

共沉积-交联法制备 PDA/PEI-PVDF 中空纤维复合超滤膜

冯子腾¹, 王 彤¹, 林亚凯^{1*}, 汪 林^{1,2}, 余立新^{1*}, 王晓琳¹

(1. 清华大学 化学工程系 膜材料与工程北京市重点实验室, 北京 100084;

2. 镇江清研膜业科技有限公司, 镇江 212141)

摘要: 聚偏氟乙烯(PVDF)膜以其出色的化学稳定性、优异的耐高温性能和机械强度在许多领域得到广泛应用,而对膜孔径和亲水性的精确控制是优化膜分离效率、稳定性和持久性的关键。本文采用多巴胺(DA)与聚乙烯亚胺(PEI)共沉积并通过戊二醛实现交联的方法,将 PVDF 中空纤维膜的孔径从 (119.0 ± 3.55) nm 减小到 (16.2 ± 0.36) nm,接触角由 107.7° 下降至 61.4° ,同时实现了膜孔径和亲水性调控,制备出对 20 nm SiO_2 粒子截留率可达 95% 以上、对尺寸更大的粒子的截留率则高达 99% 以上的高性能 PDA/PEI-PVDF 中空纤维亲水超滤膜。本研究为超/微滤膜的性能调控提供了新思路。

关键词: 复合超滤膜; 多巴胺; 聚乙烯亚胺; 共沉积; 亲水性

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0045-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.006

膜分离技术是一种无污染、高效率的技术,已在废水处理、油-水分离、物料分离纯化与浓缩、杀菌和除病毒等环境、资源、食品及生物医药等多个领域得到了广泛的应用^[1-8]。孔径筛分是膜分离的主要机理,通过控制孔径可以实现对特定大小的物质的选择性分离,如利用小于病毒直径的膜孔将病毒截留而使蛋白质透过^[9-10]。此外,亲水性是影响膜分离性能的关键因素,聚偏氟乙烯(PVDF)膜等疏水性膜在使用过程中容易遭遇蛋白质污染等问题,导致渗透通量下降、收率降低和操作成本上升等问题。因此,孔径调控和亲水化是促进 PVDF 膜应用的关键所在。

分离膜孔径结构一般通过改变制膜条件进行调控,即在非溶剂致相分离(NIPS)或热致相分离(TIPS)过程中控制聚合物与稀释剂相互作用实现^[11]。Jung 等^[12]研究了 PolarClean/PVDF 体系中的非溶剂-热致相分离(N-TIPS)现象,探究铸膜液成分、添加剂种类和加热温度等因素对最终膜形貌和各自性能的影响,表明可以通过改变铸膜液温度和添加剂含量来控制表面孔径分布。而常见的亲水化改性方法主要包括共混改性、表面接枝、表面沉积等,通过引入亲水基团,强化膜亲水性和使用性能。Su 等^[13]使用 TiO_2 纳米颗粒对 PVDF 进行共混改性,成功使得 PVDF 膜表面由疏水性变为亲水性。

收稿日期: 2023-06-14; 修改稿收到日期: 2023-11-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2105103); 清华大学春风基金项目(2021Z99CFY024)

第一作者简介: 冯子腾(2001-),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要从事微孔膜表面改性研究。* 通讯作者,林亚凯,

E-mail: yk_lin@tsinghua.edu.cn; 余立新, E-mail: yulixin@tsinghua.edu.cn

引用本文: 冯子腾,王 彤,林亚凯,等. 共沉积-交联法制备 PDA/PEI-PVDF 中空纤维复合超滤膜[J]. 膜科学与技术, 2024,44(2):45-54.

Citation: Feng Z T, Wang T, Lin Y K, et al. Preparation of PDA/PEI-PVDF hollow fiber composite ultrafiltration membranes via the combining of co-deposition and cross-linking[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024,44(2):45-54.

Wang 等^[14]采用氩等离子体处理 PVDF 膜诱导接枝聚乙二醇,制备了表面固定 PEG-PVDF 微孔膜,在保持膜孔径的同时强化了膜抗污染性能. Lee 等^[15]提出以多巴胺为代表的贻贝仿生法为材料表面功能化提供了新的途径,通过修饰沉积层赋予其优异的黏附性能、抗氧化性能、抗菌性能和生物活性,拓宽其在生物医学领域的应用^[16].

笔者提出一种共沉积结合交联的方法,通过多巴胺(DA)与聚乙烯亚胺(PEI)共沉积,并采用戊二醛进行交联,在 PVDF 中空纤维微滤膜上构建膜孔径达到超滤级别的分离层,同时实现了膜孔径和亲水性的调控,通过研究 DA/PEI 质量比、共沉积时间对膜结构与性能的影响,制备出对细小颗粒具有高截留率的 PDA/PEI-PVDF 中空纤维亲水超滤膜.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

PVDF 中空纤维膜,实验室自制,具体参数见表 1;多巴胺盐酸盐(DA,纯度 $\geq 98\%$),聚乙烯亚胺(PEI,MW=600,纯度 $\geq 99\%$),上海阿拉丁试剂有限公司;三羟基氨基甲烷(Tris,生物纯),盐酸(HCl,分析纯),戊二醛(GA,50%水溶液,分析纯),无水乙醇(分析纯),北京国药集团化学试剂有限公司;SiO₂ 纳米粒子悬浊液(20 nm,2%(质量分数,下同);50 nm,10%;100 nm,10%;150 nm,10%),北京纳微标物科技有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS,纯度 $\geq 98\%$),上海毕得医药科技股份有限

公司;超纯水,实验室自制.

JSM7401 扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司;FTIR 6700 红外光谱分析仪,美国 Nicolet 公司;Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Scientific 公司;BSD-PBL 滤膜孔径分析仪,北京贝士德仪器科技有限公司;OCA20 接触角测量仪,德国 Dataphysics 公司;SurPASS 表面电位仪,美国 Anton Paar 公司;ICP-7400 电感耦合等离子光谱发生仪,美国 Thermo Scientific 公司;DGX-9143 BC-1 恒温干燥箱,上海福玛实验设备有限公司;BT224s 电子天平,德国 Sartorius 公司.

1.2 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜的制备

首先,配置 DA/PEI 共沉积液:先配置浓度为 50 mmol/L 的三羟甲基氨基甲烷(Tris)水溶液 2 L,用 HCl 溶液调节其 pH 值至 8.5,然后加入一定量的 DA 和 PEI,搅拌均匀后沉积液配置完成.其次,将 30 根长度为 30 cm 且内/外径约为 0.7/1.2 mm 的 PVDF 中空纤维微滤膜制作成膜组件,并在酒精中浸泡 30 min.如图 1 所示,以 DA/PEI 共沉积液为原料液,在恒定压力差 0.01 MPa,(25 \pm 0.5)℃下错流过滤一定时间,使 DA 和 PEI 在 PVDF 中空纤维膜表面发生共沉积.沉积结束后将膜丝取出,先后用酒精和超纯水冲洗干净,再将膜丝浸泡在质量分数为 2%的戊二醛(GA)溶液中,在 50℃的恒温下交联 20 min.交联结束后再次先后用酒精和超纯水将膜丝冲洗干净,PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜制备完成,将其浸泡在超纯水中室温保存.

