

Study of Adsorption Properties and Preparation of Polypropylene/Montmorillonite/Polypyrrole Composite Film

Meng Zhao, Longgui Peng, Xiuxiu Wang, Xin Zhang, Huanquan Cheng, Xiaobin Gou

Xi'an University of Science and Technology, Xi'an Shanxi
Email: zhaomeng443@126.com

Received: Nov. 4th, 2018; accepted: Nov. 19th, 2018; published: Nov. 27th, 2018

Abstract

The paper uses montmorillonite and Syndiotactic PP powder as raw material. PP film material was prepared. Material molding method is adopted in combination with melt molding and coating molding, Polypyrrole/montmorillonite is compounded with PP film to prepare Polypyrrole/montmorillonite/Polypropylene composite film (Hereinafter referred to as the composite film). The composite film was characterized by XRD, FTIR, and XPS. Adsorption experiments were carried out using methyl orange dye as the adsorption medium. The characterization results show that PPy/montmorillonite has covered the PP film and changed the hydrophilicity of the PP film to make it have Adsorption performance. The composite film adsorption behavior showed that the adsorption curves of methyl orange enhanced with the increase of adsorption time, and the maximum removal rates of methyl orange were 95.98%. Adsorption process is based on the pseudo-second order kinetics. The adsorption to methyl orange was adapted to Langmuir monolayer adsorption model. The adsorption isotherm is increased with the increase of the initial concentration, and warming is beneficial to the positive process of the adsorption process.

Keywords

Montmorillonite, Polypropylene, Composite Film, Polypyrrole, Adsorption

聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜的制备及吸附性能研究

赵 萌, 彭龙贵, 王秀秀, 张 新, 程焕全, 苟孝斌

西安科技大学材料学院, 陕西 西安

文章引用: 赵萌, 彭龙贵, 王秀秀, 张新, 程焕全, 苟孝斌. 聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜的制备及吸附性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(11): 1063-1073. DOI: 10.12677/ms.2018.811127

摘要

以蒙脱石、间规聚丙烯粉末为原料, 制备了聚丙烯基膜材料, 采用熔融模压与涂覆成型相结合的材料成型法, 将聚吡咯/蒙脱石与聚丙烯基膜复合, 制备了一种可用于吸附水体中污染物的聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜(本文以下简称复合膜)材料。采用XRD、FTIR、XPS等手段对制备的复合膜进行了表征, 选用甲基橙染料作为吸附剂进行了吸附试验。表征结果表明聚吡咯/蒙脱石已经覆盖了聚丙烯基膜, 改变了聚丙烯基膜的亲水性, 使其具有吸附性能; 复合膜吸附行为表明: 其对甲基橙的吸附曲线随着吸附时间的增加而增加, 对甲基橙的最大去除率达到95.98%, 吸附过程以准二级动力学为主; 复合膜对甲基橙吸附适应于Langmuir单分子层吸附模型; 吸附等温线表现为随温度的增加而增大, 表明升温有利于吸附过程的正向进行。

关键词

蒙脱石, 聚丙烯, 复合膜, 聚吡咯, 吸附

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

熔融或溶液共混制备吸附性复合薄膜材料, 通常是将功能性填料填充于基体材料, 并使其均匀分散于基体中制得的薄膜, 这种方法制备的复合薄膜材料具有一定的吸附特性, 但是填料的分散状态、各组分添加量对复合薄膜吸附性能的影响非常大[1]。前期研究将GO [1]、沸石[2]、粘土[3] [4]等物质作为填料, 选取不同加工方法使其均匀地分散于高聚物基体中, 通过不同的制备方法得到复合薄膜材料。填料的引入, 一方面能够在一定程度上调控薄膜的微孔尺寸、数量、提高孔隙率, 增大了薄膜在吸附过程中的通透性和活性位点, 进而增大了对污染物的吸附量; 另一方面加入的填料本身具有优异的吸附性能, 通过改变填料的添加量或者改变其在聚合物基体中的分散状态, 也能明显改善复合薄膜材料的吸附性能。

而以PP为基体制备的高分子薄膜材料, 力学性能优异、化学稳定性良好、耐酸碱腐蚀性优异, 因此成为薄膜制备过程中的理想选材之一, 被广泛地应用于污水处理、空气净化、锂电池隔膜、食品包装等领域[5] [6]。Yu [7]等人通过表面改性制备了分离效率极高的PP薄膜; Cai [8]将二氧化硅(Silicon dioxide, SiO₂)纳米粒子作为填料与PP共混制备得到复合薄膜。研究表明, PP膜经表面改性后, 水通透性、对金属阳离子和有机大分子的去除率均有很大改善。由此可见, 高分子薄膜对重金属离子、有机污染物、生物大分子等大多数物质存在卓越的去分离能力, 它的发展对吸附和分离技术的未来影响巨大。

目前, 在全球可使用淡水资源紧缺的情况下, 解决水污染问题是人们生存面临的最大的挑战。因此环境污染的控制和修复是近些年来国内外的研究热点之一, 人们在科技发展的同时也正在积极探索环境友好型新材料、新技术和新方法。因为膜分离技术分离效率高、操作简单、可循环利用、成本低廉而被广泛地用于污水处理、空气净化。

