



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202111030

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

姜泽源, 陶瑞, 王军. PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜结构与性能及其应用[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1218-1226. [JIANG Zeyuan, TAO Rui, WANG Jun. Structure, properties and application of PA/Anthraquinone/ PVDF composite nanofiltration membrane[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1218-1226.]

## PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜结构与性能及其应用

姜泽源, 陶瑞, 王军<sup>✉</sup>

东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620

**摘要** 以聚偏二氟乙烯 (PVDF) 超滤膜为基膜, 采用聚乙烯亚胺 (PEI) 与单宁酸 (TA) 和没食子酸 (GA) 的混合物共沉积后, 再与均苯三甲酰氯 (TMC) 进行界面聚合的方法制备了 PVDF 复合纳滤膜, 探讨了 TA 与 GA 的混合质量比例对 PVDF 复合纳滤膜选择层的微观结构和性能的影响, 分别采用 FTIR、AFM、SEM 和水接触角测量仪对复合纳滤膜选择层的化学结构、表面粗糙度、微观结构和表面亲水性进行了表征, 考察了 PVDF 复合纳滤膜在模拟 RB5-NaCl 染料废水处理中的性能和稳定性。结果表明: 随着 TA:GA 比例的增加, 选择层的表面粗糙度增加、水接触角减小, 纯水通量增加, PEG1000 截留率略有降低; 染料废水通量和截留率呈相同的变化趋势, 染料和盐的分离因子达到 12.97; PVDF 复合纳滤膜在运行时间内表现出良好的稳定性。

**关键词** PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜; 单宁酸; 没食子酸; 共沉积与界面聚合组合法; 模拟 RB5 染料废水

染料废水具有毒性强、难降解、对人类和环境危害大的特点, 常规处理方法难以达到理想效果<sup>[1]</sup>。纳滤膜分离技术近年来在染料废水处理引起了广泛的关注<sup>[2]</sup>。原因是纳滤膜的截留分子质量为 200~1 000 Da, 可以将染料废水中的染料和盐进行有效的分离, 有利于染料回收或生化降解, 且纳滤 (NF) 膜分离技术还具有分离效率高、能耗低的优点。目前常见的纳滤膜材料为复合纳滤膜, 其制备方法通常为界面聚合法, 即将聚乙烯亚胺 (PEI)、哌嗪 (PIP) 等含胺基的化合物在基膜上沉积后, 再与均苯三甲酰氯 (TMC) 等含酰氯的化合物进行界面聚合得到厚度为纳米级的致密聚酰胺 (PA) 选择层<sup>[3-4]</sup>。界面聚合法存在选择层与基膜之间粘附不牢固, 容易剥离的现象, 因此, 采用含酚羟基官能团的物质如多巴胺 (DA)<sup>[5-7]</sup>、单宁酸 TA 等<sup>[8-28]</sup> 与含胺基的物质进行共沉积, 沉积过程中, 在弱碱性条件下, 多酚类物质中的酚羟基与胺基发生 Michael 加成反应或 Schiff 碱反应生成粘附性较强的蒽醌类物质, 然后再进行界面聚合制备复合纳滤膜, 这样解决了选择层容易剥离的问题。

植物多酚单宁酸 (TA)、没食子酸 (GA) 等与多巴胺相比具有价廉易得、环境友好、沉积时间短且涂层颜色浅等优点, 因此, 近年来在复合纳滤膜的研究中越来越引起人们的关注<sup>[8-25, 27-28]</sup>。目前采用 TA、GA 制备复合纳滤膜的方法主要有共沉积法<sup>[8-18, 27-28]</sup> 和共沉积法与界面聚合组合法<sup>[21-25]</sup>。已有许多采用 TA 通过共沉积法制备复合纳滤膜的研究报道。LI 等<sup>[10]</sup> 用 TA 与 PEI 在 PES 上沉积制得一种高效的复合纳滤膜。XU 等<sup>[12]</sup> 用 TA 与胺类物质在聚丙烯腈 (PAN) 表面共沉积制得高效的复合纳滤膜。LI 等<sup>[13]</sup> 用单宁酸 (TA) 和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 在聚偏二氟乙烯 (PVDF) 表面沉积制得

收稿日期: 2021-11-05; 录用日期: 2022-03-14

基金项目: 国家自然科学基金钢铁联合研究基金资助项目 (U1660107); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2232020A-10)

第一作者: 姜泽源 (1997—), 男, 硕士研究生, 1356863921@qq.com; ✉通信作者: 王军 (1970—), 女, 博士, 副教授, wangj@dhu.edu.cn