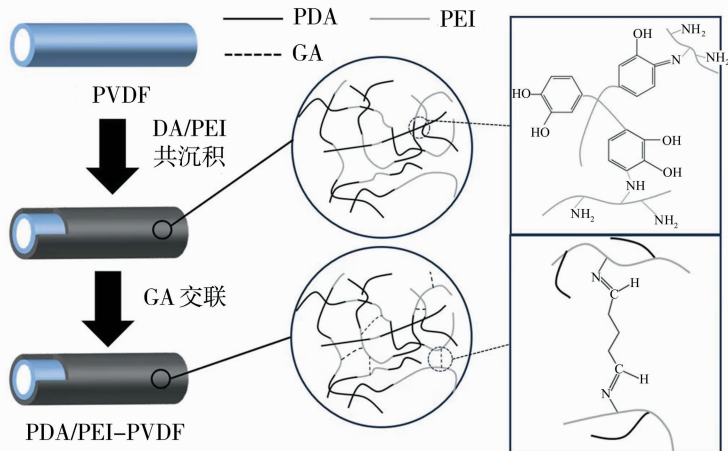


图 1 共沉积-交联法制备 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜的原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fabricating PDA/PEI-PVDF hollow fiber ultrafiltration membranes by the combining of co-deposition and cross-linking

1.3 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜的表征

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)

将待测膜样品在烘箱中完全干燥,裁剪至适合大小后用导电胶固定在样品台上。将样品放置于真空蒸发器中,均匀喷涂铂金 120 s。之后采用 SEM 观察膜表面、断面结构并拍摄照片,电压为 3 kV。

1.3.2 红外光谱(ATR-FTIR)

采用 ATR-FTIR 进行表征,仪器内反射元件是 ZnSe 晶体,内反射角为 45°。将膜表面紧贴在 ZnSe 晶体表面并压紧,在 ATR 模式下进行测试,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 64 次。

1.3.3 X 射线光电子能谱仪(XPS)

XPS 使用铝靶,测试深度为 5~10 nm,X 射线源以 45°射向膜表面,对其进行全谱扫描(扫描范围为 0~1 200 eV),以及 C 1s、F 1s、O 1s、N 1s、Si 2s 和 Si 2p 等元素电子轨道的窄谱扫描。

1.3.4 平均孔径

采用滤膜孔径分析仪测量样品膜的平均孔径,孔径测试范围为 5~500 nm,测试温度为 25 °C,浸润液为无水乙醇,使用液-液驱替法进行检测。

1.3.5 静态接触角

使用接触角测量仪测量膜表面的静态接触角,以此来评价膜表面的亲疏水性。接触角测量范围为 0~180°,测试精度为±0.1°,在膜表面滴加 1 μL 纯水,迅速在 30 s 内测定其接触角,每个样品取 3 个以上不同位置进行检测并取平均值。

1.3.6 膜表面 Zeta 电位

采用动电分析仪来检测膜表面的荷电性,将干燥的膜样品固定在样品台表面,之后放置在测试池中。膜片间狭缝高度为 100 μm±2 μm,测试压力为 40 000 Pa,以 KCl 溶液为电解质溶液,使用 HCl 溶液和 NaOH 溶液来调节电解质溶液的 pH 值,以流动电位法检测不同 pH 值下膜表面的 Zeta 电位值。

1.4 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜的性能测试

1.4.1 渗透通量

使用死端过滤装置,用不同直径的 SiO₂ 粒子(20、50、100、150 nm)分别配置质量浓度为 10 mg/L 的悬浊液作为原料液,并加入质量分数 0.2% 的十二烷基硫酸钠 SDS 作为稳定剂。用基膜和不同条件下制备的超滤膜分别制作膜组件,在跨膜压差 0.1 MPa、(25±0.5) °C 下进行过滤。记录过滤量达 100 L/m² 所需要的时间,根据公式(1)计算膜的渗

透通量。

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

式中: J_v 为渗透通量, L/(m²·h); V 为渗透液体积, L; A 为膜的有效过滤面积, m²; t 为渗透时间, h。

1.4.2 截留率

操作方法与 1.4.1 一致,通过电感耦合等离子光谱仪(ICP)检测渗透液中 Si 元素含量以得到其含有的 SiO₂ 粒子浓度,根据公式(2)计算膜对 SiO₂ 粒子的截留率。

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

式中: R 为截留率, %; C_p 为渗透液中 SiO₂ 粒子质量浓度, mg/L; C_f 为原料液中 SiO₂ 粒子质量浓度, mg/L。

1.4.3 长时间运行性能

以质量浓度为 10 mg/L、直径 20 nm 的 SiO₂ 粒子悬浊液作为原料液,用不同条件下制备的膜分别制作膜组件,使用死端过滤装置在跨膜压差 0.1 MPa、(25±0.5) °C 下进行膜过滤,连续运行至过滤量达 400 L/m²,过滤量每增加 50 L/m² 时取一次样并根据公式(3)和公式(4)计算膜的截留率及渗透通量,探究长时间运行时膜过滤性能的变化。

$$J_{v,i} = \frac{V}{A \times t_i} \quad (i=0,1,2,3,4,5,6) \quad (3)$$

$$R_i = (1 - \frac{C_{p,i}}{C_f}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: $J_{v,i}$ 为第 i 次取样时的渗透通量, L/(m²·h); V 为每次固定的渗透液体积, L; A 为膜的有效过滤面积, m²; t_i 为第 i 次取样与上一次取样之间的渗透时间, h; R_i 为第 i 次取样时的截留率, %; $C_{p,i}$ 为第 i 次取样时渗透液中 SiO₂ 粒子质量浓度, mg/L; C_f 为原料液中 SiO₂ 粒子质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

