

聚偏氟乙烯分离膜的表面改性和 对重金属离子的吸附性能研究

袁健思 胡祖明* 于俊荣 诸 静 王 彦

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要 采用溶液相转化法制备聚偏氟乙烯(PVDF)分离膜, 然后用多巴胺(DA)水溶液对分离膜进行表面改性, 再用聚乙烯亚胺(PEI)对膜表面进行接枝改性。采用场发射扫描电镜、红外光谱、X 射线光电子能谱和电感耦合等离子体发射光谱等方法研究了膜的结构、官能团变化和离子吸附性能。结果表明: 改性膜和纯 PVDF 膜相比, 亲水性能有了较大提高, 改性膜对 Cu^{2+} 有一定吸附作用, 吸附过程符合 Freundlich 等温模型和准二级动力学模型。

关键词 聚偏氟乙烯, 多巴胺, 聚乙烯亚胺, 重金属离子吸附

Surface modification of PVDF membrane and adsorption behavior for heavy metal ion

Yuan Jiansi Hu Zuming Yu Junrong Zhu Jing Wang Yan

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymers, College of Material
Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Prepared PVDF membrane by solution phase inversion, then used dopamine(DA) to make surface modification of PVDF membrane, last membrane surface was grafted by polyethyleneimine(PEI). Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), FT-IR, XPS and ICP was used to research the structure and functional group changes of membrane. The results showed that modified membrane was more hydrophilic than unmodified membrane. The modified membrane exhibited a good adsorption ability to Cu^{2+} in water. Adsorption process can be matched with freundlich model and pseudo second order model.

Key words PVDF, dopamine, polyethyleneimine, removal of heavy metal ion

近几年, 随着社会经济的快速发展, 环境污染问题越来越严重^[1], 工业废水中含有大量的有毒重金属离子(如铜、铁和锌等), 对生态环境造成严重危害^[2]。膜吸附法是目前一种新兴的水处理方法, 相比于传统的电镀法、沉淀法等方法具有节能环保、经济效益高等优点, 膜吸附法成为了研究的热门领域。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半结晶性聚合物, 具有比较好的化学稳定性、耐热性和机械稳定性, 并且容易采用相转化法制膜, 因此是一种性能优良且应用广泛的聚合物膜材料^[3-4]。但是 PVDF 膜的表面能极低, 限制了其应用领域, 不少学者对其改性进行了大量研究^[5]。其中, 表面改性由于操作简单, 并且不易破坏膜的结构成为一种广泛使用的改性方法。近年来的仿生学研究发现, 在水溶液条件下, 左旋 3,4-二羟基苯丙氨酸的儿茶酚衍生物多巴胺

(DA)发生氧化聚合, 可在聚合物、金属、陶瓷、玻璃和木材等固化材料表面形成一层具有超强附着力的复合层, 这一发现为分离膜的表面改性提供了一条新的思路^[6-7]。聚多巴胺(PDA)和基质材料间的作用机理目前还没有探明, 但有研究表明, 其作用力与基质的化学组成有一定关系, 粘合力介于共价键和非共价键之间。同时可通过控制反应时间、DA 浓度等条件来调节涂层厚度, 简单易行。在弱碱性条件下, DA 发生氧化聚合-交联反应, 在基质的表面形成富含邻苯二酚基团的复合层。邻苯二酚在碱性条件下易被氧化成醌式结构, 从而与含有硫醇($-\text{SH}$)、氨基($-\text{NH}_2$)、亚氨基($-\text{NH}-$)等亲水有机分子发生迈克尔加成反应和席夫碱反应, 从而实现二次功能化^[8]。聚乙烯亚胺(PEI)中由于含有大量氨基和亚氨基, 能够和 PDA 发生反应从而接

作者简介: 袁健思(1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为分离膜的改性。

联系人: 胡祖明。

枝在膜表面。PEI 中含有大量的氨基官能团能够与金属离子形成配位络合,从而达到吸附效果^[9-11]。

本研究首先采用溶液相转化法制备 PVDF 分离膜,随后采用不同浓度的 DA 溶液对 PVDF 进行表面改性,制备了 PDA 修饰的 PVDF 膜(PDA-PVDF 膜),考察了 DA 溶液浓度对膜表面形貌的影响;随后采用 PEI 溶液对 PDA-PVDF 膜进行接枝反应,制得 PEI 功能接枝的 PDA-PVDF 膜(PEI/PDA-PVDF 膜);通过重金属吸附性能研究,发现 PEI/PDA-PVDF 膜对 Cu^{2+} 有良好的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚偏氟乙烯(PVDF,FR904),上海三爱富新材料有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),国药集团化学试剂有限公司;多巴胺盐酸盐(98%),三羟甲基氨基甲烷(Tris,98%),北京百灵威科技有限公司;聚乙烯亚胺(PEI,50%水溶液),上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 PEI/PDA-PVDF 膜的制备