鉴于复合薄膜材料在吸附领域表现出的优异性能以及针对该类材料在研究和应用中存在的问题, 本

论文拟研究将亲水性强的聚吡咯/蒙脱石(polypyrrole/montmorillonite, PPy/MMT)与 PP 薄膜复合, 采用熔融模压法和表面涂覆法制备出聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合薄膜材料, 建立复合薄膜材料的结构与性能之间的构效关系, 为水处理新型吸附材料的研究和在水处理技术中的应用进行有益探索。

2. 实验部分

2.1. 药品与仪器

主要试剂: 钙基蒙脱土(200 目), 内蒙古赤峰; 十六烷基三甲基溴化铵(企标), 天津市光复精细化工研究所; 聚丙烯(1100 N)中国石油兰州石化公司, 无水碳酸钠(分析纯), 天津市光复精细化工研究所; 盐酸(分析纯), 北京化工厂; 氢氧化钠(分析纯), 北京化工厂; 吡咯(分析纯), 上海科丰实业有限公司; 三氯化铁(分析纯), 天津市福晨化学试剂厂; 混合磷酸盐(分析纯), 上海雷磁创益仪器仪表有限公司; 聚丙烯(1100 N), 中国石油兰州石化公司; PVAL 胶水(企标), 得力集团有限公司; 甲基橙(90%), 阿拉丁; 硝酸铅(分析纯), 天津市福晨化学试剂厂; 胆红素(98%), 阿拉丁; PH = 7.4 磷酸盐缓冲液(自制)。

主要仪器: 傅里叶变换红外光谱仪; 高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂, TGL-16G); X 射线衍射仪(岛津国际贸易上海有限公司); 紫外分光光度计(UV759); 红外测温仪(AT700); 火焰原子吸收光谱仪(ICE3500); 场发射扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450)。

2.2. 实验步骤

PP 基膜的制备: 取一定量的 PP 粉末料, 在 230℃、压力 2 MPa、加压时间 10 s 的条件下使其熔融, 采用熔融模压制备得到 PP 基膜材料, 并使用砂纸对 PP 基膜表面进行打磨处理使其变得粗糙, 超声震荡、清洗、干燥备用。

聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜的制备: 一定量聚吡咯/蒙脱石与 PVAL 胶水混合, 均匀涂覆在打磨后的 PP 基膜表面, 温度 180℃、压力 1 KPa、加压时间 5 s、退火温度 120℃的条件下熔融模压制备聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜, 得到复合膜后超声清洗 5 min, 干燥备用。

2.3. 样品分析与表征

傅立叶红外光谱测定(FT-IR): 采用 WQF-310 傅立叶变换红外光谱仪, 分别对钙基蒙脱石、聚吡咯/蒙脱石、PP 基膜和聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜化学结构组成进行检测, 检测过程中采用透射模式, 扫描分辨率为 4 cm^{-1} 下, 扫描范围为 $0\sim 4500\text{ cm}^{-1}$ 。

X 射线衍射(XRD): 测试条件为 Cu K α 辐射, 管电压 40 kv, 管电流 30 mA, 扫描范围为 $0^\circ\sim 60^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

X 射线光电子谱(XPS): 采用 X 射线光电子谱(XSAM800, 英国 Kratos 有限公司)对复合膜表面的元素组成进行了检测。检测仪器采用单色的 Al K α 射线(1486.6 eV 光子)作为 X 光光源, 测试过程中的操作电压为 12 kV, 操作电流为 12 mA, 环境压强为 $2 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 。

场发射扫描电子显微镜(SEM): 采用场发射扫描电子显微镜 Nova NanoSEM 450 来观察对比 PP 基膜和聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜的表面形貌。检测仪器采用超高分辨率 Schottky 肖特基场发射电子枪, 加速电压: 50 V~30 kV, 探针电流为 0.6 pA~200 nA, 对样品测试放大倍数分别为 500、1000、2000、5000。

3. 结果与讨论

3.1. 聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜的表征

3.1.1. 红外光谱分析

采用 FTIR 对 PP 基膜和复合膜的化学组成结构进行表征, 结果如图 1 所示。

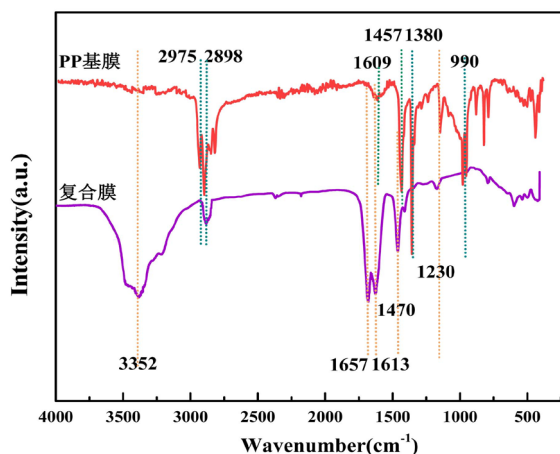


Figure 1. Infrared absorption spectrogram of PP Substrate and composite film
图 1. PP 基膜和复合膜的红外吸收谱图