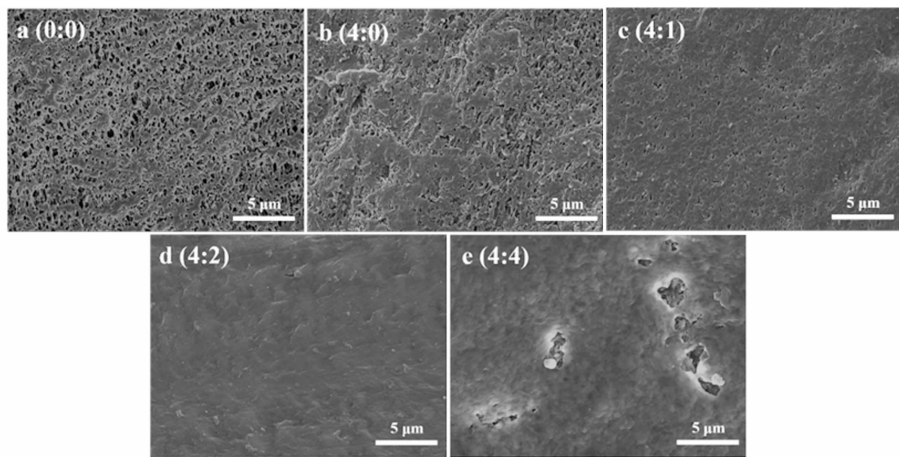
2.1 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜的结构和表面特征

以 PVDF 中空纤维微滤膜为基膜,利用 DA 与 PEI 共沉积技术以及戊二醛与 PEI 的交联反应在其膜外表面形成孔径可控且亲水的沉积层,以得到对尺寸 20 nm 以上的颗粒具有高截留率的 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜,制备步骤见 1.2。PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜的制备步骤主要包括 DA

的氧化聚合,DA 与 PEI 通过化学键连接并共同沉积,以及使用戊二醛进行交联,如图 1 所示.在沉积原料液中,一方面 DA 被溶解氧所氧化并进行自聚反应生成 PDA,另一方面 PDA 易与 PEI 分子中的氨基发生迈克尔加成反应或席夫碱反应从而通过共价键稳定连接,因此沉积液中形成了一定尺寸的 PDA 与 PEI 的共聚集体,最终沉积在基膜表面.最后,加入戊二醛与 PDA/PEI 沉积层富含的氨基发生亲核取代反应,将沉积层交联起来,进一步缩小膜孔径^[17].

由于膜的结构与表面特性是决定其性能关键因素,为确定较佳制膜条件,主要研究了 DA/PEI 质量比、沉积时间对膜结构与表面特性的影响.图 2 (a)表明 PVDF 基膜表面有大量开放微孔结构,平均孔径约 119 nm(表 1).单一 DA 在基膜表面沉积 5 h 后,膜表面孔径尺寸有所减小[图 2(b)],但平均孔径仍然较大.而 DA/PEI 共沉积体系制备的膜表面平均孔径明显更小,且未观察到有大尺寸聚集体的黏附.这是因为 DA 与 PEI 共沉积可以抑制

聚集体尺寸过大从而形成更紧密的堆积,再经过戊二醛交联后,膜平均孔径会大幅减小.当沉积液中加入质量浓度为 0.5 g/L 的 PEI 时,即 DA/PEI 质量比为 4 : 1,膜的平均孔径明显比沉积体系中只有 DA 时制备的膜更小,但仍可观察到开放孔[图 2(c)].这是由于大量 PDA 易包裹住 PEI,PDA 寡聚体之间的非共价作用会导致较大聚集体的形成.当加入质量浓度为 1 g/L 的 PEI 时,即 DA/PEI 质量比为 4 : 2,膜表面基本观察不到开放孔[图 2(d)],因为该条件下 PEI 与 DA 共沉积速率加快,聚集体尺寸适宜、堆积紧密,膜平均孔径显著减小至 20 nm 以下.但当 PEI 质量浓度增加至 2 g/L 时,即 DA/PEI 质量比为 4 : 4,膜平均孔径反而比 DA/PEI 质量比为 4 : 2 时制备的膜的孔径更大,如图 2(e)所示可观察到沉积层存在缺陷,可能是因为大量的 PEI 易将刚形成的 PDA 寡聚体包裹起来,导致聚集体尺寸过小从而降低共沉积效率,同样的沉积时间内沉积层无法形成完整的覆盖层^[18].



(a) PVDF 基膜;(b) DA/PEI 质量比为 4 : 0 时制备的 PDA-PVDF 膜;(c) DA/PEI 质量比为 4 : 1 时制备的 PDA/PEI-PVDF 膜;(d) DA/PEI 质量比为 4 : 2 时制备的 PDA/PEI-PVDF 膜;
(e) DA/PEI 质量比为 4 : 4 时制备的 PDA/PEI-PVDF 膜

图 2 基膜及不同 DA/PEI 质量比的膜外表面的 SEM 图
Fig. 2 SEM diagram of external surface of the membranes

图 3 为不同沉积时间制备的 PDA-PVDF 膜及 PDA/PEI-PVDF 膜外表面结构.如图 3 所示,随着沉积时间的延长,单一 DA 聚合沉积后膜表面可观测孔径尺寸逐渐减小,但仍可观察到较大的开放孔,且长时间沉积后膜表面会黏附较大尺寸的聚集体[图 3(c)];而 DA/PEI 共沉积体系在沉

积 5 h 后膜表面结构均匀,膜平均孔径缩小至 16 nm 左右(表 1).这是因为沉积液中只有 DA 时,氧化自聚后的 PDA 易形成尺寸较大的聚集体,堆积后在膜表面形成的沉积层结构较疏松,孔径尺寸较大.而随着时间的延长,DA/PEI 共沉积体系逐渐在膜表面覆盖一层完整的沉积层,膜的平均

孔径也逐渐减小。在沉积时间 3 h 时还可以观察到未被沉积层覆盖的基膜;而在 5 h 后基膜表面已经形成完整的沉积层;而当沉积时间超过 5 h 后,溶液中聚集体尺寸也逐渐变大,无法进一步缩小膜表面孔径(表 1)。综上所述,在沉积液中 DA/PEI 质量比为 4 : 2,沉积时间为 5 h 的条件下制备出的 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜表面均匀性最好且孔径小于 20 nm。