改性分离膜的制备主要分为 3 个步骤:

(1)PVDF 膜的制备。将 PVDF 粉末于 100°C 干燥 24h 备用,将一定量的 PVDF 和 PVP 溶解在 DMAc 中, 80°C 加热,真空脱泡 30min 得到铸膜液,用厚度为 $200\mu\text{m}$ 的刮刀刮膜,预蒸发一段时间后置于 25°C 纯水浴中,待其完全脱落,纯水保存。

(2)PDA-PVDF 膜的制备。配制不同浓度 ($0.5\sim 2\text{g/L}$) 的 PDA 水溶液,以 Tris 为缓冲剂,调节 $\text{pH}=8.5$ 。称取一定质量的 PVDF 基膜浸渍在其中,浸渍浴比为 100mL/g ,在 30°C 的有氧条件下水浴震荡不同时间 ($3\sim 24\text{h}$)。反应结束后用去离子水超声 5min,去除粘附的不牢固 PDA,制得 PDA-PVDF 膜并干燥保存。

(3)PEI/PDA-PVDF 膜的制备。配制浓度为 2g/L 的 PEI 水溶液,以 Tris 为缓冲剂,调节 $\text{pH}=8.5$ 。取最佳改性情况下所得 PDA-PVDF 膜与 PEI 水溶液混合后,于 60°C 水浴恒温震荡不同时间 ($3\sim 12\text{h}$) 进行接枝反应。反应结束后用去离子水清洗,制得 PEI/PDA-PVDF 膜并干燥保存。其中接枝时间 4、6 和 12h 下所制样品分别记作 PEI-4、PEI-6 和 PEI-12。

1.3 表征与测试

采用红外光谱仪(FT-IR,Nexus-8700V 型)对

样品进行分析;采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-5600LV 型)对膜的表面和断面形貌进行观察;采用全自动视频微观接触角测量仪对样品进行接触角测试;采用光电子能谱仪(XPS,Thermo Scientific Escalab 250Xi 型)测试膜在改性前后的表面元素组成和官能团变化情况。

1.4 吸附性能测试

离子浓度测试:离子浓度的定量测试通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP,Prodigy 6700 型,美国 Leeman 公司)测试溶液浓度。

对重金属离子 Cu^{2+} 进行吸附性能测试。将 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的改性膜和 20mL 200mg/L Cu^{2+} 溶液置于样品瓶中,密封后于 25°C 下恒温水浴振荡 24h,测定溶液的浓度,根据式(1)计算改性膜的饱和吸附量。

$$Q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})V}{S} \quad (1)$$

式中, Q_{eq} 为吸附达到平衡时单位面积的改性膜的吸附量,即饱和吸附量, mg/m^2 ; C_0 为金属离子溶液的初始浓度, mg/L ; C_{eq} 为达到吸附平衡后溶液中剩余离子的浓度, mg/L ; V 为溶液体积, L ; S 为 PEI/PDA-PVDF 膜的面积, m^2 。

等温吸附曲线:将 PEI/PDA-PVDF 膜浸在 20mL 不同浓度的 Cu^{2+} 水溶液中,溶液初始浓度在 $10\times 10^{-6}\sim 200\times 10^{-6}$ 之间, $\text{pH}=7$ 、 25°C 下恒温震荡 24h,震荡转速为 80r/min ,测试溶液浓度。

吸附动力学曲线:将 PEI/PDA-PVDF 膜浸在 20mL 初始浓度为 100×10^{-6} 的 Cu^{2+} 水溶液中,每隔一定时间,用 ICP 测试溶液浓度,绘制吸附动力学曲线。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