由图 1 可以看出, PP 基膜的红外谱图中, 出现了 8 个峰, 分别为 2975 cm^{-1} C-H 伸缩振动, 2898 cm^{-1} 分子链上-CH₃ 的 C-H 伸缩振动, 1609 cm^{-1} 分子链上 C-H 面内弯曲振动, 1457 cm^{-1} 、 1380 cm^{-1} 强吸收峰为分子链上-CH₃ 的 C-H 面内弯曲振动, $910\sim 990\text{ cm}^{-1}$ 分子链上 C-H 面外弯曲振动, 1203 cm^{-1} 分子链上 C-C 伸缩振动, 而在 $1131\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ 波长处的为 PP 的非晶特征谱带[9]。

复合膜的红外谱图中, 出现了 6 个峰, 3352 cm^{-1} 的宽峰为 PPy/MMT 中吡咯环上 N-H 的伸缩振动和 MMT 中-OH 伸缩振动峰, 2898 cm^{-1} 为 PP 分子链上-CH₃ 的 C-H 伸缩振动, 1657 、 1613 cm^{-1} 处的中强峰为吡咯环呼吸振动, 由于吡咯分子链上存在 C-N 和 C=C, 所以会分裂为两个峰, 1470 cm^{-1} 仲胺面内弯曲振动, 523 cm^{-1} 为 Si-O-Al 伸缩振动[9]。

对比 PP 基膜和复合膜的红外谱图, 可以发现, PP 的吸收峰在复合膜中均有所体现, 不同的是 $2898\sim 2975\text{ cm}^{-1}$ 、 $1380\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ 、 $1131\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ 三处峰的强度在复合膜中明显减弱, 而在 3352 、 1609 cm^{-1} 峰的强度在复合膜中明显增强。一方面是因为 PPy/MMT 对 PP 基膜表面的覆盖作用, 使得在同一位置的吸收峰会在复合膜的红外谱图中变宽变强, 而在 PP 基膜的红外谱图中明显减弱的现象; 另一方面是因为经过退火处理, PP 的非晶部分发生了重结晶, 结晶度的增加使得非晶区的谱带消失。

3.1.2. X 射线衍射分析

采用 X 射线衍射对钙基蒙脱石和聚吡咯/蒙脱石、PP 和复合膜材料进行结构表征, 阳极靶材 Cu 靶(其中单色的 $K\alpha$ 射线的 $\lambda_{K\alpha} = 0.154178\text{ nm}$), 测试结果如图 2 和图 3 所示。

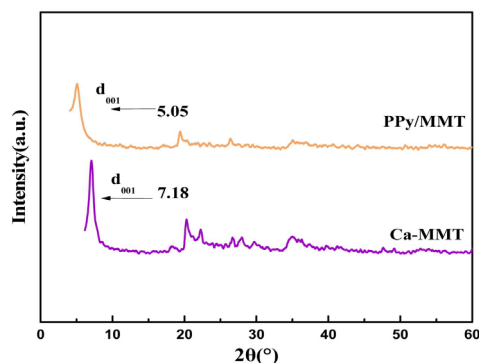


Figure 2. X-ray diffraction spectrogram of Ca-MMT and PPy/MMT
图 2. Ca-MMT 和 PPy/MMT 的 X 射线衍射谱图

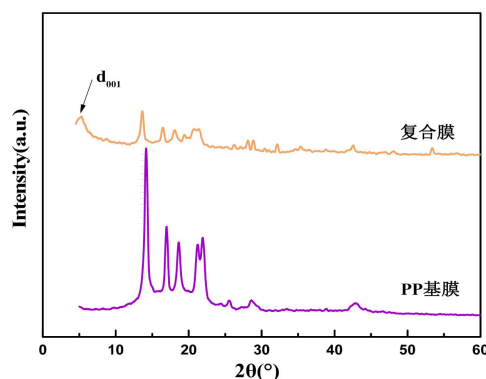


Figure 3. X-ray diffraction spectrogram of PP substrate and composite film
图 3. PP 基膜和复合膜的 X 射线衍射谱图

从图2可以看出, Ca-MMT的特征晶面 d_{001} 峰在 $2\theta = 7.18^\circ$, 而PPy/MMT的特征晶面峰 d_{001} 在 $2\theta = 5.05^\circ$, 相比于Ca-MMT, 峰的位置明显向左发生了移动。根据Bragg公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ (n 为衍射级数, $n = 1$)计算得到Ca-MMT晶面间距 $d = 1.23$ nm, PPy/MMT晶面间距为1.74 nm, 由此可以得出聚吡咯改性的蒙脱石层间距增大了0.51 nm, 表明改性后的蒙脱石层间域变大了。这是因为吡咯单体进入Ca-MMT层间后, 在引发剂 FeCl_3 的作用下发生了聚合反应, 有机大分子聚吡咯的存在撑大了蒙脱石晶面之间的距离, 起到了柱撑蒙脱石的作用, 使污染物更容易进入层间域, 同时也改善了层间对有机物亲和作用, 因此在一定程度上提高了吸附容量和吸附种类的多样化[10]。

在图3中, PP基膜和复合膜的XRD曲线均在 2θ 为 $17^\circ \sim 22^\circ$ 的范围内有五个强峰, 是典型的PP α -晶型的特征衍射峰。 $2\theta = 14.21^\circ$ 、 16.96° 、 18.72° 、 21.4° 、 22.3° 分别对应的是PP α -晶型的(110)、(040)、(130)、(111)、(131)特征晶面[11], 但复合膜相比于PP的衍射峰强度较弱, 这是由于PPy/MMT超薄表层对PP的覆盖作用。图3中仅仅复合膜在 $2\theta = 5.05^\circ$ 处出现了一个特征衍射峰, 该衍射峰是蒙脱石的 $d(001)$ 晶面的特征峰, 原因是PPy/MMT被涂覆在了PP基膜上; 该衍射峰与图2中的PPy/MMT中蒙脱石 $d(001)$ 晶面的特征峰一致, 表明该复合膜的制备工艺没有破坏蒙脱石的层间结构, 保留了蒙脱石具有吸附特性的结构构造。

