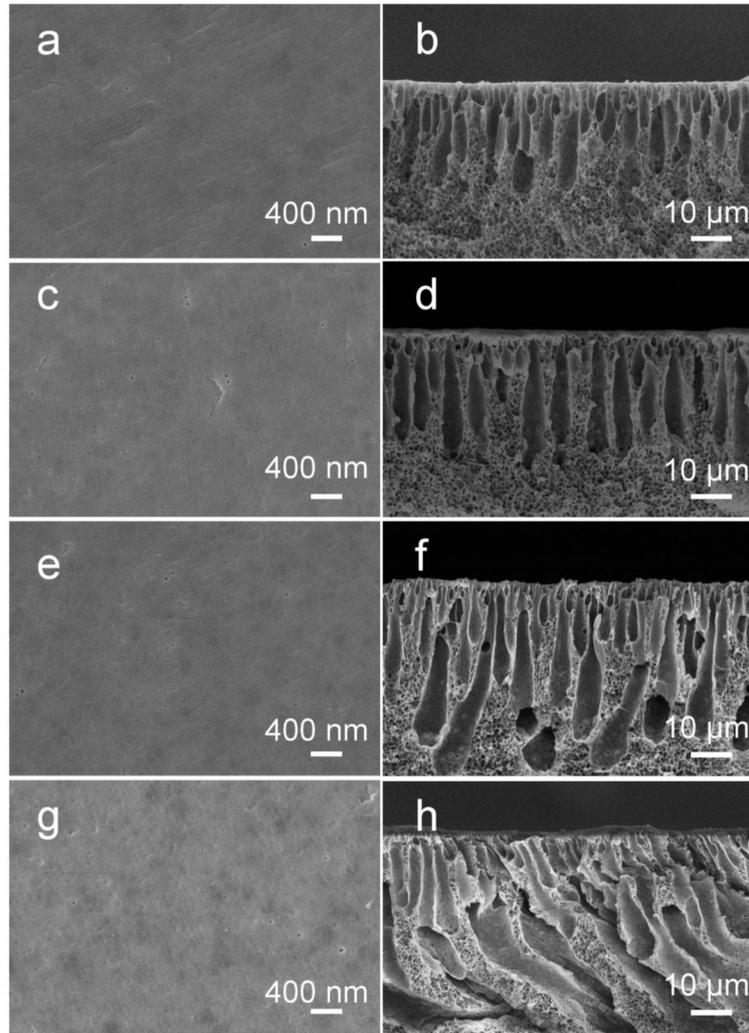
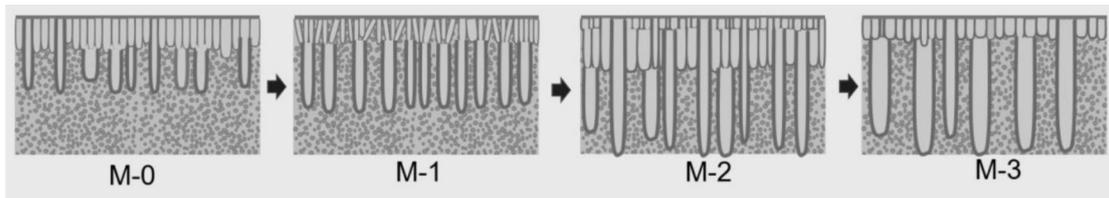


Fig.4 Surface (left) and cross-sectional (right) morphology of membranes
(a,b): M-0; (c,d):M-1; (e,f): M-2; (g,h):M-3



Scheme 2 Developing tendency of membrane pores with CP/ ratio

与SEM和水接触角的数据规律性一致。

2.3 杂化膜的微观形貌

Fig.4 是杂化膜表面和截面的SEM电镜照片。无论是表面还是截面图，均未发现特殊结构尺寸与PVDF连续相不同的颗粒或结构单元。说明CP聚合物结构单元非常微小，目前电镜的放大倍数不足以观察到。但加入CP化学沉积聚合物后，膜表面

变得粗糙，膜截面图与纯PVDF明显不同。膜截面图像表明，M-0由致密皮层、指状孔和海绵结构组成。当体系固含量为15%、CP聚合物含量为1%时（M-2），体系海绵状结构消失，出现贯通的指状孔，膜内有致密小孔、中孔及更宽阔的贯穿孔。由于CP聚合物是在搅拌下由单体反应而成，原位聚合使其在铸膜液中分布均匀，在NIPS过程中，这些亲水单

