

氧化石墨烯/聚偏氟乙烯共混复合膜研究进展

刘 艺 周 玮 缪佳辉 刘文静 孟 娜*

(徐州工程学院环境工程学院,徐州 221000)

摘 要 氧化石墨烯(GO)作为一种新兴的碳纳米材料,具有较大的比表面积和表面丰富的官能团,其潜在的应用前景广阔。近年来聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜在去除天然有机物方面表现出色,为弥补 PVDF 膜亲水性差的缺陷,常引入 GO 提高 PVDF 膜的亲水性能,GO 作为阳离子吸附剂的优势突显。从 GO 与有机高分子聚合物共混 PVDF、GO 与无机纳米材料共混改性 PVDF 以及 GO 与碳纳米管共混改性 PVDF 这 3 个方面介绍了 GO/PVDF 共混复合膜的研究进展。

关键词 聚偏氟乙烯,氧化石墨烯,物理共混,性能

Research progress of GO/PVDF blend composite membrane

Liu Yi Zhou Wei Miu Jiahui Liu Wenjing Meng Na

(School of Environmental Engineering,Xuzhou Institute of Technology,Xuzhou 221000)

Abstract As a new carbon nanomaterial, graphene oxide has a high specific surface area and rich functional groups on the surface. It has potential application scenes in all industries. In recent years, PVDF ultrafiltration membrane has made a qualitative breakthrough in the removal of natural organic matter. In order to make up the characteristics of poor hydrophilicity of PVDF, it has become a common way to introduce GO to improve the hydrophilic property of the membrane. The advantage of GO as a cationic adsorbent was revealed. The modification of GO by physical method was introduced from the blending of GO and organic polymer, PVDF, GO and inorganic nanomaterial blend modified PVDF and GO and carbon nanotube blending modified PVDF three aspects. By testing the hydrophilicity, water flux, and pollution resistance of the membrane, determined whether the three kinds of polymer materials were complex or not. The improvement of membrane quality provided a theoretical basis for the application of graphene oxide composite membrane in the field of water treatment. The method of physical modification was mild and efficient, which had greater opportunities and challenges in improving composite membranes.

Key words PVDF, graphene oxide, physical blending, property

地球上水资源虽然丰富,但可供人类直接使用的淡水资源只占总水量的 2.7%。近年来,水污染问题日益严重,使得膜处理方法受到广泛关注。与传统方法相比,膜分离技术具有分离纯度更高、耗能较低、污染小、操作方便的特点^[1]。聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜因耐热、耐辐射、耐化学腐蚀性能优异且机械性能高,对环境污染小而被广泛应用于工业、制药、食品加工及污水处理等领域。

PVDF 聚合物因优异的热稳定性被广泛应用于微滤膜和超滤膜,但 PVDF 亲水性很差,在实际应用中膜容易受到污染,因此严重影响超滤膜的抗污性能^[2]。氧化石墨烯(GO)作为一种新兴的碳纳米

材料,具有较大的比表面积和表面丰富的官能团,可以弥补 PVDF 亲水性差的缺陷^[3]。特殊的分子结构使 GO 具有良好的化学稳定性和机械强度,在膜分离方面表现出优异的分离性能^[4],并且 GO 可以与高分子聚合物共混形成新型材料,从而充分发挥 GO 高运输率的优点和高选择性的特性。

1 GO 的结构及性能

GO 是石墨烯的氧化物,随着含氧官能团的增多其性质比石墨烯更活泼。单层 GO 的厚度极小,其结构为单层碳原子构成的二维空间,无限延伸的基面上连接着大量的含氧基团,这种独特的二维结

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK20170249);江苏省高等学校自然科学研究面上项目(17KJB610012);徐州工程学院科研项目(XKY2016121)

作者简介:刘艺(1997-),女,本科生,研究方向为水污染处理。

联系人:孟娜(1987-),女,博士,讲师,从事环境工程及膜处理水污染教学科研工作。

构有利于层层重叠的 GO 片层间形成孔道。同时,因 GO 表面含有大量的含氧官能团,使得碳层带负电荷,从而吸引了大批带正电的阳离子,因而增大了碳层间的距离,为 GO 与聚合物、纳米材料共混形成新的纳米材料奠定了基础。

