http://pmse.scu.edu.cn

哌嗪/聚乙烯亚胺对共沉积后界面聚合制备的聚偏二氟乙烯复合疏松纳滤膜结构与性能的影响

陈淑怡[1]，张 晨[1]，张 琪[1]，蒋淑红[2]，王 军[1]
（1.东华大学 环境科学与工程学院，上海 201620；2. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司，上海 200082）

摘要：复合纳滤膜染料废水处理中染料和盐分的分离是一项重大挑战，迫切需要开发对染料具有较高截留率而对盐具有高渗透性的新型复合疏松纳滤膜。文中使用哌嗪（PIP）、聚乙烯亚胺（PEI）与多巴胺（DA）代替PEI/DA共沉积体系进行共沉积后与均苯酰氯（TMC）进行界面聚合，制备了复合聚偏二氟乙烯（PVDF）疏松纳滤膜，探讨了PIP/PEI对PVDF复合疏松纳滤膜结构与性能及其对模拟RB5染料废水处理效果的影响。结果表明，随着PIP/PEI质量比的增加，PVDF复合疏松纳滤膜表面结节和粗糙度均增加，选择层厚度和PEG800截留率先减小后增大，纯水和染料废水的通量先增大后减小。当PIP/PEI质量比为50/50时复合纳滤膜性能最佳，此时纯水通量和染料废水通量分别为26.6 L/(m^2·h)和17.1 L/(m^2·h)，较单一胺共沉积体系分别增加了70.5%和119.2%，RB5和NaCl的截留率分别为96.3%和1.7%。上述结果表明，用PIP/PEI/DA代替PIP/DA做共沉积体系可以有效地提高PVDF复合疏松纳滤膜的通量和NaCl的透过率，同时保证较高的染料截留率，使染料和盐得到较好的分离。

关键词：聚偏二氟乙烯复合疏松纳滤膜；哌嗪/聚乙烯亚胺；共沉积与界面聚合法；RB5模拟染料废水
中图分类号：TQ051.8+93 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0053-08

目前，纺织产业每年产生的大量染料废水占工业废水的17%~20%[1]，染料废水的处理及染料的回收利用已成为社会广泛关注的问题。染料废水处理常用的化学氧化、混凝、生物降解、吸收等方法不仅存在成本高，达标难，可能造成二次污染的问题[2]，而且对染料不能进行回收和利用。近年来，纳滤膜分离技术因其分离效率高、能耗低、操作简单等优点在染料废水处理领域逐渐引起人们的关注[3,4]。染料废水处理领域中常见的纳滤膜为由聚酰胺（PA）选择层和基膜构成的复合纳滤膜，PA选择层通常由水相中含胺基的单体与有机相中含酰氯基团的单体（如三甲基甲酰氯（TMC））进行界面聚合（IP）生成，基膜通常为聚砜（PSF）、聚醚砜（PES）、聚丙烯腈（PAN）、聚偏二氟乙烯(PVDF)等微孔滤膜，起支撑作用。这种纳滤膜存在选择层与基膜黏合不牢固、容易剥离及选择层比较致密[5~7]、不能将染料和盐进行有效分离的问题[8]。为了解决选择层与基膜易剥离的问题，Xu[5,6]，Wang[7]，Zhu[9]，Yang[10]及高钰冰等[11]采用多巴胺或植物类多酚与胺单体共沉积将胺单体固定在共沉积层中后再与含酰氯单体的物质进行界面聚合，制备了性能稳定的复合纳滤膜，但是这种方法制备的复合纳滤膜选择层还是比较致密。为了解决选择层致密的问题，研究人员通过在胺单体水相中添加纳米颗粒、MOFs和醇类物质等制备复合疏松纳滤膜[12~14]。Tang[15]，Huang[16]，Liu[17]，Jin[18]及Liu等[19]采用混合胺单体代替单一胺单体通过界面聚合法制备了选择层较疏松的复合疏松纳滤膜，在染料废水处理中，对染料和盐进行了较好的分离。但是将混合胺

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0052
收稿日期：2024-02-20
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52370067）；中国博士后科学基金资助项目（2023M732171）；上海市“超级博士后”资助项目（2022243）
通讯联系人：王军，主要从事膜材料及其应用研究，E-mail: wangj@dhu.edu.cn