复合纳滤膜有良好的截留效果。CHEN等<sup>[14]</sup>用TA与两性离子聚合物在PES表面沉积制得一种高效的复合纳滤膜。SHI等<sup>[16]</sup>用聚乙二醇(PEG)和单宁酸(TA)在聚醚砜(PES)表面沉积制得的复合纳滤膜具有良好的过滤性能。XIAO等<sup>[17]</sup>用TA与 $\text{Fe}^{3+}$ 在PAN表面沉积制得的TA- $\text{Fe}^{3+}$ 复合纳滤膜具有良好的亲水性与截留效果。LIU等<sup>[18]</sup>用TA,  $\text{Fe}^{3+}$ 和两性离子聚合物在PAN表面制得的复合纳滤膜具有良好的过滤效果。关于采用TA通过共沉积与界面聚合组合法制备复合纳滤膜的研究主要有: LI等<sup>[25]</sup>用TA与哌嗪(PIP)在聚醚砜(PES)膜表面沉积后, 再与TMC进行界面聚合制备了复合纳滤膜。没食子酸是由单宁酸水解产生的天然多酚类化合物, 具有抗龋、抗氧化、抗菌等多种生物活性, 在食品、医药等领域有着广泛的应用<sup>[26]</sup>。关于采用GA制备复合纳滤膜的研究报道较少。XUAN等<sup>[27]</sup>用没食子酸(GA)与 $\text{Ag}^+$ 在膜表面原位合成颗粒提高了膜的通量和防污能力。WANG等<sup>[28]</sup>采用没食子酸接枝壳聚糖沉积在聚砜(PFS)膜表面制备了PFS复合纳滤膜。TA与GA在分子结构和分子质量上存在较大差别, TA分子结构复杂, GA的分子结构简单。TA分子质量和酚羟基含量远远大于GA, 因此, TA与GA作为植物多酚类沉积物时, 对PVDF复合纳滤膜选择层的结构和性能可能会产生不同的影响。

综上所述, 采用TA制备复合纳滤膜的研究以沉积法较多, 采用沉积法与界面聚合组合法制备复合纳滤膜的研究较少。而关于TA及GA与PEI共沉积与界面聚合组合法制备PVDF复合纳滤膜的研究, 目前未见报道。为此, 本研究通过将TA、GA与PEI在膜表面共沉积后与TMC交联在PVDF基膜上制备了高性能PA/葱醌/PVDF复合纳滤膜。通过ATR-FTIR、SEM、AFM、水接触角一系列方法表征了复合纳滤膜的结构, 研究了TA:GA比例对PA/葱醌/PVDF复合纳滤膜微观结构和分离性能的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

1) 实验仪器。MSC杯型超滤器(300 mL, 摩速科学器材有限公司); 场发射扫描电子显微镜(S-4800型); 原子力显微镜(AFM, Agilent-s5500); 紫外可见分光光度计(UV-7504PC型); 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, FTS-6000型); 接触角仪(JC2000C型); TOC分析仪(TOC-5000A)。

2) 实验药品。聚偏氟乙烯(PVDF, FR904上海有机氟材料有限公司); N, N-二甲基乙酰胺(DMAc, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); 均苯三甲酰氯(TMC, 98%, 上海泰坦科技股份有限公司);  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%, 国药集团化学试剂有限公司);  $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%, 国药集团化学试剂有限公司); Tris-HCl缓冲溶液(pH=8.5, 生工生物工程股份有限公司); 没食子酸(罗恩试剂); 单宁酸(上海迈克兰生化科技有限公司); 正己烷(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); 聚乙烯亚胺(PEI, 分子质量800 Da, 国药集团化学试剂有限公司); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30, 国药集团化学试剂有限公司); 聚乙二醇(PEG1000上海麦克林生化科技有限公司)。

### 1.2 PVDF复合纳滤膜的制备

1) 基膜的制备。将PVDF(18%)、PVP(4%)与DMAc按比例于一定温度下在恒温水浴锅中加热搅拌至完全溶解, 静置脱泡。将已完成脱泡的铸膜液倾倒在洁净、干燥的玻璃板上, 用玻璃棒刮成0.3 mm厚度的薄膜, 然后立即浸入35 °C的蒸馏水中, 30 s后待其稳定、成膜后取下, 在蒸馏水中浸泡24 h以上脱除溶剂, 干燥备用。

2) PA/葱醌/PVDF复合纳滤膜的制备。将单宁酸和没食子酸溶于10 mL含0.024 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (pH=8.5)的缓冲液中, 加入40  $\mu\text{L}$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 与10 mL PEI水溶液混合。将混合溶液倒在固定的PVDF基膜上, 共沉积一段时间, 取出膜用蒸馏水去除膜表面残留溶液, 在25 °C下通风干燥1 h。然后将膜浸入质量浓度为0.2%的TMC的正己烷溶液中5 min, 取出, 在25 °C下通风干燥10 min。药物的用量和反应时间见表1, 实验过程中膜的变化如图1所示。

表1 药物添加量和反应时间  
Table 1 Drug addition and reaction time

| TA:GA | TA/(g·L <sup>-1</sup> ) | GA/(g·L <sup>-1</sup> ) | PEI/(g·L <sup>-1</sup> ) | TMC/% | 交联时间/min | 沉积时间/min |
|-------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------|----------|----------|
| 10:0  | 0.75                    | 0                       | 2.25                     | 0.2   | 5        | 60       |
| 8:2   | 0.6                     | 0.15                    | 2.25                     | 0.2   | 5        | 60       |
| 6:4   | 0.45                    | 0.3                     | 2.25                     | 0.2   | 5        | 60       |
| 4:6   | 0.3                     | 0.45                    | 2.25                     | 0.2   | 5        | 60       |
| 2:8   | 0.15                    | 0.6                     | 2.25                     | 0.2   | 5        | 60       |
| 0:10  | 0                       | 0.75                    | 2.25                     | 0.2   | 5        | 60       |