GO 具有多种独特的性质,如热不稳定性、导电性能差、氧化还原性等。GO 作为一种热不稳定化合物,其含氧基团即使在室温下也会缓慢地自动脱氧,适当地加热有助于提高脱氧速度,脱氧后的 GO 外观颜色由深棕色变成黑色。GO 表面含有大量功能性基团,这些基团破坏了层面内的 π 键,大幅度降低了传导电子的能力^[5]。GO 既能与氧化剂发生氧化反应,又能与还原剂发生还原反应。当 GO 发生氧化反应时,其六方型骨架上的碳可以被氧化成羧酸,形成苯六酸。

2 GO 的传质机理

目前有关 GO 分离原理的研究报道很多。大多数人认为,GO 能筛除尺寸大于其层间纳米毛细管临界尺寸的溶质分子和离子^[4]。2012 年 Nair 等^[6]对传质机理进行了研究,将 GO 膜覆盖在铜片上进行气体渗透实验,发现氢气、氦气、氙气等均不能透过 GO 膜。课题组利用重量法对有机溶剂蒸汽进行了渗透实验,结果表明有机溶剂蒸汽基本无法渗透 GO 膜^[7],但是水蒸汽几乎完全渗透。该结果使课题组成员对分子筛分机理产生了疑问。他们又通过分子模拟的方法进行研究,认为 GO 薄片之间的间距由于水的存在而大幅度增加,GO 纳米孔道中的纯石墨烯区域对水的流动阻力非常小,所以水蒸汽基本能渗透 GO 膜。

2013 年 Kim 等^[8]利用层叠的 GO 膜对气体进行加压分离实验。结果表明:气体渗透量与压力有关,只要有足够的压力,就能使小分子渗透 GO 膜;GO 膜的传质是 GO 不规则的层层堆积形成间隙以及自身薄片上的孔洞导致的。

液态水的渗透原理比气体复杂得多,Sun 等^[9]采用元素追踪的方法分析水透过 GO 膜的机理。在原液中加入一些 $MgCl_2$,结果发现离子的传质性能受 GO 膜表面纳米毛细管的影响。

3 GO 基 PVDF 膜物理改性方法

3.1 GO 与有机高分子聚合物共混

根据 GO 膜的分子筛分机理,通过调节 GO 薄片间的孔隙,可以更精确地分离目标产物^[4],因此可

以通过添加制孔剂来改变 GO 薄片间的间距。常用的制孔剂有聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯腈(PAN)等,常用的有机高分子聚合物有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[10]、聚乙烯醇(PVA)等。Chang 等^[11]以 PVP 为制孔剂与 GO 共混,采用浸没沉淀相转化法制备出 GO/PVP/PVDF 复合超滤膜,并对 GO/PVP/PVDF 复合超滤膜的孔隙率、孔径、渗透性能进行研究,确定了 GO 的最佳添加量。结果表明:随着 GO 添加量的增加,复合超滤膜孔隙率先增加后减小,GO 添加量不同的复合超滤膜其孔隙率均大于纯 PVDF 超滤膜的孔隙率;复合超滤膜孔径随着 GO 添加量的增加先增大后缩小,GO 添加量的持续增加使膜间的传质阻力增大,复合超滤膜的孔径随之缩小。上述结果表明 GO 与 PVP 的协同作用,使复合超滤膜的表面电荷量得到不同程度的提高,静电排斥作用增强,从而提高了复合超滤膜的抗污性能,膜表面亲水性以及综合性能也有所提高。Zinadini 等^[12]将聚醚砜(PES)与 GO 共混制备 GO/PES/PVDF 复合膜。研究表明,GO 质量分数为 0.5% 时,复合膜的孔隙率、孔径、纯水通量达到最大值,复合膜的抗污染性能及重复利用性能显著提高。马志刚^[3]采用 PEG 改性 GO 复合材料,通过浸没沉淀法制备了 GO/PEG/PVDF 复合膜,并对其渗透性能、分离性能、亲水性、抗污染性能等进行研究。结果表明,PEG 与 GO 共混制备的复合膜比纯 GO 膜有更好的亲水性能,复合膜的孔道及膜通量明显增大和提高,抗生物污染能力得到有效增强。此外,添加 PMMA、PVA 制备的 PMMA/PVDF、PVA/PVDF 复合膜也表现出优异的性能:当 PMMA 质量分数为 1% 时,PMMA/PVDF 复合膜纯水通量提高了 14 倍^[10];PVA 添加量越多,PVA/PVDF 复合膜的亲水性越好^[13]。