3.1.3. X 射线光电子能谱 XPS

图4为复合膜材料及其表面元素的XPS谱图。图4中, (a)为聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜表面的XPS全谱图。对于复合膜而言, 碳元素(C1s)和氧元素(O1s)为膜材料表面的主要成分, 它们对应的原子百分比分别为19.87%和78.46%, 氮元素(N1s)含量较少, 体现在结合能为399.2 eV处的特征峰, 百分比含量为1.05%。通过对复合膜组分的分析可知, 碳元素普遍存在于复合膜的每个组分中, 氧元素主要来源于PPy/MMT, 而氮元素则来自聚吡咯的吡咯环, PP中并不会出现氮元素, 由此可以说明, PP基膜表面被聚吡咯/蒙脱石所覆盖, 最终得到复合膜。

为了更加深入地研究复合膜表面的官能团变化情况, 采用高分辨XPS图谱分别对碳元素、氧元素、氮元素以及硅元素的特征峰进行了相关分析。分析过程中, 主要通过高斯-洛伦兹拟合技术进行分峰拟合处理, 然后通过去卷积计算得到不同化学基团的相对含量。

图(b)、(c)、(d)和(e)分别为复合膜材料表面碳元素、氧元素、氮元素以及硅元素的高分辨XPS谱图。从(b)图关于碳元素谱的分峰结果说明, 在结合能为283.5 eV、284.8 eV和287.8 eV处出现了三个特征峰, 分别对应于复合膜表面的聚合态吡咯碳、标准杂质碳峰及少量杂质碳的峰, 从峰的面积比例可以看出, 实验中的吡咯是主要的碳源, 在发生聚合后, 复合材料中聚吡咯占较大比例。