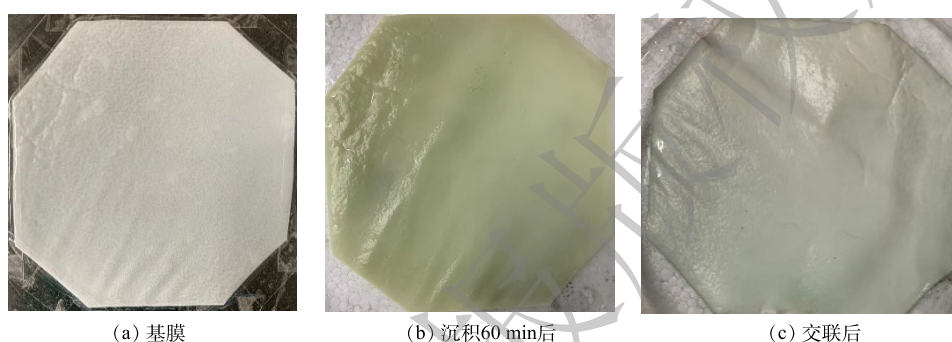


图1 实验过程中膜的变化情况

Fig. 1 Changes of membrane during experiment

### 1.3 PA/葱醌/PVDF 复合纳滤膜的表征

1) PA/葱醌/PVDF 复合纳滤膜的化学结构表征。采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR) 分析了纳滤膜的表面化学结构。采用溴化钾压片法测量 TA、GA 和 PEI 的红外光谱, 先将烘干的溴化钾在砂浆中研磨成粉末, 然后将待测样品加入研磨彻底, 将样品压片用于红外光谱测量。用红外探针法测定 PA/葱醌/PVDF 薄膜, 将制备好的样品冷冻干燥, 切成合适的尺寸。然后用 FTIR 光谱仪进行测量。

2) PA/葱醌/PVDF 复合纳滤膜的微观结构表征。将制备的纳滤膜切割成 2 cm × 2 cm 的方块, 采用场发射扫描电镜 (SEM) 观察不同 TA:GA 比例对 PA/葱醌/PVDF 复合纳滤膜表面微观结构的影响, 采用原子力显微镜 (AFM) 分析 PA/葱醌/PVDF 复合纳滤膜表面粗糙度。

3) PA/葱醌/PVDF 复合纳滤膜的亲水性表征。采用接触角测量仪测量 PA/葱醌/PVDF 复合纳滤膜的水接触角来表征膜的亲水性, 若接触角小 90°, 则纳滤膜表面为亲水性; 若接触角大于 90°, 则为疏水性。将干燥后的纳滤膜切成合适尺寸粘贴在干净的玻璃板上, 调整角度后, 将玻璃板置于接触角测试仪下, 用滴体积为 2 μL 的蒸馏水静滴测量, 使液滴落在样品表面。调整液滴遇到样品的基线位置进行测试。

4) PA/葱醌/PVDF 复合纳滤膜过滤性能表征。PA/葱醌/PVDF 复合纳滤膜过滤性能通过纯水通量和截留分子质量来表征, 截留分子质量是指当恒定分子质量物质的截留率达到 90% 时, 该物质的分子质量即为膜的截留分子量。膜对于 1 000 Da 的物质截留率为 90% 以上, 可证明该膜截留分子质量小于 1 000 Da 即达到纳滤级别, 所以复合纳滤膜截留分子质量采用 1 g·L<sup>-1</sup> 的 PEG1000 水溶液来测定。过滤性能实验在 MSC 杯型超滤器中进行。

膜的有效过滤面积为 36.6 cm<sup>2</sup>。首先将膜在 0.15 MPa 下预压 30 min, 然后在 0.1 MPa 下测定膜的纯水通量及 PEG1000 截留率。纯水通量根据式 (1) 进行计算。

$$J_{w1} = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中:  $J_{w1}$  为水通量,  $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$ ;  $V$  是滤液的体积, L;  $A$  为膜的有效面积,  $36.6 \times 10^{-4} m^2$ ;  $t$  为获得滤液  $V$  所需时间, h。

5) PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜截留分子质量表征。PEG1000 的水溶液的浓度采用 TOC 仪测定, PEG1000 的截留率根据式 (2) 进行计算。

$$R_1 = \frac{C_p - C_f}{C_f} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $R_1$  为 PEG1000 的截留率, %;  $C_p$  和  $C_f$  分别为原液和滤液中 PEG1000 的质量浓度,  $mg \cdot L^{-1}$ 。

#### 1.4 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜的运行效果和稳定性

1) PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜对模拟 RB5 和 NaCl 染料废水的通量与截留率。模拟染料废水中 RB5 和 NaCl 的质量浓度分别  $0.1 g \cdot L^{-1}$  和  $0.5 g \cdot L^{-1}$ 。染料废水的通量、染料和盐的截留率的测定方法与纯水通量和 PEG1000 截留率测定方法相同, 见 1.3 4)。原液与滤液中染料的浓度通过 UV-7504PC 型紫外-可见分光光度计来测定; 原液和滤液中盐的浓度通过电导率仪来测定。