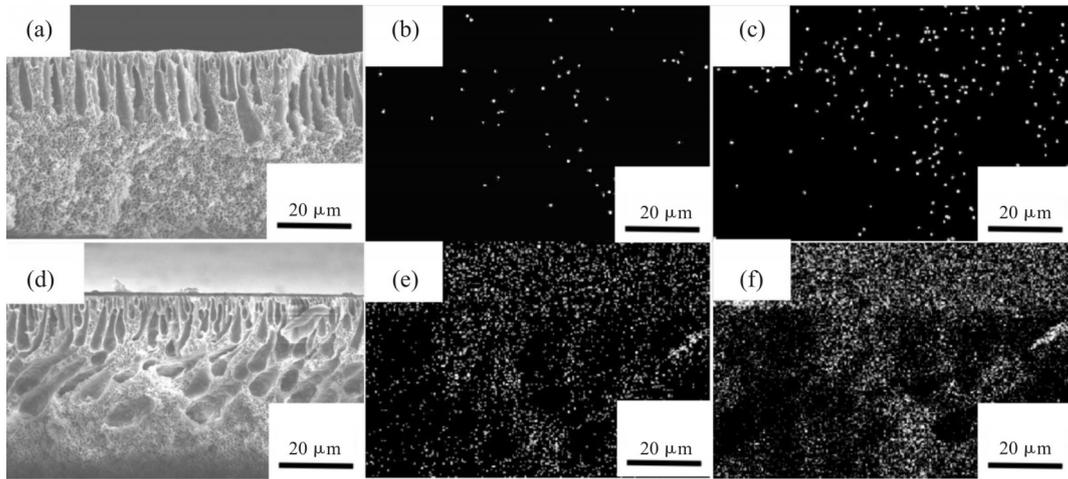


Fig.5 N/O elemental analysis scanning of the cross-section of M-1 and M-2 membranes by SEM-EDS

(a) : cross-section of M-1 membrane; (b,c): N and O elemental analysis scanning of M-1 membrane;
 (d) : cross-section of M-2 membrane; (e,f): N and O elemental analysis scanning of M-2 membrane

元更倾向于朝有水的方向移动,因而在膜表面分布较多。当湿膜进入凝固水浴时,水会经由这些亲水单元连接的路径从膜的表面进入到聚合物相中。亲水单元为水搭建了宽阔的水通道。随PVDF被固化,这些通道被固定下来,形成直径和长度都加大的指状孔。亲水性单元的引入降低了疏水高聚物PVDF的表面张力,使膜可以形成更多体积小、总比表面积更大的小单元,因此膜表面的微小指状孔随亲水性物质的增加而增加,因此形成了致密的小孔。如Scheme 2所示,随着CP单元在成膜聚合物中的占比提高,接近膜表面处的细小通道不断增减,而膜基质中的孔道直径加大、长度延伸,直至形成贯通孔。

Fig.5为M-1和M-2截面的N和O元素的EDS扫描图像,2种元素在膜横截面上的分布遵循同样

的规律,表面密集而远离表面分布越来越稀薄,基本与指状孔在膜中的分布规律重合。M-1的O元素分布和M-2的N元素分布尤其清晰地展现出,接近膜表面处的亲水CP聚合物单元密度高,而朝底面延伸的过程其越来越少,反映出NIPS过程从铸膜液与水接触开始CP单元朝水存在移动,沿着水进入聚合物基质的通道分布的特点。从图中白色粒子的密度可以很清晰地看到,M-2膜中CP体系在总固体物质中占比更高,因此其在M-2膜中的浓度也更高。进一步说明,CP体系是以一种很小的结构单元的形式存在于PVDF膜中,并在成膜过程中调控了膜孔的形成,使膜孔结构更有利于水的通过。