用于共沉积后界面聚合制备复合疏松纳滤膜的研究，目前尚未见文献报道。

本文采用PIP/PEI/DA体系代替PEI/DA体系进行共沉积后，与TMC进行界面聚合，制备了PVDF复合疏松纳滤膜。探讨了混合胺PIP/PEI的比例对PVDF复合膜选择层的微观结构、表面粗糙度、过滤性能及其对模拟RB5染料废水处理情况的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚偏氟乙烯（FR904）、Tris-HCl缓冲溶液（pH=8.5）、盐酸多巴胺（DA，98%）：上海麦克林有限公司；聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、N,N-二甲基乙酰胺（DMAC，分析纯）、均苯三甲酰氯（TMC，98%）、正己烷（分析纯）、过氧化氢（H_2O_2，30%）、五水合硫酸铜（$CuSO_4\cdot 5H_2O$，99%）、聚乙烯亚胺（PEI，相对分子质量1800）、活性黑5染料（RB5）、氯化钠（NaCl，优级纯）：国药集团化学试剂有限公司；无水哌嗪（PIP，99%）：上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

紫外可见分光光度计：UV-7504PC型，日本岛津公司；MSC杯型超滤器：摩速科学器材有限公司；电导率仪：DDS-11A，上海莱奇公司；傅里叶变换红外光谱仪：NEXUS-670，德国BURKE公司；Zeta电位分析仪：SurPASS 3，奥地利安东帕有限公司；原子力显微镜（AFM）：Agilent-s5500，美国安捷伦科技有限公司；场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）：S-4800型，德国卡尔蔡司公司。

1.2 PVDF复合疏松纳滤膜的制备

1.2.1 PVDF基膜的制备：将PVDF（质量分数18%），PVP（质量分数4%）与DMAC（质量分数78%）混合均匀，于90 ℃恒温水浴锅中搅拌得到透明均匀的铸膜液后静置脱泡。将铸膜液均匀缓慢地倾倒于洁净干燥的玻璃板上，用玻璃棒刮涂成一定厚度的平整薄膜后立即置于35 ℃的凝胶浴中，待其稳定后取出，用去离子水清洗数次脱除溶剂，于去离子水中保存备用。

1.2.2 PVDF复合疏松纳滤膜的制备：首先将PVDF基膜固定好，然后配置共沉积液，即将$CuSO_4\cdot 5H_2O$（0.024 g）溶于10 mL Tris缓冲溶液（pH=8.5）中后依次加入DA（1 g/L），40 μL H_2O_2（30%），再与10 mL PIP/PEI水溶液充分混合，其中PIP与PEI的质量浓度之和为3.0 g/L，采用不同质量比PIP/PEI（0/100，3/97，5/95，7/93，9/91，20/80，40/60，50/50，60/40，80/20和100/0）得到不同质量比的PIP/PEI沉积液。将沉积液均匀地倾倒在基膜表面，静置60 min后将膜取出，用去离子水冲洗膜表面以去除残留的沉积液和不稳定的沉积物，置于35 ℃恒温烘箱内干燥60 min后，将膜取出再次固定，与20 mL质量分数0.2% TMC正己烷溶液进行界面聚合，5 min后将膜取出，用正己烷冲洗膜表面去除未反应的TMC，再于50 ℃恒温烘箱内继续交联5 min，取出备用。

1.3 测试与表征

1.3.1 PVDF复合疏松纳滤膜的表征：复合PVDF疏松纳滤膜的表征包括选择层微观结构和表面粗糙度的表征。复合PVDF疏松纳滤膜的化学结构通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪（ATR-FTIR）来表征，光谱范围为600~4000 cm^{-1}。采用Zeta电位分析仪表征膜表面的电荷特性，膜样品在40 ℃干燥24 h，以消除水分对分析结果的影响。选择层微观结构采用场发射扫描电子显微镜表征，表面粗糙度采用原子力显微镜来表征。

1.3.2 PVDF复合疏松纳滤膜过滤性能测试

（1）PVDF复合疏松纳滤膜纯水通量测试：将纳滤膜修剪成适当大小后固定在超滤杯（MSC杯型）中，有效渗透面积为36.6 cm^2。在测量纯水通量之前，先在0.35 MPa的压强下用去离子水预压60 min，然后在0.3 MPa的压强下测量纳滤膜的纯水通量，每隔10 min测量1次滤液体积，连续记录1 h，纯水通量的计算公式如式(1)所示