不同处理时间所得 PDA-PVDF 膜的表面 SEM 图见图 1。由图可知,膜的表面会覆盖很薄的一层 PDA 薄层,随着反应时间的增加,膜的表面粗糙度变大,并且薄膜层也越来越明显。当反应时间达到 12h 后,大量的 PDA 颗粒聚集在表面,使膜更加粗糙,并覆盖住一部分膜孔。当反应时间达到 24h,膜表面形成了一层厚厚的 PDA 膜和较大的以共价键形式结合的 PDA 颗粒,而表面的孔状结构大幅度减少,大部分被 PDA 颗粒堵塞。因此从表面 SEM 图上看,最佳的改性时间为 9h。由图 1(d)可以看出,改性膜表面有一层 PDA 膜,另外被堵塞的孔也

比较少。以下均采用改性处理 9h 所得的 PDA-PVDF 膜进行实验。

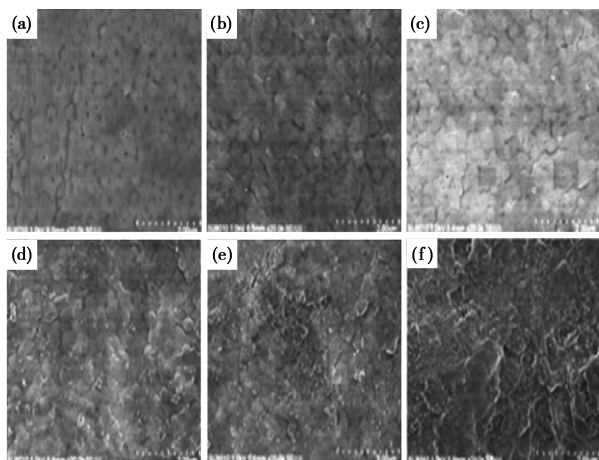


图 1 不同处理时间所得 PDA-PVDF 膜的表面 SEM 图
[(a)0h; (b)3h; (c)6h; (d)9h; (e)12h; (f)24h]

PEI-4、PEI-6 和 PEI-12 的表面 SEM 图见图 2。由图可知,PEI-4 的表面有很多 PDA 纳米颗粒,这是由 DA 的共价交联和物理键作用的聚集形成的。由于这些颗粒中聚集着大量的 DA,PEI 在反应初期主要接枝在这些颗粒上,因此膜表面的颗粒质感更加明显,膜显得更加粗糙。随着反应时间的延长,膜表面的纳米颗粒减少。当接枝时间达到 12h 后,PEI-12 的表面变得平滑,纳米颗粒数量大幅下降。这是因为随着接枝时间的增长,膜表面的 PEI 含量增加,膜表面的平整度增加^[12]。

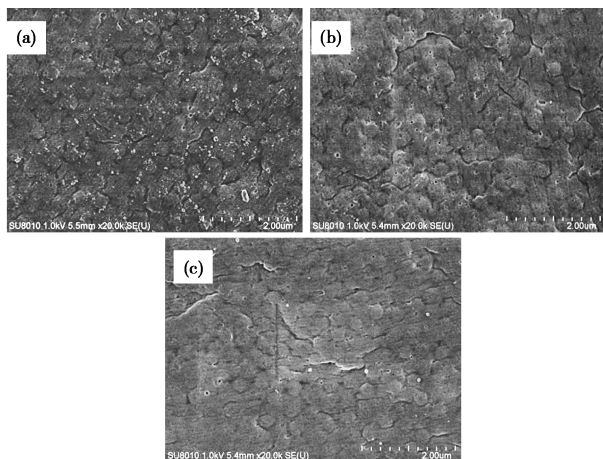


图 2 PEI-4(a)、PEI-6(b)和 PEI-12(c)的表面 SEM 图

2.2 FT-IR 分析

PVDF、PDA-PVDF 及 PEI-12 的 FT-IR 谱图见图 3。由图可知,1407 cm^{-1} 处为 C—F 的拉伸振动峰,1068 和 875 cm^{-1} 处为 CF_2 的特征峰,2941 和 2943 cm^{-1} 处为 CH_2 的不对称拉伸振动峰,这是

PVDF 的特征峰。经过 DA 改性后,3395 cm^{-1} 处出现了一个新的较宽峰,证明了 PVDF 膜表面酚羟基的存在,1619 cm^{-1} 处为多巴醌中 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征峰,在接枝 PEI 后,1570 cm^{-1} 处出现了 N—H 伸缩振动峰,证明 PEI 成功接枝在 PVDF 膜表面。