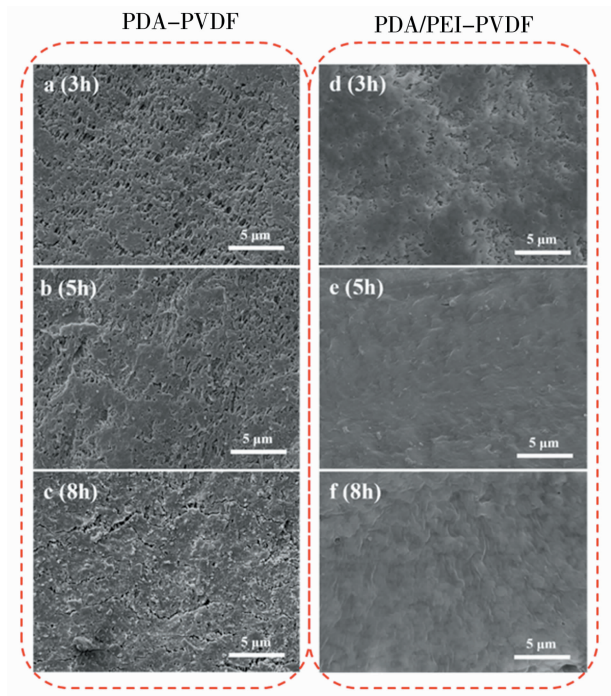


图 3 不同沉积时间制备的 PDA-PVDF 膜及 PDA/PEI-PVDF 膜外表面结构

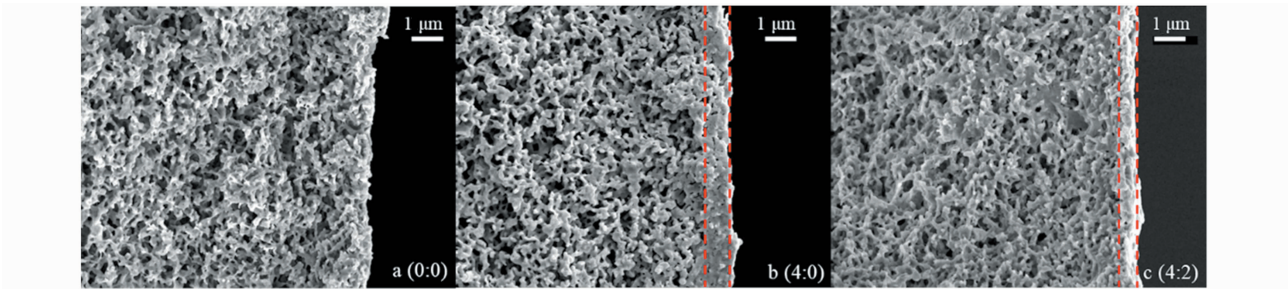
Fig. 3 Outside surface structure of PDA-PVDF membranes and PDA/PEI-PVDF membranes prepared at different deposition time

如图 4 所示, PDA - PVDF 膜[图 4 (b)]和

PDA/PEI-PVDF 膜[图 4 (c)]外表面形成了比 PVDF 膜[图 4 (a)]更致密的共沉积层,厚度分别约 0.94 μm 和 0.41 μm。PDA-PVDF 膜沉积层虽较厚,但较 PDA/PEI-PVDF 膜更为疏松,不利于膜孔径的降低。但 3 种膜断面内部均呈疏松多孔结构,并未有明显差别,故推断共沉积改性方式主要作用于中空纤维膜外表面,对 PVDF 中空纤维内部影响不大。

沉积量反映了沉积液中聚集体在复合膜表面的沉积情况,其测定与 SEM 的观测结果表现出较好的一致性。如图 5(a)所示,单一 DA 沉积时,自聚后的 PDA 聚集体尺寸较大,在膜表面沉积较为疏松,因此虽有着最高的沉积量,但对膜孔径影响较小;在添加少量 PEI 后,PEI 限制了 PDA 聚集体的尺寸,导致沉积量迅速下降,但由于聚集体尺寸减小,形成更加致密的沉积层,使得复合膜平均孔径大幅降低;当 DA/PEI 质量比为 4 : 2 时,适宜的投入质量比不仅有利于聚集体沉积,也有利于形成更致密的沉积层,更进一步降低了膜孔径;但在加入过量 PEI 时,由于大量 PEI 影响 DA 聚合,导致了沉积量的下降和膜孔径的增大。

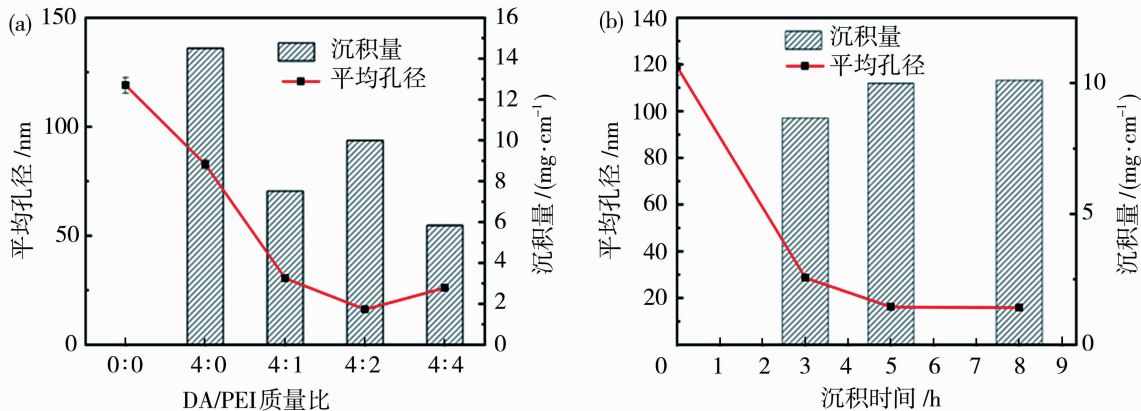
如图 5(b)所示,随着沉积时间延长,DA/PEI 共沉积体系沉积量逐渐增大,成功在膜表面覆盖一层完整的沉积层,使得膜的平均孔径逐渐减小。但沉积时间从 5 h 延长到 8 h,沉积量和平均孔径改善较小,表明沉积时间超过 5 h 后,共沉积体系与膜表面达成相对稳态体系,难以对复合膜进行更进一步的改善。综上所述,与 SEM 观测结果一致,在沉积液中 DA/PEI 质量比为 4 : 2,沉积时间为 5 h 的条件下制备出的 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜沉积量适宜且孔径小于 20 nm。



(a) PVDF 基膜;(b) DA/PEI 质量比为 4 : 0 时制备的 PDA-PVDF 膜;
(c) DA/PEI 质量比为 4 : 2 时制备的 PDA/PEI-PVDF 膜