$$J=\frac{V}{At} \tag{1}$$

式中：J——纯水通量，L/($m^2\cdot$h)；V——滤液体积，L；A——过滤膜的有效面积，m^2；t——获得滤液V所需的时间，h。

（2）PVDF复合疏松纳滤膜截留分子量测试：采用相对分子质量为800的聚乙二醇（PEG）表征复合疏松纳滤膜的截留分子质量。通过计算PEG800溶液（1 g/L）的截留率，确定复合疏松纳滤膜的截留分子质量，截留率的计算公式如式(2)所示

$$R = 1 - \frac{C_f}{C_p} \tag{2}$$

式中:R——PEG800截留率,%;C_p,C_f——分别为原液和滤液的PEG800浓度,mg/L。

1.3.3 PVDF复合疏松纳滤膜对模拟RB5染料废水的处理试验:模拟染料废水为0.1 g/L RB5和1 g/L NaCl的蒸馏水溶液。在0.35 MPa下预压PVDF复合疏松纳滤膜60 min后,在0.3 MPa下测量模拟染料废水滤液体积,每60 min记录1次,连续记录6 h。染料溶液的通量采用式(1)计算,染料溶液中RB5和盐的截留率采用式(2)计算。原液和滤液中RB5的浓度通过吸光度来表征,染料溶液中RB5的吸光度通过UV-7504PC型紫外可见分光光度计在593 nm波长条件下测量,原液和滤液中盐的浓度通过电导率仪来测量。

1.3.4 PVDF复合疏松纳滤膜污染阻力测试:进行模拟染料废水测试后,根据达西定律可知通量公式如式(3)所示

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{ir} + R_r)} \tag{3}$$

式中:ΔP——跨膜压力,MPa;μ——溶液的动力黏度,Pa·s;R_m——膜固有阻力,m^{-1};R_{ir}——不可逆污染阻力,m^{-1};R_r——可逆污染阻力,m^{-1}。

结合式(1)和式(3)可知,R_m,R_{ir}和R_r计算公式如式(4)和式(5)

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_0} \tag{4}$$

$$R_{ir} + R_r = \frac{\Delta P}{\mu J_1} - \frac{\Delta P}{\mu J_0} \tag{5}$$

式中:J_0,J_1——分别为纯水通量、模拟染料废水通量,L/(m^2·h)。

2　结果与讨论

2.1　PVDF复合疏松纳滤膜表面化学结构分析

Fig.1为PVDF基膜、DA/PEI/PVDF复合纳滤膜、DA/PIP/PEI/PVDF复合疏松纳滤膜、PIP及PEI的红外吸收光谱图。

由Fig.1可知,PIP和PEI的特征峰分别出现在3226 cm^{-1}和3292 cm^{-1}处,分别属于PIP环中—NH—的伸缩振动吸收峰和PEI中末端—NH_2的振动吸收峰;DA/PEI/PVDF复合纳滤膜和DA/PIP/PEI/PVDF复合疏松纳滤膜在1652 cm^{-1},1554 cm^{-1}及3352 cm^{-1}处均出现了吸收峰,其中1652 cm^{-1}处的吸收峰是酰胺基团中C=O的伸缩振动与TMC苯环中C=C共振重叠所致[20],1554 cm^{-1}和3352 cm^{-1}处出现的吸收峰是酰胺中—NH—的弯曲和伸缩振动峰。上述分析表明,PIP,PEI和DA均与TMC发生了交联反应,生成了酰胺类物质。

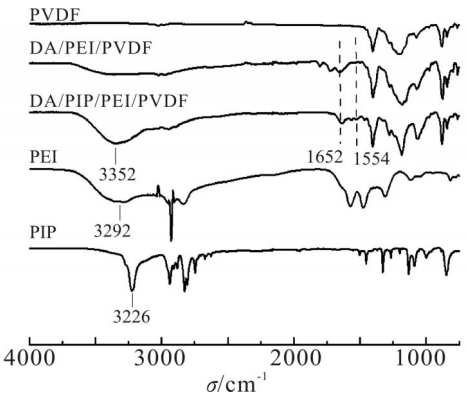


Fig. 1 FT-IR spectra of PVDF composite loose nanofiltration membranes

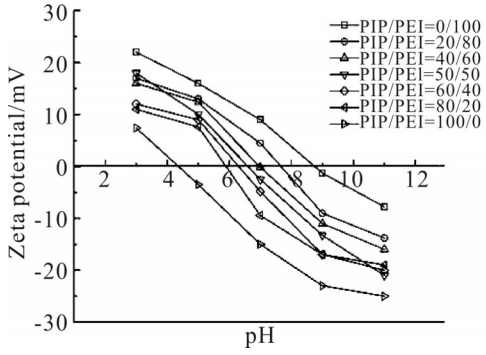


Fig. 2 Surface zeta potentials of PVDF composite loose nanofiltration membranes with different mass ratio of PIP and PEI