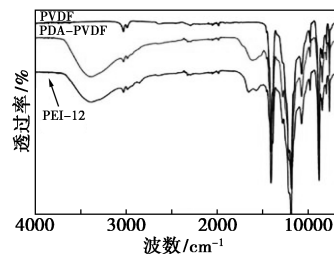


图 3 PVDF、PDA-PVDF 和 PEI-12 的 FT-IR 谱图

2.3 XPS 分析

膜表面元素的变化,一定程度上也可说明表面 PDA 层的形成和 PEI 的接枝情况。PVDF、PDA-PVDF 和 PEI-12 的 XPS 图见图 4。由图可知,3 组膜中均含有 C、O、F 和 N 元素,说明膜的主体结构没有变化。表 1 列出了改性膜的表面元素组成情况。由图表可知,由于在制膜过程中加入了成孔剂,PVDF 膜中含有一定量的 O、N 元素。经过 DA 溶液表面处理后,膜表面的 C、O 和 N 元素含量均有所上升,F 元素含量大幅下降^[13];PEI 接枝后,O 元素含量由 12.72%下降到 8.34%,N 元素含量由 4.86%上升到 8.86%。N/O 元素比明显提高,由 0.38 提高到 1.06。N 元素含量增加主要是因为膜表面接枝上了 PEI,PEI 中的 N 元素含量比 DA 中 N 元素含量高很多,因此膜表面 N 元素含量提高而 O 元素含量下降。

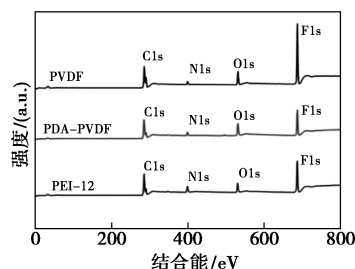


图 4 PVDF、PDA-PVDF 和 PEI-12 的 XPS 图

表 1 改性膜的表面元素组成

样品名称	化学元素/%				元素比
	C 1s	O 1s	N 1s	F 1s	N/O
PVDF	56.32	10.00	3.24	30.44	0.32
PDA-PVDF	64.39	12.72	4.86	18.03	0.38
PEI-12	65.59	8.34	8.86	17.21	1.06

注:化学元素为原子分数。

2.4 接触角变化分析

不同处理时间对 PVDF 膜接触角的影响见图 5。由图可知,不同处理时间对 PVDF 膜接触角的初始角度变化影响不大。PEI-4、PEI-6 和 PEI-12 的初始接触角度分别为 64.37° 、 61.76° 和 58.74° 。对比接触角随时间的动态变化,则有很明显的不同。DA 处理的膜,在 2min 内接触角度数下降了 5° 左右。PEI-4、PEI-6 和 PEI-12 在 2min 内接触角度数分别下降了 13.54° 、 25° 和 21.66° 。从图 5 还可以看出,随着接枝时间延长,PVDF 膜表面的可浸湿性能越好,亲水性能越佳。当接枝时间达到 12h 后,接触角度数的下降幅度与接枝 6h 变化不大,这可能是由于 PVDF 膜表面上能和 PEI 发生反应的 DA 已反应完全,膜表面的亲水官能团密度不再增大,亲水性能不再提高。

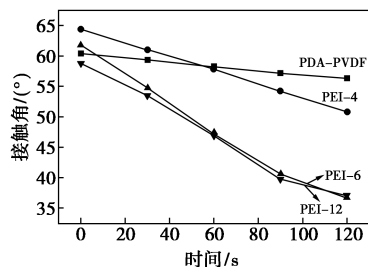


图 5 处理时间对 PVDF 膜接触角的影响

2.5 PEI/PDA-PVDF 膜对 Cu^{2+} 吸附性能的影响

2.5.1 对 Cu^{2+} 饱和吸附量的影响

PEI/PDA-PVDF 对 Cu^{2+} 饱和和吸附性能的影响见图 6。由图可知,PDA-PVDF 膜对 Cu^{2+} 有一定的吸附能力,但接枝 PEI 后,对 Cu^{2+} 的吸附效果有明显提升,并且随着接枝时间的增加,吸附能力越高,PEI-6 的 Cu^{2+} 饱和和吸附量为 $32.43\text{mg}/\text{cm}^2$,继续增加接枝反应时间, Cu^{2+} 饱和和吸附量增加不明显,因此 PEI 的最佳接枝时间为 6h。