染料溶液的通量  $J_{w2}$  通过式 (1) 计算, 染料截留率  $R_2$  通过式 (2) 计算 (先将原液与滤液的吸光度用朗伯-比尔定律转换为 RB5 的浓度后); 盐的截留率  $R_3$  通过式 (2) 计算 (将原液与滤液中盐的电导率通过柯尔劳施公式转换为浓度后)。染料与盐的分离程度采用分离因子  $K_{dye/salt}$  来表征, 即染料的截留率与盐的截留率的比值根据式 (3) 进行计算。

$$K_{dye/salt} = R_2/R_3 \quad (3)$$

式中:  $K_{dye/salt}$  为分离因子;  $R_2$  为染料的截留率, %;  $R_3$  为盐的截留率, %。

2) PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜处理模拟 RB5-NaCl 染料废水的稳定性。模拟染料废水在 0.15 MPa 预压 30 min 后, 在 0.1 MPa 下进行过滤, 每隔 30 min 记录一次滤液的体积, 持续 6 h。染料溶液通量由式 (1) 计算, 染料截留率的计算方法与 1.4 中 1) 步骤相同。考察 6 h 内 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜对模拟 RB5-NaCl 染料废水的通量和染料截留率的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜化学结构定性分析

由图 2 可以看出, PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜和基膜 PVDF 膜在  $1000 \sim 1400 cm^{-1}$  处的特征峰归属于 PVDF 中的 C—F 键的吸收振动, PEI 的特征峰出现在  $3200 \sim 3500 cm^{-1}$ , 属于胺基峰。TA 与 GA 的酚羟基特征峰为  $1230 cm^{-1}$ , 羧基振动峰位于  $3300 \sim 2500 cm^{-1}$ [29]。由图 2 可见, 胺基和酚羟基的振动峰均消失, 在  $1660 cm^{-1}$  处出现 1 个新的峰, 归属于苯环中 C=C 共振振动、酰胺中 C=N 拉伸振动的重叠及 TMC 与 TA 和 GA 中的羟基发生酯化反应产生酯基的振动峰。这说明 TMC 与 PEI 及 TA、GA 发生界面聚合后生成 PA 或聚酯。

### 2.2 TA:GA 比例对 PA/蒽醌/PVDF

#### 复合纳滤膜选择层微观结构的影响

PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜选择层表面与断面微观结构及表面粗糙度分别采用 SEM 和

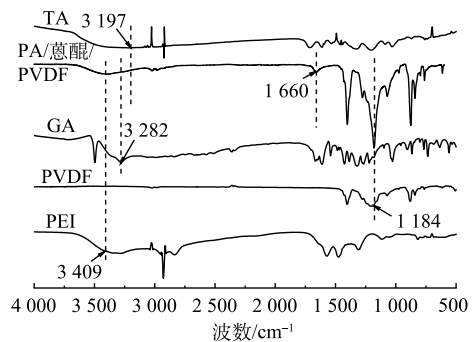


图 2 GA、TA、PVDF、PEI、PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of GA, TA, PVDF, PEI, PA/Anthraquinone/PVDF composite nanofiltration membranes

AFM 来表征。如图 3 和图 4 所示, 当 TA 含量较高时, 选择层表面粗糙度增加, 厚度也增大。这是由于 TA 分子的羟基含量远远高于 GA, TA 分子质量 (1 701.2 Da) 也远高于 GA (170.1 Da), 因此, TA 分子体积远大于 GA。TA 与 PEI 及 TMC 反应会在膜表面产生更多的聚集体, 导致膜表面的粗糙度变大, 选择层厚度增加。当 TA:GA 为 6:4 时, 选择层表面孔隙率最大。这是由于 TA 分子体积大于 GA, 所以当含量相近时与 PEI 及 TMC 反应生成的选择层具有更大的孔隙率。