2.2　PVDF复合疏松纳滤膜表面电荷特性分析

不同PIP/PEI的PVDF复合疏松纳滤膜表面的Zeta电位随pH变化情况如Fig.2所示。随着pH增大,复合膜Zeta电位值减小,pH=7时,PIP/PEI为0/100的膜表面Zeta电位为9.1 mV,膜表面带正电荷,PIP/PEI质量比为100/0的膜表面Zeta电位为−14.8 mV,膜表面带负电荷,这与Cao等[21]的研究结果一致。随着PIP/PEI质量比的增大,膜表面的Zeta电位减小,逐渐由正电荷变为负电荷,这是因为PEI上的伯胺基团带正电荷,随着PIP含量的增加,PEI含量的减少,膜表面的Zeta电位随之减小;同时,未与胺基反应的TMC增多,酰氯基团水解生成的羧基也使

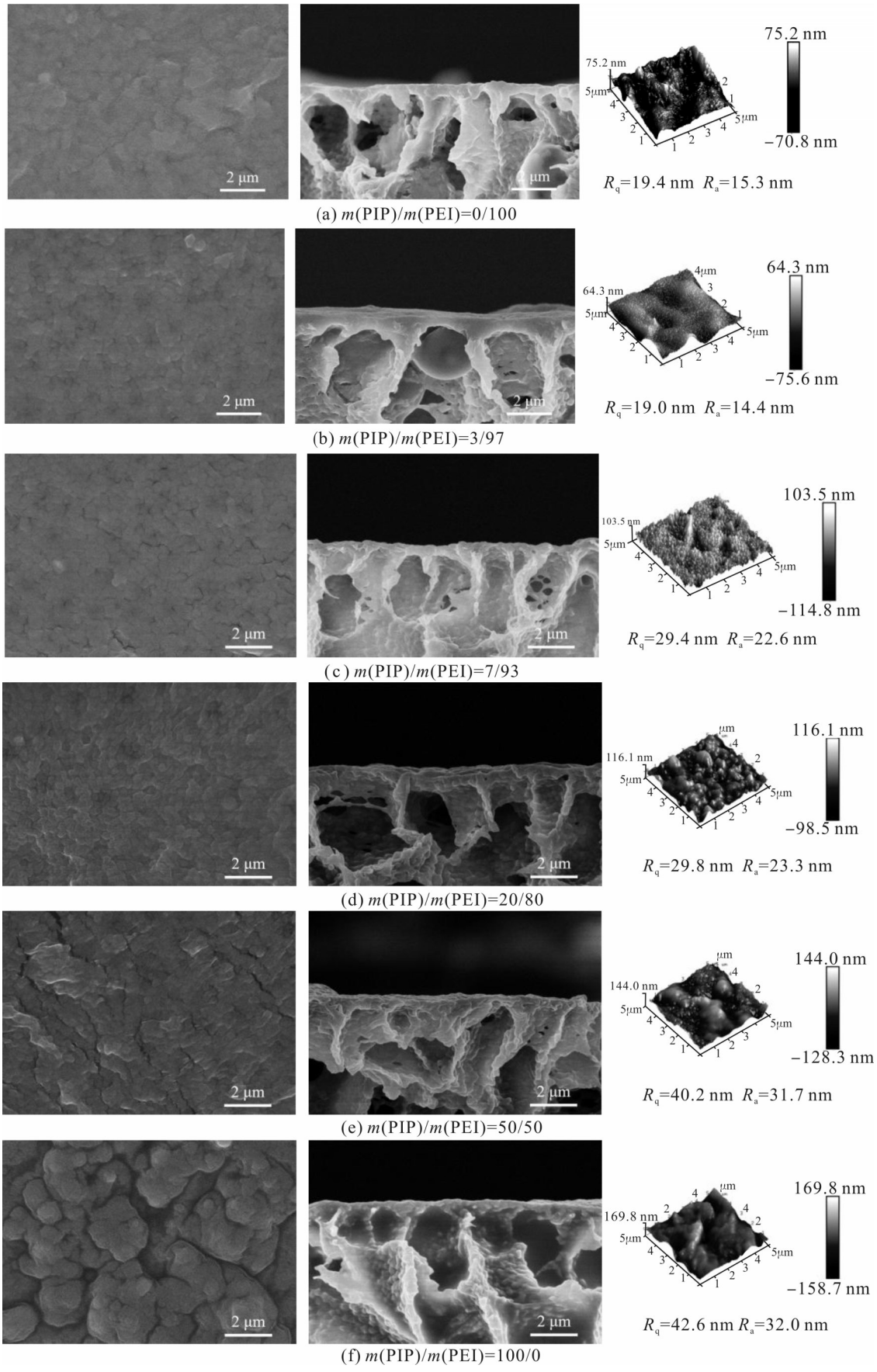


Fig. 3 Effect of PIP/PEI mass ratio on microstructure and surface roughness of PVDF composite loose nanofiltration membranes

得膜表面Zeta电位降低[22]。

2.3　PIP/PEI对PVDF复合疏松纳滤膜选择层微观结构的影响

Fig.3为PVDF复合疏松纳滤膜断面和表面的微观结构及表面粗糙度随着PIP/PEI质量比的变化情况。

如Fig.3所示，随着PIP/PEI质量比增加，PVDF复合疏松纳滤膜表面的SEM和AFM结果均显示，PVDF复合疏松纳滤膜表面粗糙度增大。这是因为一方面PIP分子比PEI分子小，传质速度快，界面聚合过程中胺单体的扩散速率不同会导致膜的形态差异。