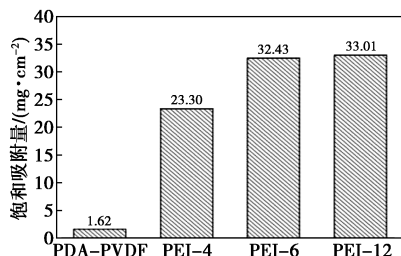


图 6 PEI/PDA-PVDF 对 Cu^{2+} 饱和吸附性能的影响
(pH=7, 温度 25°C , 振荡时间 24h)

改性膜的吸附机理为 $-\text{NH}_2$ 中 N 原子上的一对孤对电子可以和金属离子中存在的空轨道进行配位络合,从而达到吸附的效果。在表面接枝 PEI

后,随着时间的增加,膜表面 $-\text{NH}_2$ 含量增加,吸附效果提升。而当 PEI 接枝量达到饱和后,即使延长反应时间,膜表面的 $-\text{NH}_2$ 含量也不再增加。因此接下来的吸附实验均选择了 PEI-6 进行。

2.5.2 等温吸附分析

等温吸附曲线是指在同一温度和相同吸附时间下, Cu^{2+} 的不同初始浓度和吸附效果之间的关系曲线^[14]。通常用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程来模拟,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程分别见式(2)和式(3):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (2)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \Leftrightarrow \ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

式中, C_e 为吸附平衡时 Cu^{2+} 浓度, mg/L ; Q_e 为膜吸附平衡时的吸附量, mg/cm^2 ; Q_m 为膜的最大吸附量, mg/cm^2 ; K_L 为 Langmuir 吸附常数; K_F 和 n 为 Freundlich 吸附常数。

室温条件下,用 PEI-6 对 Cu^{2+} 溶液(初始浓度在 $10 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$)进行 24h 等温吸附,根据 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程,对 Cu^{2+} 吸附效果进行拟合,所得结果见图 7,Langmuir 模型的线性拟合相关系数 $R^2=0.9662$,Freundlich 模型的线性拟合相关系数 $R^2=0.9780$ 。Freundlich 模型的拟合相关系数更高,说明 PEI/PDA-PVDF 膜对 Cu^{2+} 的等温吸附更加符合 Freundlich 模型。

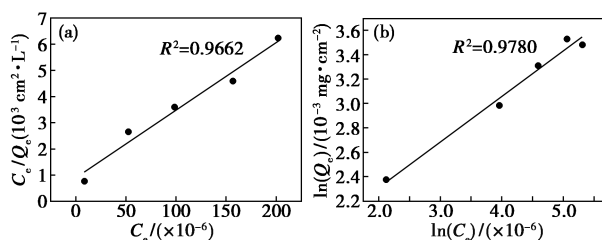


图 7 PEI-6 的等温吸附曲线图

[(a) Langmuir 模型; (b) Freundlich 模型]

2.5.3 吸附动力学分析

为了进一步探究 PEI/PDA-PVDF 膜和 Cu^{2+} 之间的相互作用,进行吸附动力学测试,PEI-6 对 Cu^{2+} 吸附量随时间的变化曲线见图 8。由图可知,

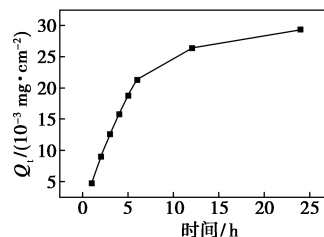


图 8 PEI-6 对 Cu^{2+} 吸附量随时间的变化曲线图

在吸附开始阶段,吸附量随着吸附时间迅速增大,吸附时间达到 6h 后增加速率放缓,直到达到吸附平衡。

准一级吸附动力学方程见式(4):

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - K_1 t \quad (4)$$

式中, Q_{eq} 为饱和吸附量, mg/cm^2 ; Q_t 为 t 时间的吸附量, mg/cm^2 ; t 为吸附时间, min ; K_1 为准一级吸附速率常数。用 $\ln(Q_{eq} - Q_t)$ 对时间 t 做图得到直线,直线的斜率是 K_1 的相反数,截距是 $\ln Q_{eq}$,根据计算可以得到 K_1 和 $Q_{eq, \text{cal}}$ 。

准二级吸附动力学方程见式(5):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_{eq} - Q_t)^2 \Leftrightarrow \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (5)$$

式中, Q_{eq} 为饱和吸附量, mg/cm^2 ; K_2 为准二级吸附速率常数。用 $\frac{t}{Q_t}$ 对 t 做图得到直线,根据计算可以得到 K_2 和 $Q_{eq, \text{cal}}$ 。