图 4 基膜及不同 DA/PEI 质量比膜外表面的 SEM 图

Fig. 4 SEM diagram of cross section of the membranes

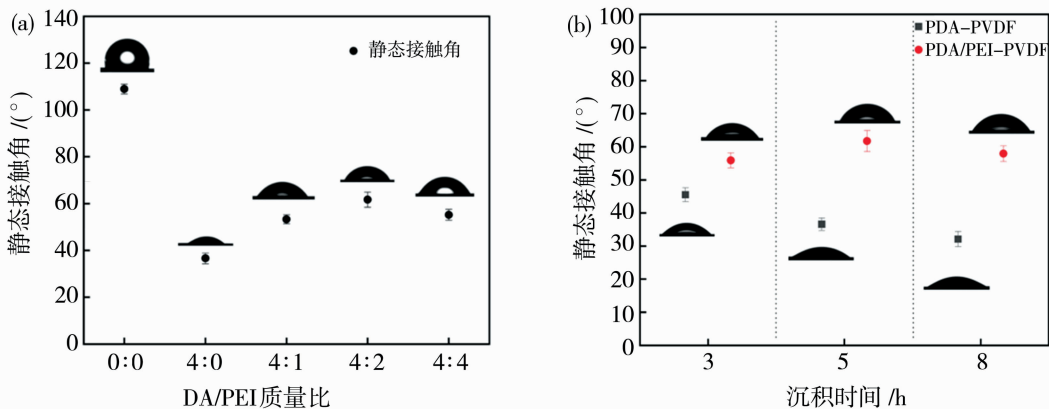


(a) 不同 DA/PEI 质量比制备的 PDA/PEI-PVDF 膜; (b) 不同沉积时间制备的 PDA/PEI-PVDF 膜
图 5 PDA/PEI-PVDF 膜及基膜的平均孔径和沉积量

Fig. 5 Average pore size and deposition amount of pristine membranes and PDA/PEI-PVDF membranes

复合膜表面的亲水性会影响其渗透通量、抗蛋白污染等性能,通过测定膜表面的静态接触角来表征其亲水性,并研究了 DA 和 PEI 质量比例以及沉积时间对膜亲水性的影响,实验步骤见 1.3.5. 如图 6(a)所示, PDA/PEI-PVDF 膜表面静态接触角远小于 PVDF 基膜,但是大于 PDA-PVDF 膜. 这是因为 DA 和 PEI 都引入了很多亲水性基团,使得 PDA-PVDF 膜和 PDA/PEI-PVDF 膜亲水性得了明显改善,但是 PDA/PEI-PVDF 膜经过戊二醛交联后,膜表面亲水性氨基数量减少,而且膜的粗糙度降低,所以静态接触角相比 PDA-PVDF 膜较大. 如图 6

(b)所示, PDA-PVDF 膜的静态接触角随沉积时间延长而逐渐减小,而 PDA/PEI-PVDF 膜的静态接触角则一直稳定在 60° 左右. 因为单一多巴胺沉积层堆积较疏松且不能很好的覆盖基膜表面,膜表面较粗糙,而且随着时间延长沉积层引入的亲水基团越来越多,因此静态接触角持续减小. 而 PDA/PEI 共沉积层更加平整,且引入的大量亲水基团发生了交联反应,因此静态接触角相对偏大. 综上,当 DA/PEI 质量比为 4:2、沉积时间为 5 h 的条件下制备出的 PDA/PEI-PVDF 膜静态接触角约 61.4° ,亲水性远远优于基膜(静态接触角约 109°).



(a) 不同 DA/PEI 质量比制备的 PDA/PEI-PVDF 膜; (b) 不同沉积时间制备的 PDA/PEI-PVDF 膜
图 6 PDA/PEI-PVDF 膜及基膜静态接触角

Fig. 6 Static contact angle of pristine membranes and PDA/PEI-PVDF membranes

此外,还检测了不同 pH 值下基膜及复合膜的表面 Zeta 电位,以此来表征膜表面的荷电性. 如图 7 所示,基膜、PDA-PVDF 膜以及 PDA/PEI-PVDF 膜在中性溶液中表面均带负电,其中基膜的负电性最强,等电点约为 pH 值 5.5. PDA-PVDF 膜表面

富含氨基,电离后产生大量正电荷使膜表面电位提高,而 PDA/PEI-PVDF 膜在交联过程中大部分氨基发生反应,因此膜表面正电荷密度相对较低. PDA/PEI-PVDF 膜在中性溶液中荷负电,有利于其截留荷负电颗粒.

表 1 PVDF 基膜、PDA-PVDF 膜及不同条件制备的 PDA/PEI-PVDF 膜的平均孔径、静态接触角、沉积量

Table 1 Average pore size, static contact angle and deposition amount of pristine PVDF membranes, PDA-PVDF membranes, and PDA/PEI-PVDF membranes prepared under different conditions					
DA/PEI 质量比	沉积时间/h	平均孔径/nm	静态接触角/(°)	沉积量/(mg · cm ⁻²)	
0 : 0	—	119.0 ± 3.55	107.7	—	
4 : 0	5	82.7 ± 2.06	36.6	14.50	
4 : 1	5	30.5 ± 0.62	52.9	7.52	
4 : 2	5	16.2 ± 0.36	61.4	9.99	
4 : 4	5	26.1 ± 0.64	55.1	5.84	
4 : 2	3	28.7 ± 0.85	54.4	8.67	
4 : 2	8	15.9 ± 0.42	58.1	10.11	

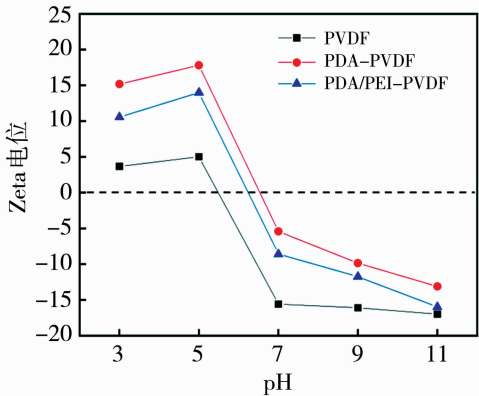


图 7 PVDF 基膜及不同类型的复合膜在不同 pH 值条件下的 Zeta 电位图

Fig. 7 Zeta potential of pristine membranes, PDA-PVDF membranes and PDA/PEI-PVDF membranes prepared at different pH conditions

2.2 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜的表面化学结构

图 8 为 PVDF 基膜、PDA-PVDF、PDA/PEI-PVDF 膜的红外光谱图。如图 8 所示,PVDF 基膜在 1 178 cm⁻¹处有 C—F 键的伸缩振动特征峰,在被 DA 或 DA/PEI 沉积层覆盖后该峰值信号显著降低。PDA-PVDF 膜和 PDA/PEI-PVDF 膜均在 1 096 cm⁻¹处出现新的振动峰,这是 DA 分子上 C—N 键的特征峰。结果表明,DA 和 DA/PEI 体系沉积后均可以覆盖在基膜表面,DA/PEI 体系沉积时,PDA 和 PEI 通过化学键连接且进一步和戊二醛发生反应形成交联结构,使沉积层更加致密和稳定,此外 DA 和 PEI 在膜表面引入了羟基和氨基 2 种亲水性基团。

由图 9 可知,PVDF 基膜的 XPS 图谱具有 C 1s (284.8 eV)、F 1s(687.3 eV)2 种元素的特征峰,当 DA 或 DA/PEI 体系在基膜表面沉积后,由于基膜表面被沉积层所覆盖,均使得检测到的 F 元素的峰