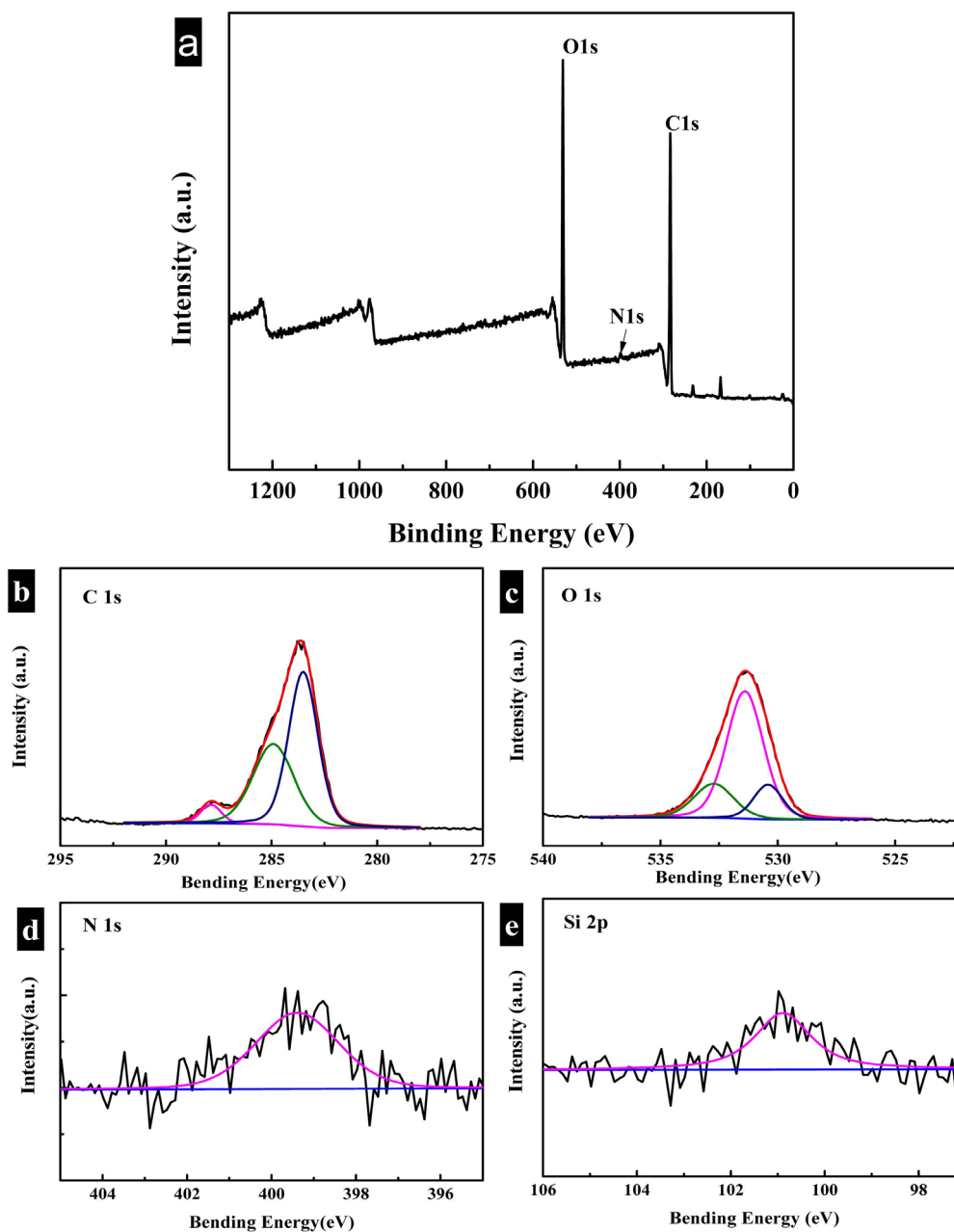


Figure 4. X-ray photoelectron spectroscopy of composite film

图 4. 复合膜的 X 射线光电子能谱图

而从(c)图中 O1s 分峰结果可以分析得出蒙脱土是氧的主要提供源, 其中两个小峰分别是空气吸附氧和水氧的特征峰, 并未发现其他的氧结构。而从(d)图关于氮元素的分峰拟合结果来看, 峰值唯一, 并未出现文献中所述的两种价态的 N 元素, 即氧化态的-N⁺-未被氧化的-N- [12], 原因是聚吡咯含量少, 检测信号不稳定等因素导致测试结果只有一种 N, 无法准确进行分峰处理。和从(e)图关硅元素的分析, 我们可以发现其峰值唯一, 说明其存在形式单一, 并未存在不同环境下的硅源。