PEI-6 吸附 Cu^{2+} 的动力学模型拟合图见图 9,表 2 列出了相关的动力学拟合参数。由图表可知,准一级动力学的线性相关系数 $R^2 = 0.9243$,准二级动力学的线性相关系数 $R^2 = 0.9867$ 。准二级动力学的线性相关系数更接近 1,说明 PEI/PDA-PVDF 膜对铜离子的吸附过程更加符合准二级动力学。

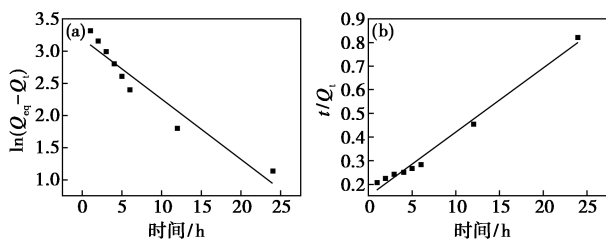


图 9 PEI-6 的准一级动力学拟合曲线图(a)和准二级动力学拟合曲线图(b)

表 2 PEI-6 吸附 Cu^{2+} 的动力学拟合参数

$Q_{eq, \text{exp}} /$ ($\times 10^{-3}$ $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	准一级动力学拟合参数			准二级动力学拟合参数		
	R^2	$Q_{eq, \text{cal}} /$ ($10^{-3} \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$K_1 /$ h^{-1}	R^2	$Q_{eq, \text{cal}} /$ ($10^{-3} \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$K_2 / (\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$
32.43	0.9243	24.42	0.0937	0.9867	36.90	0.0049

注: $Q_{eq, \text{exp}}$ 为实验测得的饱和吸附量。

3 结论

(1)利用 DA 和 PEI 成功对 PVDF 膜进行了表面改性。

(2)接触角测试表明,制得的 PEI/PDA-PVDF 膜亲水性能得到大幅度提升。

(3)PEI/PDA-PVDF 膜对 Cu^{2+} 的吸附性能较好。

(4)吸附过程符合 Freundlich 模型和准二级动力学模型。

参考文献

- [1] Mahmoud M E, Osman M M, Hafez O F, et al. Removal and preconcentration of lead(II), copper(II), chromium(III) and iron(III) from wastewaters by surface developed alumina adsorbents with immobilized 1-nitroso-2-naphthol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1-3): 349-357.
- [2] Shukla S R, Pai R S, Shendarkar A D. Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres[J]. Separation & Purification Technology, 2006, 47(3): 141-147.
- [3] 朱志超, 朱小燕, 雷新荣. 硅烷偶联剂改性高岭土对 PVDF 膜性能的影响研究[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(6): 9-15.
- [4] 邵冰. 多巴胺复合膜及其抗污染性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [5] Liu F, Hashim N A, Liu Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1): 1-27.
- [6] Jiang J, Zhu L, Zhu L, et al. Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(N-vinyl pyrrolidone)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(24): 12895-12904.
- [7] Bernsmann F, Ponche A, Ringwald C, et al. Characterization of dopamine-melanin growth on silicon oxide[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(19): 8234-8242.
- [8] Shi H, He Y, Pan Y, et al. A modified mussel-inspired method to fabricate TiO_2 decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 506: 60-70.
- [9] Armstrong R D, Todd M, Atkinson J W, et al. Selective electrodeposition of metals from simulated waste solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(4): 379-384.
- [10] Duru P E, Bektas S, Ömer Genç, et al. Adsorption of heavy-metal ions on poly(ethylene imine)-immobilized poly(methyl methacrylate) microspheres[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(1): 197-205.
- [11] Shao J, Qin S, Davidson J, et al. Recovery of nickel from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244-245(2): 472-477.
- [12] Luo R, Wang X, Deng J, et al. Dopamine-assisted deposition of poly(ethylene imine) for efficient heparinization[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2016, 144: 90-98.
- [13] Wu C, Wang H, Wei Z, et al. Polydopamine-mediated surface functionalization of electrospun nanofibrous membranes; preparation, characterization and their adsorption properties towards heavy metal ions[J]. Applied Surface Science, 2015, 346: 207-215.
- [14] Kampalanonwat P, Supaphol P. Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(12): 3619-3627.

收稿日期: 2016-12-16