值大大减小。XPS 检测结果也说明 DA 和 DA/PEI 沉积层都可以成功负载至基膜表面,PDA/PEI-PVDF 膜的致密沉积层是 DA、PEI 反应后再通过戊二醛交联形成的。

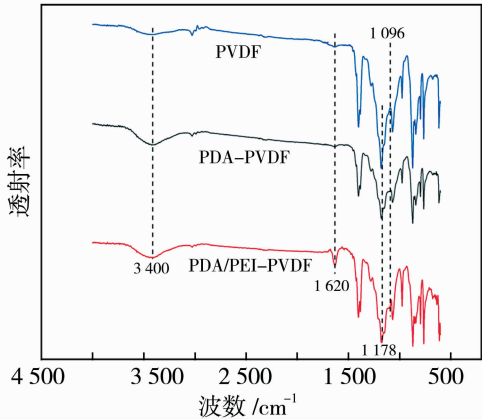


图 8 PVDF 基膜、PDA-PVDF、PDA/PEI-PVDF 膜的红外光谱图

Fig. 8 IR spectra of pristine PVDF membrane, PDA-PVDF membrane, and PDA/PEI-PVDF membrane

2.3 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜的过滤性能

图 10(a)显示了不同 DA/PEI 质量比对所制得的 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜的渗透通量及其对 SiO₂ 粒子截留率的影响规律。结果表明,只有单一 DA 沉积修饰的膜渗透通量较大,约为 1 425.63 L/(m² · h),但其对 20 nm SiO₂ 粒子的截留率仅有 18%左右,均与基膜相差相对较小。当 DA/PEI 质量比为 4 : 1 时,膜的渗透通量显著降低至约 637.10 L/(m² · h),但对 20 nm SiO₂ 粒子的截留率提高至 82%以上,这是因为 PEI 加入使得沉积层相较于单一的 DA 沉积孔径明显更小,同时由于传质面积减少使得过膜阻力也大幅提高,使得 SiO₂ 粒子的截留率提高,而渗透通量降低。当 DA/

PEI 质量比为 4 : 2 时,膜孔径进一步减小,膜的渗透通量略有降低,但对 20 nm SiO₂ 粒子的截留率达 95%以上. 而当 DA/PEI 质量比为 4 : 4 时,共沉积效率降低使得沉积层堆积厚度减小,相比 DA/PEI 质量比为 4 : 2 条件制备的超滤膜孔径更大,有助于

降低水的传质阻力,因此膜的渗透通量比 DA/PEI 质量比为 4 : 2 时有所增大,但同时 对 20 nm SiO₂ 粒子的截留率降低至 89%左右. 综上所述,综合考虑截留率和渗透通量 2 个指标,DA/PEI 质量比为 4 : 2 是较优的制膜条件.

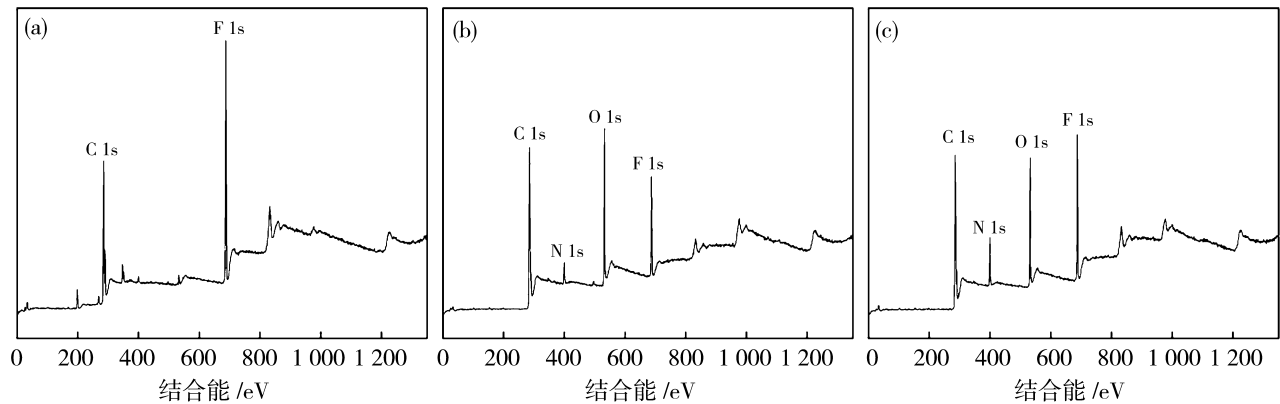
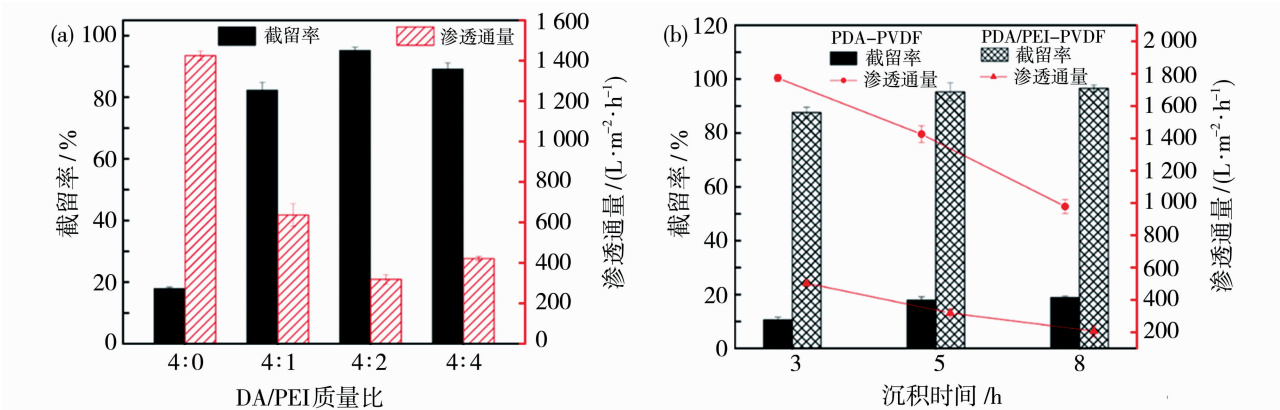


图 9 (a) PVDF 基膜;(b) PDA-PVDF 膜;(c) PDA/PEI-PVDF 膜的 XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of pristine PVDF membrane (a), PDA-PVDF membrane (b), and PDA/PEI-PVDF membrane (c)