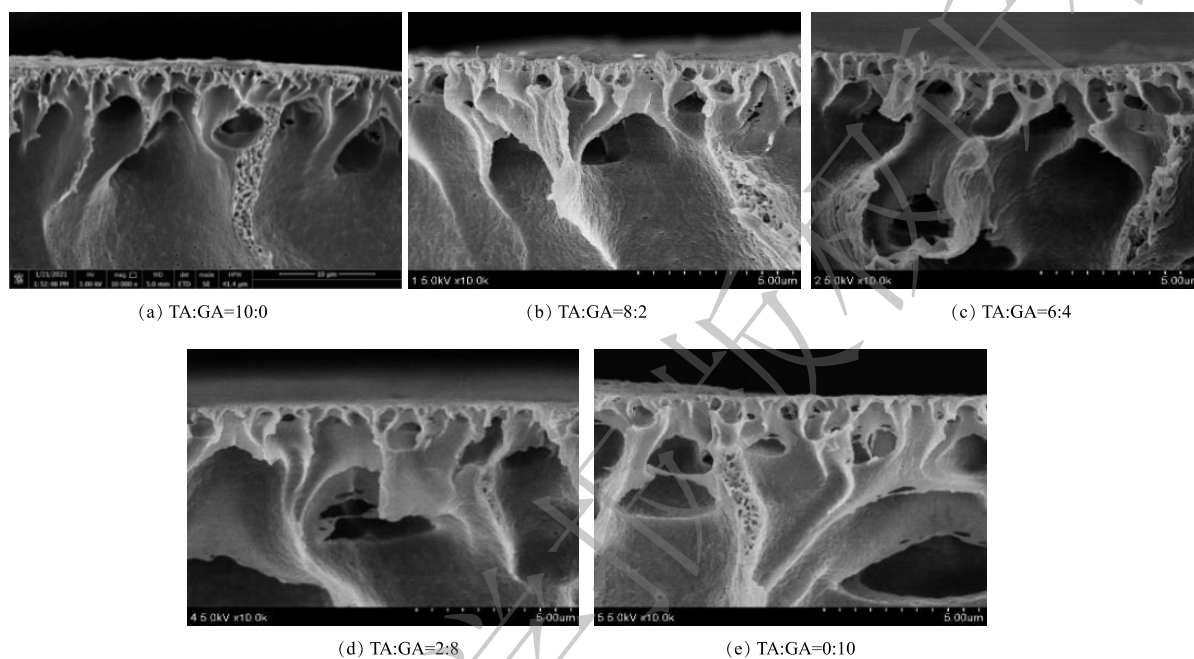


图 3 不同 TA:GA 配比下 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜选择层微观结构的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of PA/Anthraquinone/PVDF composite nanofiltration membrane at different TA:GA ratio

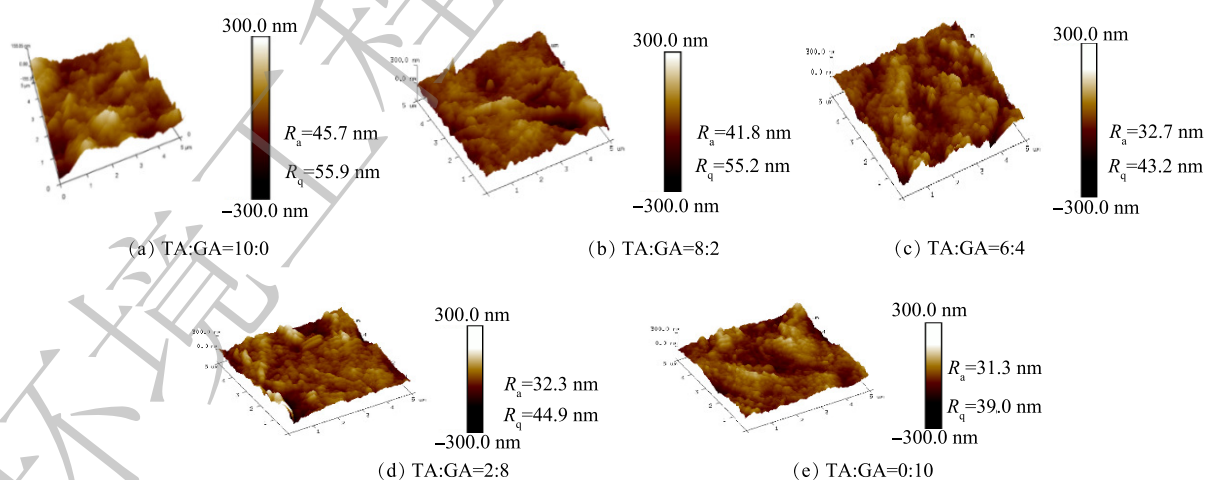


图 4 在不同 TA:GA 配比下 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜选择层微观结构的 AFM 图

Fig. 4 Effect of TA:GA ratio on microstructure of PA/Anthraquinone/PVDF composite nanofiltration membrane

### 2.3 TA:GA 对 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜表面亲水性的影响

PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜表面亲水性采用水接触角来表征。TA:GA 对 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜表面水接触角的影响如图 5 所示。在 TA 与 GA 混合物中, 随着 TA 含量的增大, PA/蒽醌

/PVDF 复合纳滤膜表面水接触角减小, 即膜表面亲水性增加。其原因是 TA 中含有大量的羧基, 导致膜表面亲水性增加。

#### 2.4 TA:GA 对 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜过滤性能的影响

TA 与 GA 的共混比对 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜纯水通量和 PEG1000 的截留率的影响结果如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出, 在 TA 与 GA 混合物中, TA 含量偏高时, PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜纯水通量较大; GA 含量偏多时, 纯水通量较小。这是由于 TA 分子结构大, 通过 TA 与 PEI 及 TMC 交联得到的选择层结构更疏松。当 TA:GA 为 6:4 时, 膜的水通量