当PIP与PEI共混时，小分子的PIP与TMC发生快速反应，交联度高，阻碍了TMC分子扩散与PEI中的氨基发生反应，由此形成了比PIP/PEI质量比0/100时更疏松的结构；另一方面，随着PIP的增加，PEI减少，导致PEI对DA的自聚合抑制减弱，使聚多巴胺（PDA）的团聚现象明显，从而使膜表面粗糙度增加。

2.4　PIP/PEI对PVDF复合疏松纳滤膜过滤性能的影响

PIP/PEI质量比对PVDF复合疏松纳滤膜过滤性能的影响如Fig.4所示。

如Fig.4所示，随着PIP/PEI质量比的增加，纯水通量呈先增大后减小的趋势，PEG800截留率先减小后增大，在PIP/PEI质量比为50/50时，纯水通量达到最大值26.6 L/(m²·h)，PEG800截留率达到最小值94.2%。这是因为PIP/PEI质量比较低时，PIP和TMC之间的交联量相对较低，形成了相对疏松的膜结构，同时，膜表面粗糙度增大（如Fig.3），与水分子接触的表面积增大，从而纯水通量提高，PEG800截留率降低；PIP/PEI质量比较高时，过多的PIP会与TMC致密交联，选择层厚度增大，从而降低膜的渗

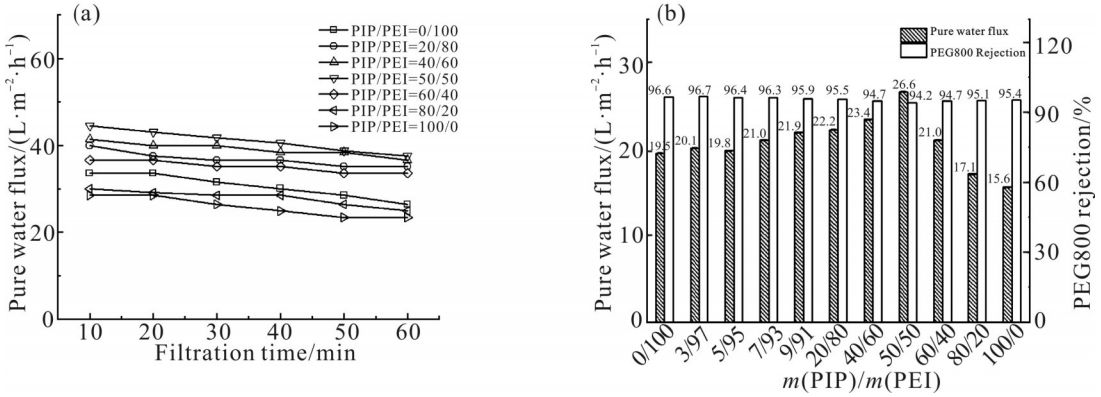


Fig. 4　Effect of PIP/PEI mass ratio on the filtration performance of PVDF composite loose nanofiltration membranes: (a) water flux; (b) retention rate of PEG800