此外,分别用只含有 2 g/L DA 和 DA/PEI 质量比为 4 : 2 的沉积液在基膜上沉积 3、5、8 h,探究了沉积时间对膜过滤性能的影响. 如图 10(b)所示,无论是单一 DA 自聚沉积还是 DA 与 PEI 共沉积,由于沉积层随时间延长其致密性和均匀性提高,沉积层厚度也逐渐增加,因此随着沉积时间的增加,2 种膜均呈现出截留率提高而渗透通量降低的趋势. 单一 DA 自聚沉积制备的膜虽然通量较高,但即使增加沉积时间其对 20 nm SiO₂ 粒子的截留率也仅有 19%左右,远远低于 PDA/PEI-PVDF 膜. PDA/PEI-PVDF 膜随沉积时间从 3 h 增加至 5 h,对 20 nm SiO₂ 粒子的截留率从约 87%逐渐提高至 95%以上,渗透通量则下降了约 37%. 沉积时间从 5 h 延长至 8 h 时,膜的截留率差异很小,但沉积 8 h 后膜的渗透通量明显降低. 这是由于沉积时间过长会导致聚集体尺寸增大,无法进一步提高沉积层的致密性,导致截留率维持在相同的水平;但沉积时间延长至 8 h 时,沉积层厚度仍然会增加,使得膜的渗透通量进一步减小. 由此可见,为保证膜良好的过滤性能,最佳的沉积时间为 5 h. 综上所述,确定最佳的制备条件是沉积液中 DA/PEI 质量比为 4 : 2 且沉积时间为 5 h.



(a) 不同 DA/PEI 质量比制备的 PDA/PEI-PVDF 膜; (b) 不同沉积时间制备的 PDA/PEI-PVDF 膜

图 10 PDA/PEI-PVDF 膜的渗透通量及其对 20 nm SiO₂ 粒子的截留率

Fig. 10 The permeation flux and rejection rate to 20 nm SiO₂ nanoparticles of PDA/PEI-PVDF membranes

将在最佳条件下制备的 PDA/PEI-PVDF 膜用于截留 20、50、100 和 150 nm 等不同直径的 SiO₂ 粒子,以此表征该超滤膜对不同尺寸纳米颗粒的截留性能.如图 11 所示,随着 SiO₂ 粒子直径的增大,膜对其截留率也逐渐提高,其对于 20nm SiO₂ 粒子截留率可达 95%以上,对尺寸更大的 100 和 150 nm SiO₂ 粒子的截留率则高达 99%以上.此外,尺寸越大的粒子越易堵塞膜孔,且过滤相同液体体积后会形成更厚的滤饼层,从而导致渗透通量降低.实验结

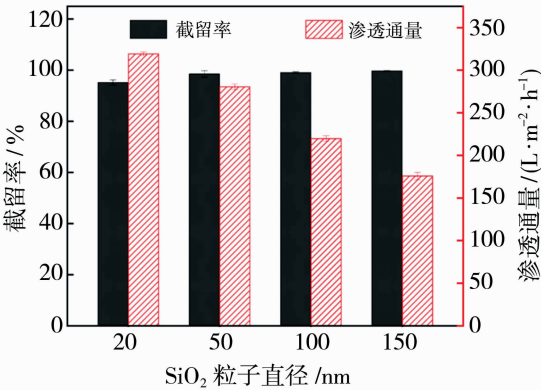
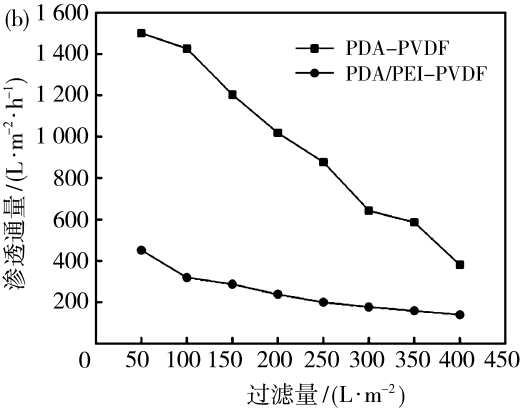
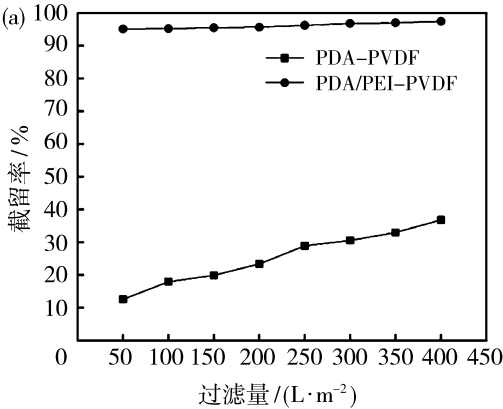


图 11 PDA/PEI-PVDF 膜渗透通量及其
对不同粒径 SiO₂ 粒子的截留率

Fig. 11 The permeation flux and rejection rate to SiO₂ nanoparticles with different particle sizes of PDA/PEI-PVDF membranes

果表明,该超滤膜的分离性能主要依靠孔径筛分,不但可用于去除不同尺寸的纳米颗粒,而且这种构建分离膜的方法也有潜力应用于各类不同尺寸物质混合体系的分离.

此外,开展了 PDA-PVDF 膜与 PDA/PEI-PVDF 膜对 10 mg/L 的 20 nm SiO₂ 粒子悬浊液的连续过滤实验,通过检测过滤过程中膜渗透通量和 20 nm SiO₂ 粒子截留率的变化来表征其长时间运行的稳定性.如图 12 所示,随着过滤量从 0 增加至 400 L/m²,PDA-PVDF 膜的截留率逐渐增大,但一直处于 40% 以下;PDA/PEI-PVDF 膜的截留率一直稳定在 95% 以上且略有提高,而渗透通量持续下降.这是因为 PDA-PVDF 膜在过滤过程中表面逐渐堆积起滤饼层,堵塞部分膜孔使得膜截留率提高,但是该膜表面孔径较大且存在无法被 20 nm SiO₂ 粒子堵塞的大孔,因此整体截留率一直处在较低水平;PDA/PEI-PVDF 膜则因为很小的膜孔径以及逐渐形成的滤饼层而可以持续保持很高的截留率,但滤饼层也使得其渗透通量下降.实验结果表明,PDA/PEI-PVDF 膜在进行长时间过滤时可以保持稳定的高截留率,在过滤量达 400 L/m² 时(过滤时间约 72 h)渗透通量降至 160 L/(m²·h)左右,其渗透通量的衰减程度与过滤量之间的对应关系可以为实际应用时膜的处理量设计提供指导.