2.4 膜的分离性能

Fig.6为0.3 MPa时膜的过滤表现。随CP单元含量增加,膜的纯水通量(PWF)增加。一方面亲水

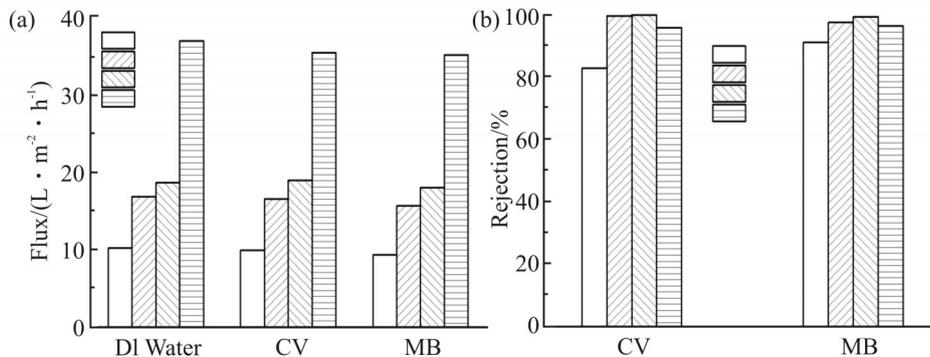


Fig. 6 Dye solution filtration performance of membranes

(a): water flux; (b): retention rate

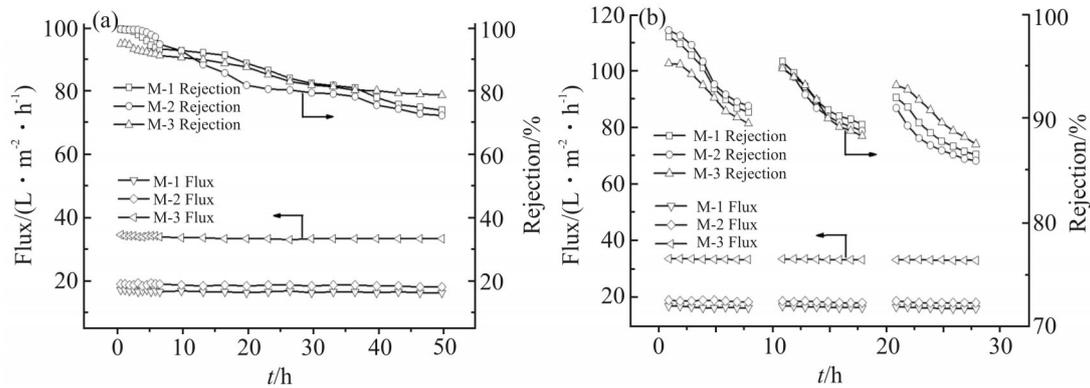


Fig.7 Performance of (a) 50 h crystalline violet solution filtration and (b) filtering cycle of membranes

粒子为水分子的通过搭建了一个通道,另外,CP的存在令膜近表面处的微小孔增多,指状孔道直径和长度都增加,因此使水通过更顺利,从而提高了膜的纯水通量。M-0~M-3的纯水通量依次为10.2 L/(m²·h), 17.4 L/(m²·h), 19.2 L/(m²·h)和36.9 L/(m²·h)。根据质量守恒过滤模型^[14,15],过滤染料水溶液时,比纯水密度更大的染料胶束团通过膜,溶质通量的增加小于纯水通量的减少,因此,改性杂化膜过滤10 mg/L结晶紫和亚甲基蓝水溶液时的水通量(WF)都有所降低, M-1的水通量降至16.8 L/(m²·h)和16.8 L/(m²·h), M-2的水通量降至18.9 L/(m²·h)和18.6 L/(m²·h), M-3的水通量降为34.8 L/(m²·h)和35.4 L/(m²·h)。M-3有较多的指状贯通孔,因此水通过的阻力最小,通量最大。CP聚合物也为M-1~M-3膜引入了正电荷基团和,对阳离子染料产生静电斥力,随CP/PVDF比例提高,阳离子染料的截留表现出先提高后降低的趋势。M-0~M-3对结晶紫的截留率分别为82.6%, 99.4%, 99.7%和95.6%,对亚甲基蓝的截留率分别为90.9%, 97.3%, 99.1%和96.2%。CP聚合物比例增大使膜表面和膜基质中分布的正电荷增多,为染料过膜提供了持续的、增大的阻力。但随CP含量提高, PVDF含量不变, M-3在NIPS过程形成了更宽更长的甚至贯通的膜孔道,导致膜对阳离子染料的阻力下降,因此截留率降低。