GO 与有机高分子聚合物共混,增大了 GO 薄片孔隙的间距,形成了更大的孔道,因此所制复合膜的性能大幅度提高。

3.2 GO 与无机纳米粒子共混

3.2.1 GO 与非金属氧化物纳米粒子共混

SiO_2 是使用较多的非金属氧化物,纳米 SiO_2 具有庞大的比表面积、超强的吸附能力以及多介孔结构等优异特性,利用 SiO_2 可开发持久、高效、耐高温的抗菌材料。近年来纳米 SiO_2 也被用于膜材料中。姜家良^[14]采用正硅酸乙酯(TEOS)原位水解法合成了 GO/ SiO_2 复合纳米粒子,以 GO/ SiO_2 复合纳米粒子为添加剂制备出 GO/ SiO_2 /PVDF 复合

膜。结果表明,GO/SiO₂/PVDF 复合膜结合了 GO 与纳米 SiO₂ 的优点,亲水性得到进一步加强,纳米 SiO₂ 粒子均匀分散在 GO 薄片两侧,在 PVDF 膜基质中分布得较为均匀。膜表面粗糙度与抗污染性能有直接的关系,复合膜表面粗糙度相对较低,因此抗蛋白污染性能较强。随着纳米 SiO₂ 粒子用量的不断增加,复合膜结构随之遭到破坏,复合膜因片层宽度较窄,因此明显降低了膜结构的破坏程度。

3.2.2 GO 与金属氧化物纳米粒子共混

TiO₂、Al₂O₃、Cu₂O、ZnO 等金属氧化物可与 GO 共混作为添加剂。TiO₂ 具有光催化性能,在紫外线辐射下可以催化分解有机污染物。江鹏^[15]采用“抽滤吸附+界面聚合”联合工艺,以 GO 和纳米 TiO₂ 为添加剂制备出 GO/TiO₂/PVDF 复合膜,通过正交试验和连续性实验研究了复合膜的性能。结果表明,引入 GO 和纳米 TiO₂ 后,GO/TiO₂/PVDF 复合膜的亲水性和抗污染性得到明显提高。扫描电子显微镜分析证明,改性只发生在 PVDF 膜表面,GO 和纳米 TiO₂ 没有改变 PVDF 膜的内部结构,体现出物理改性性质温和的优点。

Kumar 等^[16]采用原位水解法,在 pH=12、反应温度 60℃、反应时间 12h 条件下,将纳米 TiO₂ 沉淀在 GO 表面合成了 GO/TiO₂ 复合纳米粒子,以复合纳米粒子为添加剂制备出 GO/TiO₂/PVDF 复合膜。结果表明:随着 GO/TiO₂ 复合纳米粒子用量的增加,复合膜不可逆污染得到缓解;纳米 TiO₂ 在 GO 表层均匀分布,阻止了 GO 层的重叠。

ZnO 是具有光催化性能的半导体材料,ZnO 可以太阳光为光源降解有机污染物,广泛应用于光催化领域^[17]。张平^[18]采用浸没沉淀相转化法制备了 GO/ZnO/PVDF 杂化膜。结果表明,随着 ZnO 和 GO 用量的增加,杂化膜纯水通量先变大后变小。原因是具有亲水性能的 ZnO 和 GO 加快了铸膜液在成膜过程中溶剂与非溶剂的交换速率,所以膜通量变大。膜通量变小的原因是,随着 ZnO 用量的增加,铸膜液的黏度会减缓溶剂与非溶剂的交换速率,导致膜通量变小。杂化膜的截留率以及对亚甲基蓝(MB)的吸附率均先增大后减少,原因是随着 ZnO 用量的不断增加,过量的 ZnO 发生了团聚造成截留率下降。当 ZnO 与 GO 质量比为 3 时,杂化膜对 MB 的去除率最大。闫勇等^[19]采用相转化法,以 TiO₂/γ-Al₂O₃ 为添加剂,制备出 TiO₂/γ-Al₂O₃/PVDF 杂化膜。结果表明,当 TiO₂ 与 γ-Al₂O₃ 质量比为 1:2 时,杂化膜孔隙率最高,其纯水通量及水