(a) SiO₂ 粒子截留率变化; (b) 渗透通量变化

图 12 PDA-PVDF 膜和 PDA/PEI-PVDF 膜的长期过滤测试

Fig. 12 Long term filtration test of PDA-PVDF membrane and PDA/PEI-PVDF membrane

3 结论

基于多巴胺辅助共沉积技术构建了一种共沉积-交联法的超滤膜制备策略,可以同时实现对膜表面选择性分离层形貌结构和性质的调控,得到了对

特定尺寸颗粒具有良好分离性能的亲水超滤膜.通过构建 DA 和 PEI 的共沉积体系,在二者反应并沉积至 PVDF 基膜表面后用戊二醛进行交联,形成结构均匀的选择分离层,得到具有良好过滤性能的 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜.本研究经过改

变沉积液中 DA/PEI 质量比、沉积时间等制备条件来实现对膜孔径大小及截留性能的可控调节,较佳的制备条件是沉积液中 DA/PEI 质量比为 4:2 且沉积时间为 5 h. 在此条件下制备的 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜表面均匀平整、孔径及其分布为 $16.2\text{ nm}\pm 0.36\text{ nm}$,接触角为 61.4° ,对 20 nm SiO_2 粒子截留率可达 95%以上,对尺寸更大的粒子的截留率则高达 99%以上. 长时间运行时 PDA/PEI-PVDF 中空纤维超滤膜可以保持对 20 nm SiO_2 粒子稳定的高截留率,在过滤量达 400 L/m^2 时,渗透通量约 $160\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$.

参考文献:

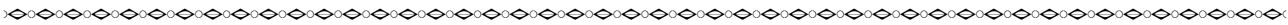
- [1] 杨 静,徐志康. 聚合物分离膜的表界面工程[J]. 膜科学与技术,2018,38(1):1-8.
- [2] 李世燕. 除病毒过滤可优化点探讨[J]. 流程工业,2020,(10):57-59.
- [3] 张仁伟,刘四华,汤 超,等. PVDF 超疏水微孔膜调控研究[J]. 膜科学与技术,2020,40(3):7-13,21.
- [4] Gin D L, Noble R D. Designing the next generation of chemical separation membranes[J]. Science, 2011, 332(6030): 674-676.
- [5] Wu Q, Chen Q. Application of membrane separation technology in water treatment process[J]. IOP Conference Series: Earth Environ Sci, 2020, 508(1): 012048.
- [6] Favre E. Membrane separation processes for post-combustion carbon capture: State of the art and critical overview[J/OL]. Oil & Gas Science and Technology, 2022, 12(9):10.3390/membranes12090884.
- [7] Atkinson S. Energy-saving ultrafiltration membrane removes viruses[J]. Membr Technol, 2021, 2021(10): 7.
- [8] 康为清,时历杰,赵有璟,等. 水处理中膜分离技术的应用[J]. 无机盐工业,2014,46(5):6-9.
- [9] Langlet J, Ogorzaly L, Schrotter J C, *et al.* Efficiency of MS₂ phage and Q β phage removal by membrane filtration in water treatment: Applicability of real-time RT-PCR method[J]. J Membr Sci, 2009, 326(1): 111-116.
- [10] Bolton G, Cabatingan M, Rubino M, *et al.* Normal-flow virus filtration: detection and assessment of the endpoint in bioprocessing[J]. Biotechnol Applied Biochem, 2005, 42(2): 133-142.
- [11] Tang Y, Lin Y, Ma W, *et al.* A review on microporous polyvinylidene fluoride membranes fabricated via thermally induced phase separation for MF/UF application[J]. J Membr Sci, 2021, 639:119759.
- [12] Jung J T, Kim J F, Wang H H, *et al.* Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS)[J]. J Membr Sci, 2016, 514:250-263.
- [13] Oh S J, Kim N, Lee Y T. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement[J]. J Membr Sci, 2009, 345(1/2):13-20.
- [14] Wang P, Tan K L, Kang E T, *et al.* Plasma-induced immobilization of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane[J]. J Membr Sci, 2002, 195(1):103-114.
- [15] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, *et al.* Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.
- [16] Liu F, Liu X, Chen F, *et al.* Mussel-inspired chemistry: A promising strategy for natural polysaccharides in biomedical applications[J]. Prog Polym Sci, 2021, 123: 101472.
- [17] Lyu Y, Yang H C, Liang H Q, *et al.* Nanofiltration membranes via co-deposition of polydopamine/polyethylenimine followed by cross-linking[J]. J Membr Sci, 2015, 476:50-58.
- [18] Yang H C, Liao K J, Huang H, *et al.* Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(26):10225-10230.

(下转第 63 页)

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告

most comprehensive properties when the content of glycerin was 7.5% (mass fraction), the tensile strength was 2.6 MPa, and the pure water flux reached 860 L/(m² · h · MPa). With the increase of coagulation bath temperature, the difference between cloud point temperature of casting solution and coagulation bath temperature was reduced, TIPS effect was weakened, meanwhile the mass transfer process of NIPS effect was strengthened. The membrane structure changed from honeycomb structure to finger-like voids structure, and the thickness of skin layer increased, which leads to the increase of porosity and pure water flux of membrane and the decrease of mechanical properties. When the coagulation bath temperature reached 80 °C, the pure water flux of PVDF-CTFE flat porous membrane was 1510 L/(m² · h · MPa), and the tensile strength was 2.1 MPa.

Key words: polyvinylidene fluoride-trifluorochloroethylene; low temperature thermally induced phase separation; membrane forming mechanism; porous membrane; coagulation bath temperature



(上接第 54 页)

**Preparation of PDA/PEI–PVDF hollow fiber composite
ultrafiltration membranes via the combining of
co-deposition and cross-linking**

*FENG Ziteng¹, WANG Tong¹, LIN Yakai¹, WANG Lin^{1,2},
YU Lixin¹, WANG Xiaolin¹*

(1. Beijing Key Laboratory of Membrane Materials and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Zhenjiang Tsing Membrane Technology Co. Ltd., Zhenjiang 212141, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes are extensively employed across various fields owing to their remarkable chemical stability, elevated temperature resistance, and robust mechanical strength. The precise modulation of membrane pore dimensions and hydrophilicity plays a pivotal role in optimizing membrane separation efficiency, stability, and longevity. In this study, we proposed a co-deposition method of dopamine (DA) and polyethyleneimine (PEI) with cross-linking through glutaraldehyde to regulate the pore size and hydrophilicity of PVDF hollow fiber membranes. Reduction of the pore diameter from (119.0 ± 3.55) nm to (16.2 ± 0.36) nm and contact angle from 107.7° to 61.4° was achieved, simultaneously achieving membrane pore size and hydrophilicity regulation, leading to the preparation of a high-performance PDA/PEI–PVDF hollow fiber hydrophilic ultrafiltration membrane. The resulting membrane exhibited a rejection rate of more than 95% for 20 nm silica nanoparticles. The findings of this study provide a novel approach for tuning the performance of ultrafiltration/microfiltration membranes.

Key words: composite ultrafiltration membrane; dopamine; polyethyleneimine; co-deposition; hydrophilicity