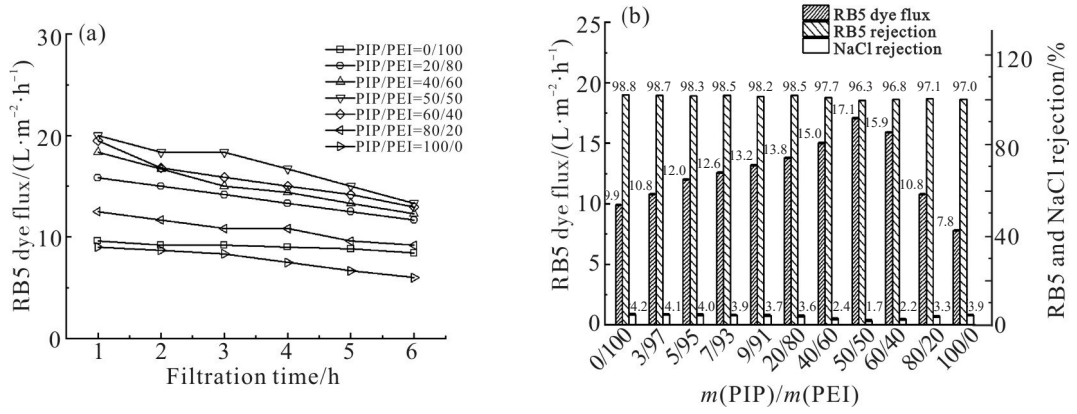


Fig. 5　Effect of PIP/PEI mass ratio on the performance of PVDF composite loose nanofiltration membranes for filtration of simulated RB5 dye wastewater: (a) flux of simulated dye wastewater; (b) retention of RB5 and NaCl

透通量，提高截留率。

2.5 PIP/PEI对PVDF复合疏松纳滤膜处理模拟RB5染料废水的影响

PIP/PEI质量比对PVDF复合疏松纳滤膜过滤模拟RB5染料废水性能的影响如Fig.5所示。由图可发现，随着PIP/PEI质量比的增加，模拟RB5染料废水通量呈先增大后减小的趋势，当PIP/PEI质量比为50/50时，达到最大值17.1 L/(m^2·h)；同时，RB5截留率和NaCl截留率呈先减小后增大的趋势，当PIP/PEI质量比为50/50时达到最小值，分别为96.3%和1.7%。这是因为当PIP/PEI质量比较低时，扩散更快的小分子PIP与TMC发生快速反应，阻碍了大分子PEI反应，PIP增大时选择层表面更粗糙，结构更松散，由此通量增大而截留率减小；当PIP/PEI质量比较高时，PIP与TMC的交联强度更大、更致密，选择层厚度增大，因此通量减小而截留率增大。

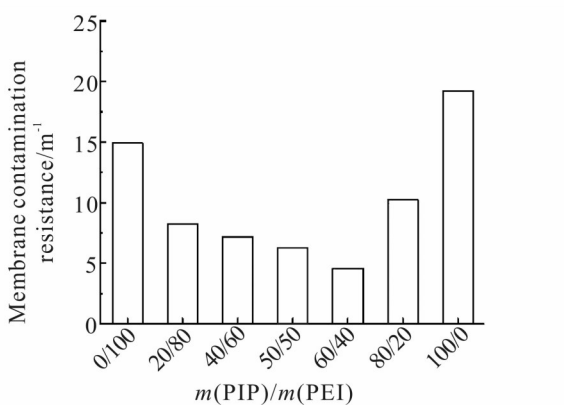


Fig. 6 Irreversible and reversible contamination resistance of PVDF composite loose nanofiltration membranes

2.6 PVDF复合疏松纳滤膜污染阻力分布分析

PVDF复合疏松纳滤膜处理RB5模拟染料废水的不可逆污染阻力(R_{ir})与可逆污染阻力(R_r)之和随着PIP/PEI质量比的变化情况如Fig.6所示。由图可见，随着PIP/PEI质量比的增大，(R_{ir}+R_r)值先减小后增大。PIP/PEI质量比为50/50及60/40时，R_{ir}+R_r达到最小。导致这种变化的原因是RB5染料带负电荷，当PIP/PEI质量比低于60/40时，随着PIP/PEI质量比的增加，一方面膜表面的Zeta电位减小，另一方面膜的表面粗糙度增加，膜表面粗糙度增大带来的膜污染阻力的增加不及Zeta电位减小导致的膜污染阻力的减小，因此膜的(R_{ir}+R_r)值减小；当PIP/PEI质量比大于60/40后，膜的表面粗糙度迅速增加，膜表面粗糙度增加带来的膜污染阻力大大超过了Zeta电位减小导致的膜污染阻力的减小，因此膜的R_{ir}+R_r增大。