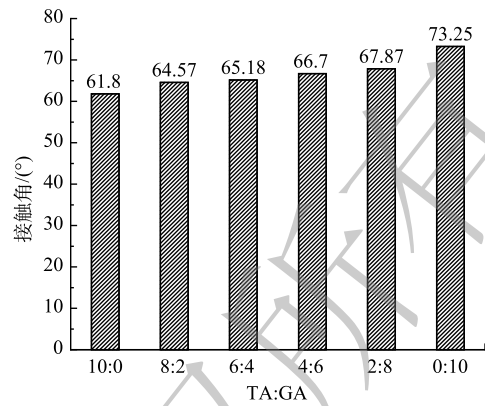
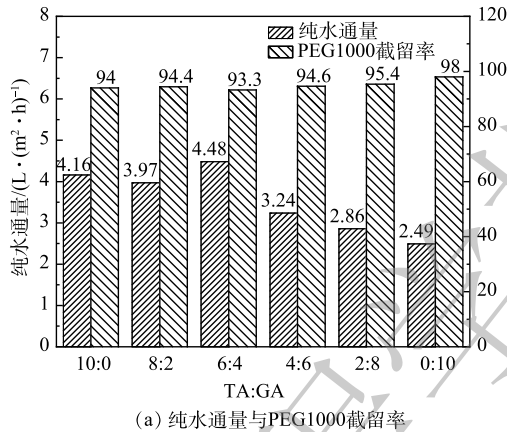
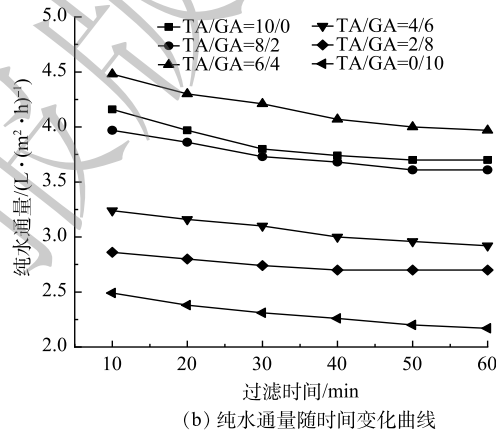


图 5 TA:GA 对 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜选择层的水接触角的影响

Fig. 5 Effect of TA:GA ratio on water contact angle of PA/Anthraquinone/PVDF



(a) 纯水通量与 PEG1000 截留率



(b) 纯水通量随时间变化曲线

图 6 TA:GA 对 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜纯水通量和 PEG1000 截留率的影响及纯水通量随时间变化  
Fig. 6 Effect of TA:GA on the pure water flux and PEG1000 retention rate of PA/Anthraquinone/PVDF composite nanofiltration membrane and the variation curve of pure water flux with time

最大。这是由于随着 TA 的减少, TA 在选择层中占据的体积减小, 选择层中的孔隙率增多, 但随着 TA 的进一步减小, GA 的增加, 选择层结构趋于致密, 因此, 膜的纯水通量减小。另外, 由图 6(a) 还可以看出, 随着 GA 的增加, PEG1000 的截留率逐渐增加。这一变化趋势符合截留率与水通量之间此消彼长的变化规律。

#### 2.5 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜的运行效果和稳定性

1) TA:GA 对 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜染料溶液通量及染料和盐的截留率的影响如图 7 所示。由图 7(a) 可见, 染料溶液的通量随 TA:GA 的变化趋势与图 6(a) 纯水通量的变化趋势一致。原因也是 TA 与 GA 的分子质量、分子体积大小差别所致。由图 7(b) 可以看出, PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜对 RB5 的截留率在 90% 以上, 对盐的截留率在 13% 以下。说明 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜对染料和盐可以进行较大程度的分离, 分离因子在 7 以上 (图 7(c))。

PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜在模拟 RB5 和染料废水处理中的运行稳定性研究结果如图 8 所示。由图 8(a) 可以看出, 染料溶液通量在 1 h 后基本趋于稳定。由图 8(b) 可以看出, 染料截留率在 6 h 后仍保持在 90% 以上, 体现了 PA/蒽醌/PVDF 复合纳滤膜在模拟 RB5 染料废水处理中良好的稳定性。

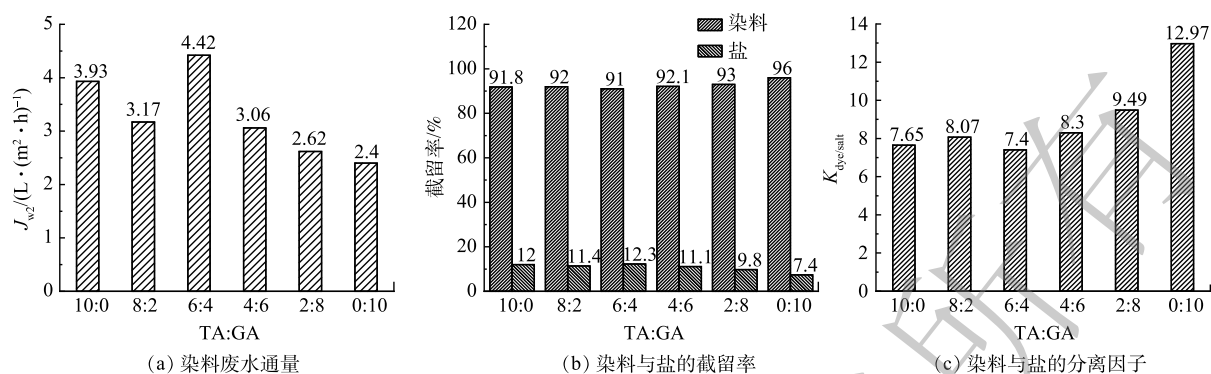


图7 TA:GA对复合纳滤膜在模拟RB5废水中过滤性能的影响

Fig. 7 Effect of TA:GA on the filtration performance of composite nanofiltration membranes treating simulated RB5 dyeing wastewater