3.1.4. 扫描电子显微镜 SEM

为了观测 PP 基膜和复合膜的表观形貌和表面粗糙度, 采用扫描电子显微镜 SEM 对复合膜材料表面

进行扫描，电镜结果如图 5 所示。

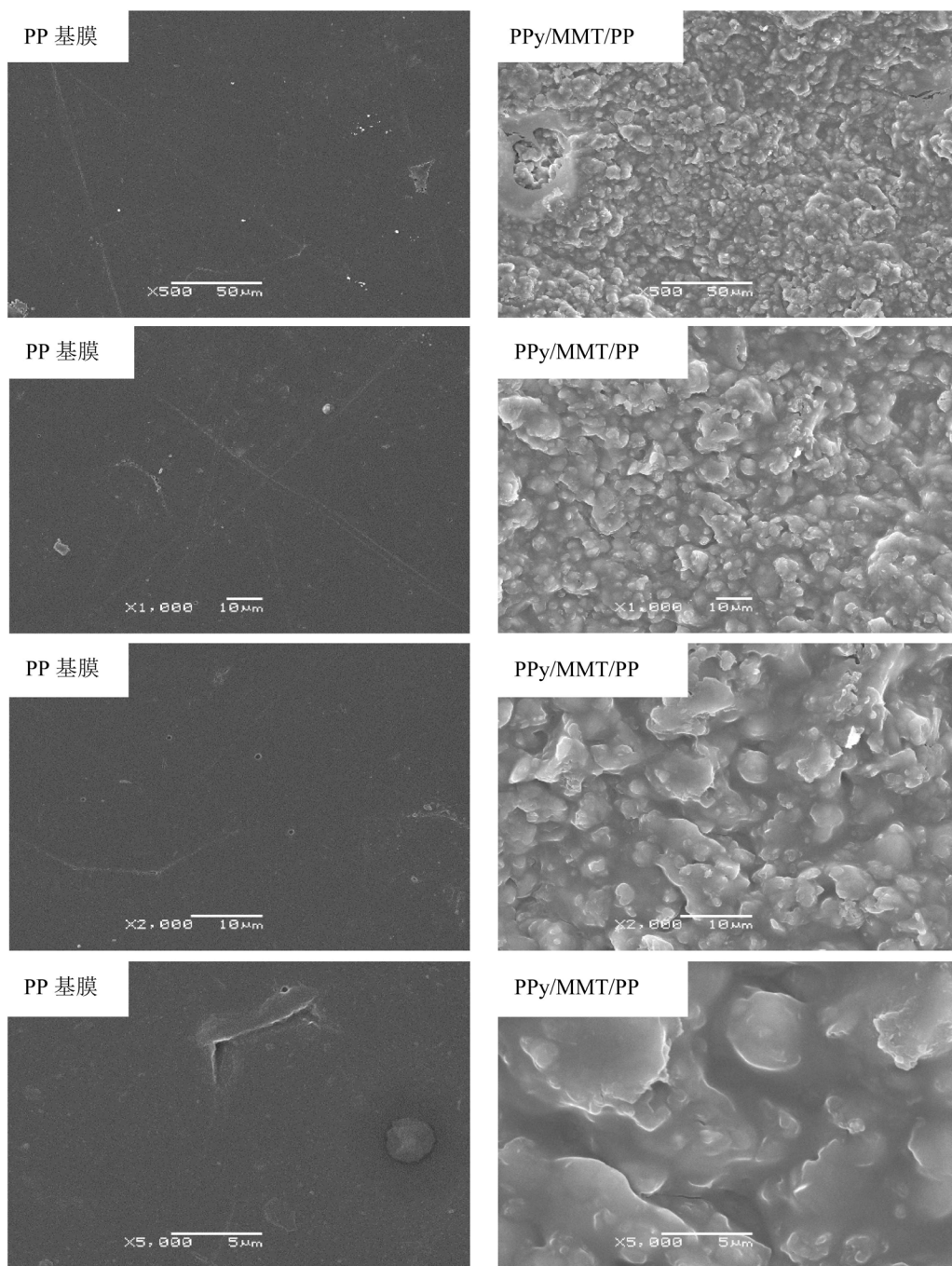


Figure 5. SEM of PP Substrate and composite film

图 5. PP 基膜和复合膜 SEM 图

从图 5 中，可以看出 PP 基膜表面非常平整光滑，说明应力分布均匀。对比 PP 基膜和复合膜的扫描电镜图可以看出，PPy/MMT 成功涂覆在 PP 基膜表面，可以看到复合膜表面 PPy/MMT 呈连续的片层状分布，表面分布均匀且凹凸不平，导致了复合膜的表面非常粗糙，这一结果与激光共聚焦所测得的伪彩色效果图一致，完全改变了 PP 基膜表面光滑而平整的形貌，因此改善了 PP 表面对水的浸润性，因为

PPy/MMT 拥有巨大的比表面积, 可以实现对污染物的吸附作用, 所以也赋予了复合膜优良的吸附能力。

3.2. 聚吡咯/蒙脱土吸附材料吸附性能表征

3.2.1. 复合膜的吸附动力学研究

将聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜作为吸附质吸附初始浓度为 50 ppm 甲基橙溶液 10 mL, 在 25℃ 分别振荡 3 min, 10 min, 30 min, 2 h, 8 h, 12 h, 24 h, 并计算出去除率。以时间为自变量, 该复合膜对甲基橙分子的去除率为因变量作图。图 6 为聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜对甲基橙溶液的吸附动力学曲线。

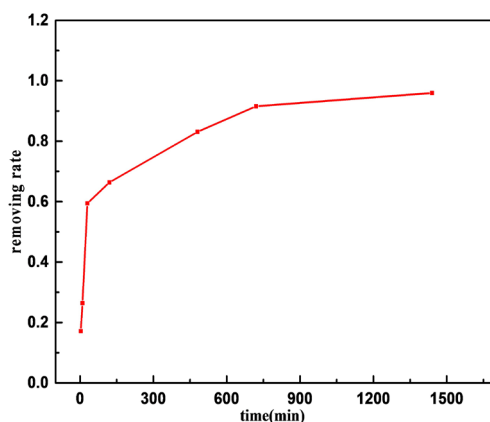


Figure 6. The adsorption kinetics curve of methyl orange solution
图 6. 甲基橙溶液的吸附动力学曲线

由图 6 可以看出, 吸附是随着振荡时间的增加逐渐增大并趋于平缓的过程, 最大去除率可达 95.98%。该吸附动力学曲线大致分为三部分: 前 30 min 内去除率从 0 变为 60%, 吸附速率增长最快; 30~720 min 去除率的增长速率明显变慢, 吸附缓慢; 720~1440 min 变化微弱, 仅增长了 1%, 达到饱和吸附。这是因为吸附行为是表面吸附和分配作用吸附的协同作用, 吸附在刚开始较短时间内主要表现为表面吸附, 即物理吸附和化学吸附, 随着反应的推进, 表面吸附作用减弱, 分配作用占主导地位并持续很长一段时间。

为了探究吸附过程中反应物浓度、反应条件等对反应速率的影响作用, 分别以准一级速率方程公式和准二级速率方程公式来表征吸附过程。计算饱和吸附量 q_e 和不同时间下的吸附量 q_t , 以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作点、 t/q_t 对 t 作点, 再对这些点进行线性回归拟合, 拟合结果如图 7 所示。

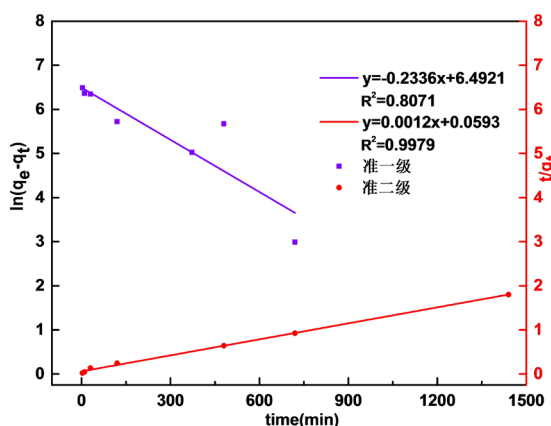


Figure 7. The fitting figure of Quasi-first and quasi-second order kinetic
图 7. 准一级和准二级动力学拟合图

由图 7 可以看出, 准一级动力学的点虽然分布在拟合回归线的两侧, 但比较杂乱, 而准二级动力学点集中分布在拟合回归线上, 且准二级动力学拟合相关系数 $R^2 = 0.9979 >$ 准一级动力学拟合相关系数 $R^2 = 0.8071$, 由此可知准二级方程对吸附动力学的拟合相关性更好, 这说明吸附速率不仅与溶液中甲基橙的浓度有关, 还与复合膜的含量有关, 且吸附过程主要受化学吸附机理控制。