接触角均达到理想值。

3.3 GO 与碳纳米管共混

碳纳米管(CNTs)是一种高强度的功能纤维材料,其结构为单层或者多层石墨烯片卷曲而成的无缝中空结构。CNTs 中碳原子以 sp² 杂化为主,同时这种六角型网格结构存在一定程度的弯曲^[20]。CNTs 外表面的大 π 键是其与一些具有共轭性能的大分子以非共价键复合的化学基础。导电性能、机械性能以及光学性能优异的 CNTs 能够弥补超滤膜亲水性差的缺陷。研究表明,CNTs 作填充剂制备的有机复合膜具有较高的水通量及抑菌性能,可以缓解水导致的膜污染。

刘少龙^[20]用 CNTs 作填充剂与 GO 共混,制备了 GO/CNTs/PVDF 复合膜。结果表明,CNTs 在很大程度上改善了复合膜的力学性能,提高了复合膜的弹性模量和拉伸强度。王辉等^[21]以酸化 CNTs 为填充剂,制备了酸化 CNTs/PVDF 复合膜。研究表明,随着 CNTs 用量的增加,复合膜的水通量、孔隙率以及水接触角、机械性能得到有效提高。多壁碳纳米管(MWCNTs)具有优异的力学、电学、热力学性能,但由于其表面能巨大,在水中和一些有机溶剂中分散性差,所以需要对其进行羟基化、羧基化来提高分散性。董林^[22]将羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)作为添加剂,制备了 MWCNTs-COOH/PVDF 复合膜。结果表明:随着 MWCNTs-COOH 用量的增加,复合膜纯水通量先增大后减少,在 MWCNTs-COOH 质量分数为 0.03% 时纯水通量达到最大;MWCNTs-COOH 质量分数为 0.02% 时,复合膜对牛血清蛋白的截留率达到最大。此外,随着 MWCNTs-COOH 用量的增加,复合膜的抗污染性、亲水性都得到大幅度提高。

4 结语

GO 因独特的二维空间结构、价格低廉、制作简单等优点受到关注。在 PVDF 中引入 GO,一方面克服了 PVDF 亲水性差的缺点,另一方面能够改善原膜机械强度、抗污染性能、水通量以及热稳定性。但是 GO 在水中易溶胀,所以将 GO 与有机高分子聚合物、纳米粒子、CNTs 等共混以稳定其在水中的形态。有机高分子聚合物能够改变 GO 薄片间的间距,大幅度提高共混复合膜的通量;金属纳米粒子具有光催化性能和抗菌性能,GO 与金属纳米粒子共混制备的复合膜其抗污染性能得到提高,不可逆污染得到缓解;GO 与高强度纤维材料 CNTs 共混降