3 结论

采用混合胺PIP/PEI代替单一胺与DA共沉积后与TMC界面聚合的方法，制备了PVDF复合疏松纳滤膜，并探讨了不同质量比的PIP/PEI复合疏松纳滤膜的结构和性能，结果表明。

（1）基于混合胺的PVDF复合疏松纳滤膜均出现酰胺基团的特征峰，且单一胺的特征峰于复合纳滤膜上消失，说明聚酰胺复合纳滤膜成功制备。

（2）随着PIP/PEI质量比的增加，PVDF复合疏松纳滤膜选择层厚度先减小后增大，表面粗糙度增大，纯水通量和染料废水通量先增大后减小，PEG800截留率先降低后提高，PIP/PEI质量比为50/50时膜性能最佳，此时RB5和NaCl的截留率分别为96.3%和1.7%，纯水通量、染料溶液通量分别为26.6 L/(m^2·h)和17.1 L/(m^2·h)，纯水通量和染料溶液通量较单一胺PIP分别提高了70.5%和119.2%。

（3）本文证实了混合胺复合疏松纳滤膜可精确调控选择层结构，在有效分离染料和盐的基础上大幅提升渗透性能，为处理染料废水研究提供了新思路。

参考文献：

[1] Cui M H, Liu W Z, Tang Z E. *et al*. Recent advancements in azo dye decolorization in bio- electrochemical systems (BESs): insights into decolorization mechanism and practical application [J]. Water Research, 2021, 203: 117512.

[2] Ilgin P, Ozay H, Ozay O. Selective adsorption of cationic dyes from colored noxious effluent using a novel N-tert-butylmaleamic acid based hydrogels[J]. Reactive & Functional Polymers, 2019, 142: 189-198.

[3] Zhu X W, Sun Z Y, Xu J T, *et al*. Poly(vinyl alcohol)- based polyester nanofiltration membranes for fractionation of dye/salt mixtures: alcoholysis degree matters[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 328: 125076.

[4] 常娜, 高嬰寰, 荆兆敬, 等. 界面聚合反应有机溶剂对聚酰胺复合纳滤膜结构及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2022,

38(5): 32-42.

Chang N, Gao Z H, Jing Z J, *et al*. Effect of organic solvents in interfacial polymerization on structure and performance of polyamide composite nanofiltration membrane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(5): 32-42.

[5] Lv Y, Yang H C, Liang H Q, *et al*. Nanofiltration membranes via co- deposition of polydopamine/polyethylenimine followed by cross-linking[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 476: 50-58.

[6] Qiu W Z, Lv Y, Du Y, *et al*. Composite nanofiltration membranes via the co- deposition and cross- linking of catechol/ polyethylenimine[J]. RSC Advances, 2016, 6: 34096-34102.

[7] Wang T Y, Qiblawey H, Judd S, *et al*. Fabrication of high flux nanofiltration membrane via hydrogen bonding based co-deposition of polydopamine with poly(vinyl alcohol) [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 552: 222-233.

[8] Xu G R, Xu J M, Feng H J, *et al*. Tailoring structures and performance of polyamide thin film composite (PA- TFC) desalination membranes via sublayers adjustment a review[J]. Desalination, 2017, 417: 19-35.

[9] Zhu J Y, Yuan S S, Uliana A, *et al*. High-flux thin film composite membranes for nanofiltration mediated by a rapid co-deposition of polydopamine/piperazine[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 554: 97-108.

[10] Yang Y, Li Y, Li Q, *et al*. Rapid co-deposition of graphene oxide incorporated metal- phenolic network/piperazine followed by crosslinking for high flux nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 588: 117303.

[11] 高钰冰, 伍丽萍, 盖景刚. 高耐溶剂性和稳定性的多巴胺复合纳滤膜的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5): 164-170.

Gao Y B, Wu L P, Gai J G. Dopamine composite nanofiltration membrane with high solvent resistance and stability[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(5): 164-170.

[12] Kang X, Cheng Y Y, Wen Y, *et al*. Bio- inspired co- deposited preparation of GO composite loose nanofiltration membrane for dye contaminated wastewater sustainable treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 12321.