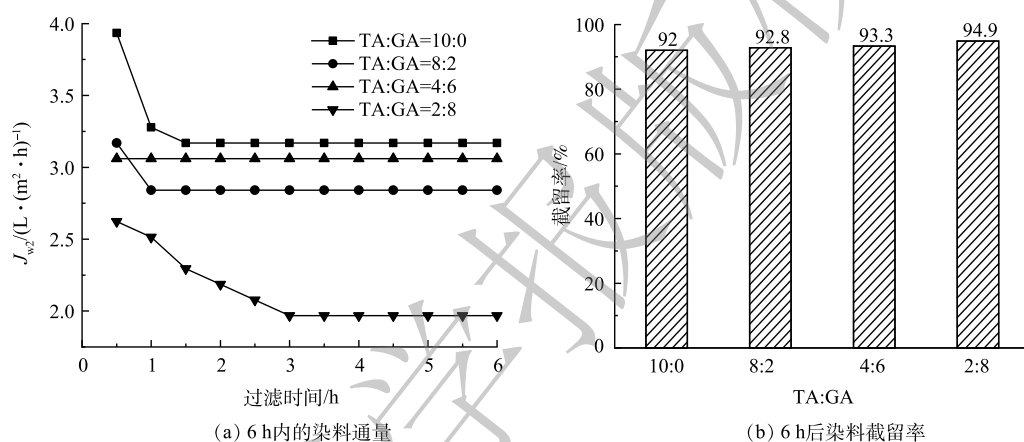


图8 PA/蒽醌/PVDF复合纳滤膜在模拟RB5废水中的稳定性

Fig. 8 Stability of PA/Anthraquinone/PVDF composite nanofiltration membranes in treating simulated RB5 a dyeing wastewater

### 3 结论

1) 在制备PA/蒽醌/PVDF复合纳滤膜过程中, TA的含量偏高时, 膜表面粗糙度、亲水性、纯水通量和染料溶液通量高于GA含量偏高时。当TA:GA为6:4时, 膜的水通量和染料溶液通量达到最大。

2) PA/蒽醌/PVDF复合纳滤膜对染料RB5的截留率达到90%以上, 对盐的截留率在12%以下, 对染料和盐可以进行较大程度的分离, 分离因子在7.0以上。

3) 在运行过程中, PA/蒽醌/PVDF复合纳滤膜在处理模拟RB5染料废水中体现出良好的稳定性。

### 参考文献

- [1] GUO D, XIAO Y, LI T, et al. Fabrication of high-performance composite nanofiltration membranes for dye wastewater treatment: Mussel-inspired layer-by-layer self-assembly[J]. *J Colloid Interface Science*, 2020, 560: 273-283.
- [2] CHEN L, ZHANG C, GAO A, et al. Nanofiltration membrane embedded with hydroxyapatite nanowires as interlayer towards enhanced separation performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 626: 127001.
- [3] LIN S W, MARTINEZ-AYALA A V, PEREZ-SICAÏROS S, et al. Preparation and characterization of low-pressure and high  $MgSO_4$  rejection thin-film composite NF membranes via interfacial polymerization process[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76(11): 5619-5632.