3.2.2. 复合膜的吸附热力学研究

聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜在温度分别为 25℃、35℃ 的条件下, 吸附 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 35 ppm, 40 ppm, 50 ppm 甲基橙溶液 24 h, 计算出吸附量。以溶液的初始浓度作为自变量, 平衡吸附量 q_e 为因变量作图。图 8 为甲基橙溶液的吸附等温线。

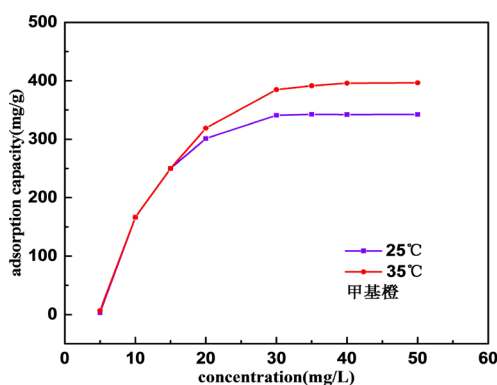


Figure 8. The adsorption isotherm of methyl orange solution

图 8. 甲基橙溶液的吸附等温线图

从图 8 可以看到, 同一温度的吸附等温线分为三段: 较低浓度时, 吸附量迅速增大; 浓度增大时, 吸附量增长较为缓慢; 30 ppm 之后, 吸附量明显趋于定值。吸附等温线随浓度变化而变化的趋势与吸附过程的传质机理有关。聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜对溶液的吸附效果会受到两个方面的约束。一是溶液中的分子向复合膜材料表面的外部传质过程, 二是溶液分子在聚吡咯/蒙脱石内部的扩散过程。对整个吸附过程而言, 溶液浓度较低时, 溶液分子在聚吡咯/蒙脱石内部扩散起主导作用故吸附速率增长迅速, 随着浓度的升高, 外部传质过程起主导作用, 所以吸附量随其初始浓度增加呈现先快后慢的趋势。

对比 25℃ 和 35℃ 的吸附等温线可知, 吸附的温度环境是影响吸附行为的一个重要因素, 温度升高有利于分子的扩散, 加速吸附进程, 所以 35℃ 的平衡吸附量大于 25℃ 的平衡吸附量。

为了考察吸附行为的可行性, 利用 Langmuir 公式和 Freundlich 公式对吸附热力学数据进行研究。计算吸附后溶液的浓度 C_e 以及吸附量 q_e , 分别以 C_e/q_e 对 C_e 、 $\log q_e$ 对 $\log C_e$ 作点, 再分别对这些点进行线性拟合, 拟合结果如图 9 和图 10 所示。对拟合方程进行回归计算, 拟合方程和对应的回归参数如表 1 和表 2 所示。

分析图 9 和图 10 以及表 1 和表 2 可知, 聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜在 25℃、35℃ 下 Langmuir 等温吸附方程线性拟合的相关系数 R^2 分别为 0.9999、0.9989, 均大于 Freundlich 等温吸附方程线性拟合的相关系数 0.4328 和 0.7790, 说明聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜对甲基橙的吸附更符合 Langmuir 单分子层吸附模型。

Langmuir 模型的吸附平衡常数 K_L 在 25℃、35℃ 下分别为 2.5、7.25, K_L 随着温度的升高而升高, K_L 越高表明体系的吸附稳定性越好, 即 35℃ 下的吸附稳定性更好。Freundlich 吸附特征系数 n 在 25℃、35℃ 下分别为 0.483、0.397, 当 $0.1 \leq n \leq 0.5$ 时表示吸附易进行, 且 n 越小就表示吸附剂与吸附质之间的相互作用也越强。

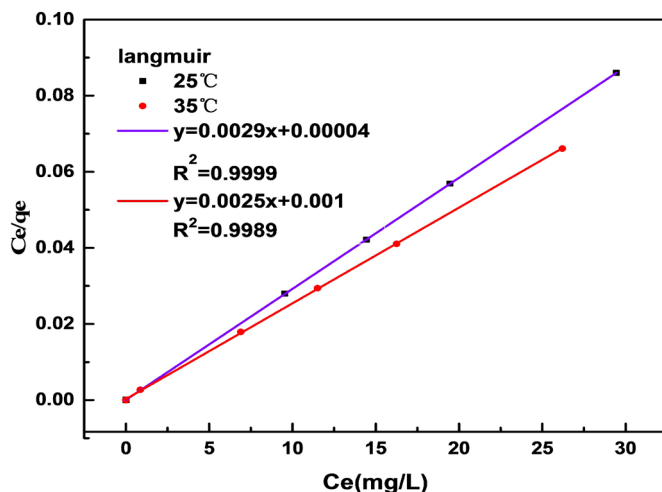


Figure 9. The linear fitting figure of Langmuir isothermal adsorption
图 9. Langmuir 等温吸附线性拟合图