Fig.7(a)为0.3 MPa下和50 h内,膜M-1, M-2和M-3过滤10 mg/L结晶紫水溶液的表现。50 h内,膜的水通量下降很小,分别从16.8 L/(m²·h), 18.6 L/(m²·h)和33.9 L/(m²·h)下降到15.9 L/(m²·h), 17.7 L/(m²·h)和32.7 L/(m²·h),说明膜的孔结构相对稳定。但是,3种膜的截留均缓慢下降,膜M-1在4 h内结晶紫截留性能比较稳定,50 h后截留率缓慢降至74.1%;膜M-2在6 h内截留率在97%以上,之后

截留降至72.4%;膜M-3在10 h内几乎稳定,50 h内以缓慢的速率降至78.9%。说明虽然带有正电荷的结构单元会明显改善膜的亲水性和截留率,但是由于PVDF基质的电负性,随时间延长,膜表面及膜孔中的正电荷位点还是被吸附的滤饼层所覆盖,导致截留和通量下降,当正电荷位点分布面积和密度更大时,膜的截留损耗更小。少量的滤饼覆盖,只引起很小的通量变化,但大大影响了膜的截留效率,因此提高亲水位点的密度以及改善其结构使之与PVDF有更好的相容性,使其在基体中分布得更均匀、减少指状贯通孔,增加海绵结构并提高孔隙率,是此类膜材料开发需要努力的方向。

Fig.7(b)为0.3 MPa时,膜M-1, M-2和M-3对10 mg/L结晶紫水溶液的循环过滤测试结果。8 h内,膜M-1, M-2和M-3对结晶紫的截留率分别从97.5%, 98.1%和95.3%下降到90.6%, 91.2%和89.5%,水通量分别从16.8 L/(m²·h), 18.9 L/(m²·h)和33.6 L/(m²·h)下降到16.2 L/(m²·h), 18.3 L/(m²·h)和33.4 L/(m²·h),水洗2 h后,3种膜对结晶紫的截留率均有恢复,分别恢复至95.5%, 94.9%和94.8%,8 h后继续下降至89.4%, 88.8%和88.3%。再次经过2 h水洗后,截留率恢复至92.1%, 91.0%和93.2%,8 h后继续下降至86.5%, 85.9%和87.5%,膜M-1, M-2和M-3的恢复率逐次增高。同时水洗后,水通量也略有恢复,至16.5 L/(m²·h), 18.6 L/(m²·h)和33.5 L/(m²·h),最终下降到15.9 L/(m²·h), 18.0 L/(m²·h)和33.0 L/(m²·h)。这与长时间过滤实验结果一致,结晶紫在膜表面及膜孔内形成了沉积层,由于沉积层覆盖了膜表面及膜孔道内的正电荷单元,导致膜的截留率下降,当进行纯水洗涤后,结晶紫附着减少,膜的正电荷单元恢复作用,进而截留率恢复。

3 结论

利用儿茶酚与 PEI 在 PVDF 的 DMF 溶液中的原位聚合, 在 PVDF 铸膜液中进行了化学沉积反应, 在膜中引入了带有正电荷的亲水结构单元。亲水单元的存在影响 NIPS 过程中水进入膜的路径, 进而调整膜的孔结构, 降低了膜表面的水接触角, 且提高了膜表面的等电点, 降低了其电负性。随 CP/PVDF 质量比的提高, 指状孔数量和长度均有所增加, 使膜的亲水通道增多, 水通量提高。膜 M-0~M-3 的纯水通量分别为 $10.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $16.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $18.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $36.9 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 。短时间内添加 CP 聚合物的膜 M-1~M-3 对 10 mg/L 的结晶紫水溶液的截留率分别达到 99.4%, 99.7% 和 95.6%, 水通量为 $16.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $18.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $34.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在长时间过滤应用中, 膜的水通量稍有下降, 但是截留下降明显, 说明膜的电负性还要进一步改善。后续的工作应在调整铸膜液配方和改善杂化膜添加物质的化学结构方面入手, 提高其与 PVDF 的相容性。

参考文献:

- [1] Qu F S, Cao A K, Xiong Z, *et al.* Hierarchically superhydrophilic poly(vinylidene fluoride) membrane with self-cleaning fabricated by surface mineralization for stable separation of oily wastewater [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119864.
- [2] 冯敏, 王磊, 杨子晗, 等. 腐殖酸-牛血清蛋白混合污染物的超滤膜污染行为[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(3): 22-27.
Feng M, Wang L, Yang Z H, *et al.* Fouling behavior of ultrafiltration membrane caused by protein and humic acid mixtures[J]. *Membrane Science and Technology*, 2020, 40(3): 22-27.
- [3] Ma L S, Gutierrez L, Cornelissen E, *et al.* Fate of organic micropollutants in reverse electrodialysis: influence of membrane fouling and channel clogging[J]. *Desalination*, 2021, 512: 115114.
- [4] 翟晓飞, 陈思, 陈冰倩, 等. 聚乙烯亚胺对反渗透复合膜抗菌性能的优化改性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(3): 129-136.
Zhai X F, Chen S, Chen B Q, *et al.* Optimization and modification on reverse osmosis composite membrane for antibacterial performance by polyethyleneimine[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(3): 129-136.
- [5] Choi P J, Lim S, Kyoungjin A K, *et al.* Incorporation of negatively charged silver nanoparticles in outer-selective hollow fiber forward osmosis (OSHF-FO) membrane for wastewater dewatering[J]. *Desalination*, 2021, 522: 115402.
- [6] Alruwaili S F, Alsohaimi I H, Elsayed M Y, *et al.* Antifouling efficiency and high-flux ultrafiltration membrane comprising sulfonated poly (ether sulfone) and TNTs-g-PSPA nanofiller[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 129: 350-360.
- [7] 孟晓荣, 陈嘉智, 宋锦峰, 等. 聚偏氟乙烯-g-聚乙二醇共混超滤膜的制备及抗蛋白质污染性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(10): 161-168.
Meng X R, Chen J Z, Song J F, *et al.* Preparation and protein anti-fouling properties of polyvinylidene fluoride graft polyethylene glycol blending ultrafiltration membrane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(10): 161-168.
- [8] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, *et al.* Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318: 426-430.
- [9] Muchtar S, Wahab M Y, Mulyati S, *et al.* Superior fouling resistant PVDF membrane with enhanced filtration performance fabricated by combined blending and the self-polymerization approach of dopamine[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 28:293-299.
- [10] Tang N, Feng C L, Han H Y, *et al.* High permeation flux polypropylene/ethylene vinyl acetate co-blending membranes via thermally induced phase separation for vacuum membrane distillation desalination[J]. *Desalination*, 2016, 394: 44-55.
- [11] Ji J, Muller-Buschbaum P, Xu Z K, *et al.* Codeposition of levodopa and polyethyleneimine: reaction mechanism and coating construction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 54094-54103.
- [12] Madaeni S S, Zinadini S, Vatanpour V. Convective flow adsorption of nickel ions in PVDF membrane embedded with multi-walled carbon nanotubes and PAA coating[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80: 155-162.
- [13] Xu Y C, Wang Z X, Cheng X Q, *et al.* Positively charged

- nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 555-564.
- [14] Li X H, Li J X, Wang H, *et al.* A filtration model for prediction of local flux distribution and optimization of submerged hollow fiber membrane module[J]. *Aiche Journal*, 2015, 61: 4377-4386.
- [15] Li X H, Zhang C J, Li J X, *et al.* Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation[J]. *Desalination*, 2015, 369: 26-36.

Hybrid Membrane of Catechol- Polyethyleneimine In-Situ Deposition in Polyvinylidene Fluoride Matrix for Dyes Filtration

Xiaohua Huang, Dongqing Liu, Sizhou Cai, Qinxing Xie, Jianqiang Meng

(State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT: The removal of soluble organic matter in water, especially that of dissolved dyes, is an important research topic in the field of sewage treatment. In this article, mussel biometric chemical deposition was performed by catechol and polyethyleneimine (PEI) in polyvinylidene fluoride (PVDF) solution to increase the surface hydrophilicity and regulate pore structure of PVDF hybrid membranes with hydrophilic units, and the performance of filtration dye aqueous solution was evaluated. The occurrence of chemical deposition was confirmed by new peaks in both IR and XPS spectra. The water contact angle of membrane surface is decreased from 84° to 43°. The pH value of isoelectric point of the membrane surface increases from 3.54 to 4.26. SEM images show that there emerge more tiny channels just below the cortex of membrane. The filtration test of 10 mg/L crystal violet (CV) and methyl blue solution provides 99% and 97% rejection rate by M-2, which contains 1.0% hydrophilic units. The retention for CV decreases to 74.1% after 50 h filtration with stable water flux.

Keywords: polyvinylidene fluoride hybrid membrane; catechol- polyethyleneimine chemical deposition; membrane hydrophilic modification; dyes filtration