[13] Vatanpour V, Yuksekdag A, Agtas M, *et al*. Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) modified cellulose acetate NF membranes for potential water treatment application[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 299: 120230.

[14] Li J, Gong J L, Zeng G M, *et al*. Thin-film composite polyester nanofiltration membrane with high flux and efficient dye/salts separation fabricated from precise molecular sieving structure of β-cyclodextrin[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119352.

[15] Tang Y J, Wang L J, Xu Z L, *et al*. Novel high- flux thin film composite nanofiltration membranes fabricated by the NaClO pre- oxidation of the mixed diamine monomers of PIP and BHTTM in the aqueous phase solution[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 502: 106-115.

[16] Huang B Q, Xu Z L, Ding H, *et al*. Antifouling sulfonated polyamide nanofiltration hollow fiber membrane prepared with mixed diamine monomers of BDSA and PIP[J]. RSC Advances, 2017, 7: 56629-56637.

[17] Liu Y L, Wang X M, Yang H W, *et al*. Preparation of nanofiltration membranes for high rejection of organic micropollutants and low rejection of divalent cations[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 572:152-160.

[18] Jin P R, Robeyn M, Zheng J F, *et al*. Tailoring Charged nanofiltration membrane based on non- aromatic tris(3-aminopropyl)amine for effective water softening[J]. Membranes, 2020, 10: 10100251.

[19] Liu C, Zuo X, Wu Q, *et al*. Novel highly stable Guanazole-incorporated ultrathin loose nanofiltration membrane with superior permeability for water desalination and purification[J]. Desalination, 2021, 520: 115335.

[20] Zuo X T, Ma S L, Wu Q Y, *et al*. Nanometer CeO_2 doped high silica ZSM- 5 heterogeneous catalytic ozonation of sulfamethoxazole in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 125072.

[21] Cao X L, Yan Y N, Zhou F Y, *et al*. Tailoring nanofiltration membranes for effective removing dye intermediates in complex dye- wastewater[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117476.

[22] Tian J Y, Chang H L, Gao S S, *et al*. How to fabricate a negatively charged NF membrane for heavy metal removal via the interfacial polymerization between PIP and TMC[J]. Desalination, 2020, 491: 114499.

Effect of Piperazine/Polyethyleneimine on the Structure and Properties of Polyvinylidene Fluoride Composite Loose Nanofiltration Membranes Prepared by Interfacial Polymerisation After Co-Deposition

Shuyi Chen[1], Chen Zhang[1], Qi Zhang[1], Shuhong Jiang[2], Jun Wang[1]

(*1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;*
2. Shanghai Water Resources Development Utilization State Engineering Center Co., Ltd., Shanghai 200082, China)

ABSTRACT: Separation of dyes and salts in dye wastewater treated with composite nanofiltration membranes was a major challenge, and there was an urgent need to develop a new composite loose nanofiltration membrane with high retention of dyes and high permeability to salts. In the paper, composite polyvinylidene fluoride (PVDF) loose nanofiltration membranes were prepared by co-deposition of piperazine (PIP), polyethyleneimine (PEI) and dopamine (DA) with terephthaloyl chloride (TMC) in place of the PEI/DA co- deposition system, and then interfacially polymerized with TMC. The effect of mass ration of PIP/PEI on the structure and performance of PVDF composite nanofiltration membrane and its effect on the treatment of simulated RB5 dye wastewater were investigated. The results show that with the increase of *m*(PIP)/*m*(PEI), the surface nodularity and roughness of PVDF composite loose nanofiltration membrane increase, the thickness of the selective layer and the PEG800 retention firstly decreases and then increases, and the fluxes of pure water and dye wastewater firstly increase and then decrease. The best performance of the composite nanofiltration membrane is achieved when the *m*(PIP)/*m*(PEI) is 50/50, at which the fluxes of pure water and dye wastewater are 26.6 L/(m^2 · h) and 17.1 L/(m^2 · h), respectively, which are 70.5% and 119.2% higher than those of the PIP/DA co- deposition system, and the interception rates of RB5 and NaCl are 96.3% and 1.7%, respectively. The above results indicate that using PIP/PEI/DA instead of PEI/DA as co- deposition system can effectively increase the flux and NaCl permeability of PVDF composite loose nanofiltration membranes, and at the same time, ensure a higher dye retention rate, so that the dye and salt can be better separated.

Keywords: polyvinylidene fluoride loose nanofiltration membrane; piperazine/polyethyleneimine; co- deposition and interfacial polymerisation; simulate RB5 dye wastewater