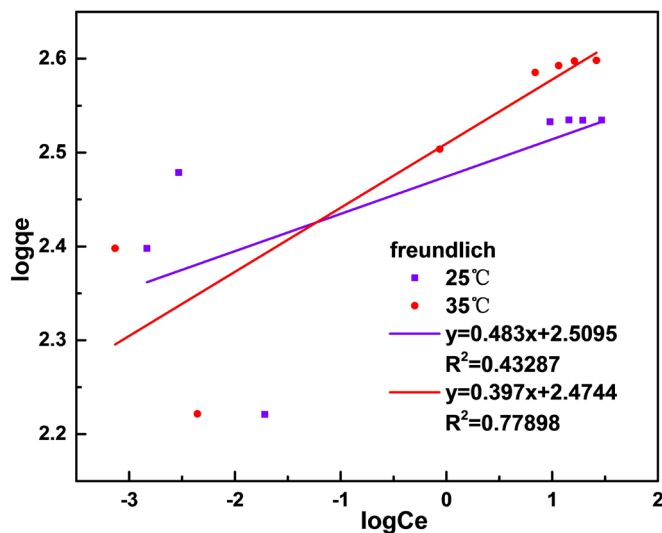


Figure 10. The linear fitting figure of Freundlich isothermal adsorption
图 10. Freundlich 等温吸附线性拟合图

Table 1. The linear fitting results of Langmuir isothermal adsorption
表 1. Langmuir 等温吸附线性拟合结果

T/度	拟合方程	q_{max} (mg/g)	K_L	R^2
25	$y = 0.0029x + 0.0004$	344.8	2.5	0.9999
35	$y = 0.0025x + 0.001$	409.0	7.25	0.9989

Table 2. The linear fitting results of Freundlich isothermal adsorption
表 2. Freundlich 等温吸附线性拟合结果

T/度	拟合方程	n	k	R^2
25	$y = 0.483x + 2.5095$	0.483	2.9813	0.43287
35	$y = 0.397x + 2.4744$	0.397	3.2381	0.77898

4. 结论

1) FTIR、XPS、XRD、对聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜的测试结果表明, 聚吡咯/蒙脱石已经成功与 PP 基膜复合, 赋予了复合膜优异的吸附能力; SEM、润湿角测试结果表明, 聚吡咯/蒙脱石覆盖了 PP 基膜表面, 改变了 PP 基膜的亲水性, 致使复合膜表面凹凸不平, 粗糙的表面和聚吡咯/蒙脱石功能表层的存在改善了其对水的浸润性, 从而提高吸附性能。

2) 采用熔融模压法制备的 PP 基膜表面平整, 结晶度高, 透明度好; 结合表面涂覆和熔融模压法, 在 $T = 180^{\circ}\text{C}$ 、 $P = 1\text{ kPa}$ 、加压时间 5 s、退火温度 120°C 的工艺条件下, 制备的聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜对甲基橙的去除率良好。

3) 聚吡咯/蒙脱石/聚丙烯复合膜对甲基橙的动力学吸附过程以准二级为主; 热力学吸附过程符合 Langmuir 单分子层吸附假设, 且温度有利于吸附过程的正向进行; 对甲基橙达到 95.98%, 可有效去除水中有机污染物。

参考文献

- [1] Liu, X.H., Duan, J., Yang, J.H., *et al.* (2015) Hydrophilicity, Morphology and Excellent Adsorption Ability of Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes Induced by Graphene Oxide and Polyvinylpyrrolidone. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, **486**, 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.036>
- [2] Baheri, B., Ghahremani, R., Peydayesh, M., *et al.* (2016) Dye Removal Using 4A-Zeolite/Polyvinyl Alcohol Mixed Matrix Membrane Adsorbents: Preparation, Characterization, Adsorption, Kinetics, and Thermodynamics. *Research on Chemical Intermediates*, **42**, 5309-5328. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2362-1>
- [3] 吴同飞. 聚合物/钠基蒙脱土复合材料的制备及性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2009.
- [4] Goodarzi, V., Jafari, S.H., Khonakdar, H.A., *et al.* (2013) Assessment of Role of Morphology in Gas Permselectivity of Membranes Based on Polypropylene/Ethylene Vinyl Acetate/Clay Nanocomposite. *Journal of Membrane Science*, **445**, 76-87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.073>
- [5] Villaluenga, J.P.G., Khayet, M., López-Manchado, M.A., *et al.* (2007) Gas Transport Properties of Polypropylene/Clay Composite Membranes. *European Polymer Journal*, **43**, 1132-1143. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.018>
- [6] Elyashevich, G.K., Kuryndin, I.S., Lavrentyev, V.K., *et al.* (2012) Porous Structure, Permeability, and Mechanical Properties of Polyolefin Microporous Films. *Physics of the Solid State*, **54**, 1907-1916. <https://doi.org/10.1134/S1063783412090090>
- [7] Yu, S., Zheng, Y., Zhou, Q., *et al.* (2012) Facile Modification of Polypropylene Hollow Fiber Microfiltration Membranes for Nanofiltration. *Desalination*, **298**, 49-58. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.04.027>
- [8] Cai, Q., Xu, R., Chen, X., *et al.* (2016) Structure and Properties of Melt-Stretching Polypropylene/Silicon Dioxide Compound Microporous Membrane. *Polymer Composites*, **37**, 2684-2691. <https://doi.org/10.1002/pc.23462>
- [9] 杨睿. 聚合物近代仪器分析[M]. 第 3 版. 北京: 清华大学出版社, 2010.
- [10] 代亚平. 有机改性蒙脱石对 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附特性研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [11] 邱少龙, 霍志宏, 曹堃, 等. 丙烯超临界聚合中原生晶特征[J]. 化工学报, 2013, 64(2): 730-734.
- [12] 高敬伟. 多形态聚吡咯的制备与吸波性能研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 东华大学, 2010.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org