低了共混复合膜结构的破坏程度,提高了共混复合膜的力学性能。GO 的制备与改性在未来仍有很大的发展空间,为拓宽 GO/PVDF 共混复合膜的应用领域奠定了基础。

参考文献

- [1] 任建新.膜分离技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 郎华伟,张树德.PVDF 膜污染与清洗技术的发展[J].河北理工大学学报:自然科学版,2010,32(4):143-146.
- [3] 马志刚.GO-PEG 共混改性 PVDF 超滤膜制备及抗污染性能研究[D].天津:天津工业大学,2017.
- [4] 李方,梦蝶.氧化石墨烯:膜科学的机遇与挑战[J].膜科学与技术,2015,35(5):106-122.
- [5] 王纪学,王科志,杨洪强,等.氧化石墨烯薄膜的光电化学性质[J].化学学报,2011,69(21):539-542.
- [6] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphenebased membranes[J]. Science, 2012, 335(6067):442-444.
- [7] Zhao J, Wang Z, White J C, et al. Graphene in the aquatic environment: adsorption, dispersion, toxicity and transformation [J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(17):9995-10009.
- [8] Kim H W, Yoon H W, Yoon S M, et al. Selective gas transport through few-layered graphene oxide membranes[J]. Science, 2013, 342(6154):91-95.
- [9] Sun P, Liu H, Wang K, et al. Ultrafast liquid water transport through graphene-based nanochannels measured by isotope labelling[J]. Chem Commun, 2015, 51(15):3251-3254.
- [10] Nunes S P, Peinemann K V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends [J]. Journal of Membrane Science, 1992, 73(1):25-35.
- [11] Chang X, Wang Z, Quan S, et al. Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) on poly (vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane performance[J]. Applied Surface Science, 2014, 316(1):537-548.
- [12] Zinadini S, Zinatizadeh A A, Rahimi M, et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates [J]. J Membr Sci, 2014, 453(3):292-301.
- [13] Li N, Xiao C F, An S L, et al. Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes [J]. Desalination, 2010, 250(2):530-537.
- [14] 姜家良. SiO₂-GO 复合纳米颗粒改性 PVDF 超滤膜的制备与性能研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2017.
- [15] 江鹏. GO-TiO₂ 改性 PVDF 超滤膜的制备及其截留性能研究 [D]. 广州:广东工业大学, 2017.
- [16] Kumar M, Gholamvand Z, Morrissey A, et al. Preparation and characterization of low fouling novel hybrid ultrafiltration membranes based on the blends of Go-TiO₂ nanocomposite and polysulfone for humic acid removal [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 506:38-49.
- [17] 邹文斌. 几种无机纳米粒子/(氧化)石墨烯复合材料的制备及性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2011.
- [18] 张平. PVDF/ZNO/GO 杂化膜的制备及其对亚甲基蓝去除性能研究[D]. 天津:天津工业大学, 2017.
- [19] 闫勇, 赵长伟, 曾楚怡, 等. γ -Al₂O₃/TiO₂ 混合纳米粒子改性 PVDF 超滤膜 [J]. 化工进展, 2011, 30(12):2665-2670.
- [20] 刘少龙. 氧化石墨烯及碳纳米管改性聚偏氟乙烯复合材料的制备及表征 [D]. 西安:西安理工大学, 2015.
- [21] 王辉, 苗超林, 陈改荣. 碳纳米管对聚偏氟乙烯膜的共混改性研究 [J]. 化学研究与应用, 2016, 28(2):239-242.
- [22] 董林. 碳纳米材料/聚偏氟乙烯共混中空纤维超滤膜的制备及性能研究 [D]. 天津:天津工业大学, 2017.

收稿日期:2018-05-30

修稿日期:2019-07-11

(上接第 8 页)

- [18] 胡显奇.玄武岩纤维防火保温板外墙外保温系统研究[J].墙材革新与建筑节能,2014(8):58-61.
- [19] 陆中宇.玄武岩纤维增强树脂基复合材料的高温性能研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.
- [20] 刘玉美.连续玄武岩纤维增强环氧树脂基复合材料抗冲击性能研究[J].化工新材料,2009,37(4):76-77.
- [21] Liu B C, Liu Y, Tang B, et al. Study on the influences of basalt fiber on the performance of automobile brake materials [J]. Materials Review, 2016, 30(24):72-76.
- [22] 黄四平,于占江,王晓芳,等.玄武岩纤维与玻璃纤维对汽车摩擦材料性能影响[J].合成材料老化与应用,2017,46(3):35-39.
- [23] Hassani N M, Fereidoon A, Ghorbanzadeh A M. Experimental study on the mechanical and thermal properties of basalt fiber and nanoclay reinforced polymer concrete [J]. Composite Structures, 2018, 191:231-238.
- [24] High C, Seliem H M, Rizkalla S H, et al. Use of basalt fibers for concrete structures [J]. Construction and Building Materials, 2015, 96:37-46.
- [25] Kizilkanat A B, Kabay N, Akyuncu V, et al. Mechanical properties and fracture behavior of basalt and glass fiber reinforced concrete: an experimental study [J]. Construction and Building Materials, 2015, 100:218-224.
- [26] 薛启超,张井财,何建,等.玄武岩纤维混凝土断裂性能实验研究[J].哈尔滨工程大学学报,2016,37(8):1027-1033.

收稿日期:2018-06-11