- [4] SHAO L, CHENG X Q, LIU Y, et al. Newly developed nanofiltration (NF) composite membranes by interfacial polymerization for Safranin O and aniline blue removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 430: 96-105.
- [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] DING J C, WU H Q, WU P Y, Development of nanofiltration membranes using mussel-inspired sulfonated dopamine for interfacial polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 598: 117658.
- [7] ZHAO J J, SU Y L, HE X, et al. Dopamine composite nanofiltration membranes prepared by self-polymerization and interfacial polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 465: 41-48.
- [8] OULAD F, ZINADINI S, ZINATIZADEH A A, et al. Fabrication and characterization of a novel tannic acid coated boehmite/PES high performance antifouling NF membrane and application for licorice dye removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125105.
- [9] CHAKRABARTY T, PÉREZ-MANRÍQUEZ L, NEELAKANDA P, et al. Bioinspired tannic acid-copper complexes as selective coating for nanofiltration membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 184: 188-194.
- [10] LI Q, LIAO Z, FANG X, et al. Tannic acid-polyethyleneimine crosslinked loose nanofiltration membrane for dye/salt mixture separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 584: 324-332.
- [11] HE M, SUN H, SUN H, et al. Non-organic solvent prepared nanofiltration composite membrane from natural product tannic acid (TA) and cyclohexane-1, 4-diamine (CHD)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 223: 250-259.
- [12] XU Y, GUO D, LI T, et al. Manipulating the mussel-inspired co-deposition of tannic acid and amine for fabrication of nanofiltration membranes with an enhanced separation performance[J]. *J Colloid Interface Science*, 2020, 565: 23-34.
- [13] LI M, WU L, ZHANG C, et al. Hydrophilic and antifouling modification of PVDF membranes by one-step assembly of tannic acid and polyvinylpyrrolidone[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 967-978.
- [14] CHEN S, XIE Y, XIAO T, et al. Tannic acid-inspiration and post-crosslinking of zwitterionic polymer as a universal approach towards antifouling surface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 122-132.
- [15] XU L, HE Y, FENG X, et al. A comprehensive description of the threshold flux during oil/water emulsion filtration to identify sustainable flux regimes for tannic acid (TA) dip-coated poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 43-53.
- [16] SHI P, HU X, WANG Y, et al. A PEG-tannic acid decorated microfiltration membrane for the fast removal of Rhodamine B from water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 207: 443-450.
- [17] XIAO Y, GUO D, LI T, et al. Facile fabrication of superhydrophilic nanofiltration membranes via tannic acid and irons layer-by-layer self-assembly for dye separation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 146063.
- [18] LIU H, LIU G, ZHANG M, et al. Rapid preparation of Tannic acid (TA) based zwitterionic nanofiltration membrane via a multiple layer-by-layer (mLBL) assembly strategy for enhanced antifouling performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117519.
- [19] LI C, CHEN X, LUO J, et al. PVDF grafted Gallic acid to enhance the hydrophilicity and antibacterial properties of PVDF composite membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118127.
- [20] CHEN F, DONG S, WANG Z, et al. Preparation of mixed matrix composite membrane for hydrogen purification by incorporating ZIF-8 nanoparticles modified with tannic acid[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(12): 7444-7454.
- [21] ZHANG Y, SU Y, PENG J, et al. Composite nanofiltration membranes prepared by interfacial polymerization with natural material tannic acid and trimesoyl chloride[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 429: 235-242.
- [22] LI T, XIAO Y, GUO D, et al. In-situ coating TiO<sub>2</sub> surface by plant-inspired tannic acid for fabrication of thin film nanocomposite nanofiltration membranes toward enhanced separation and antibacterial performance[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2020, 572: 114-121.
- [23] LIM M Y, CHOI Y S, KIM J, et al. Cross-linked graphene oxide membrane having high ion selectivity and antibacterial activity prepared using tannic acid-functionalized graphene oxide and polyethyleneimine[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 521: 1-9.
- [24] ZHANG H, GONG X Y, LI W X, et al. Thin-film nanocomposite membranes containing tannic acid-Fe<sup>3+</sup> modified MoS<sub>2</sub> nanosheets with enhanced nanofiltration performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 616: 118605.
- [25] LI Q, LIAO Z, FANG X, et al. Tannic acid assisted interfacial polymerization based loose thin-film composite NF membrane for dye/salt separation[J]. *Desalination*, 2020, 479: 114343.
- [26] PRAVEEN KUMAR P, MADHURI D, SIVA SANKAR REDDY L, et al. A new cerebral ischemic injury model in rats, preventive effect of gallic acid and in silico approaches[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2021, 28(9): 5204-5213.
- [27] XUAN L, TIAN L J, TIAN T, et al. In situ synthesizing silver nanoparticles by bio-derived gallic acid to enhance antimicrobial



- performance of PVDF membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117381.
- [28] WANG J, YANG X, ZHENG D, et al. Fabrication of bioinspired gallic acid-grafted chitosan/polysulfone composite membranes for dye removal via nanofiltration[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(22): 13077-13086.
- (责任编辑: 曲娜)
- [29] LUO L, XU L, MENG J, et al. New insights into the mixed anionic/cationic collector adsorption on ilmenite and titanagite: An in situ ATR-FTIR/2D-COS study[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 169: 106946.

## Structure, properties and application of PA/Anthraquinone/ PVDF composite nanofiltration membrane

JIANG Zeyuan, TAO Rui, WANG Jun\*

College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

\*Corresponding author, E-mail: wangj@dhu.edu.cn

**Abstract** PVDF composite nanofiltration membrane was prepared by a co-precipitation between the base membrane of polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane and a mixture of PEI and tannic acid (TA) and gallic acid (GA) at first, then the interfacial polymerization with homophthalic chloride (TMC). The effects of the mixing ratio of TA and GA on the microstructure and properties of the selective layer of PVDF composite nanofiltration membranes were investigated. FTIR, AFM, SEM, and water contact angle measurement instruments were used to characterize the chemical structure, surface roughness, microstructure and surface hydrophilicity of the composite nanofiltration membrane selective layer. The performance and stability of the PVDF composite nanofiltration membrane on simulated RB5-NaCl dye wastewater treatment were investigated. The results showed that with the increase of TA:GA ratio, the surface roughness of the selective layer increased, the water contact angle decreased, the pure water flux increased, and the retention rate of PEG1000 decreased slightly; the flux and retention rate of dye wastewater showed the same trend, and the separation factor of dye and salt reached 12.97. PVDF composite nanofiltration membrane showed a good stability during the operation.

**Keywords** PA/Anthraquinone/PVDF composite nanofiltration membrane; tannic acid; gallic acid; combined co-deposition and interfacial polymerization; simulated RB5-NaCl dye wastewater