

聚丙烯酸/多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯共混膜的制备与表征

房 平 李向泽仁*

(西安工程大学城市规划与市政工程学院,西安 710048)

摘 要 为了提高膜的亲水性和分离性能,以聚偏氟乙烯(PVDF)为聚合物,多壁碳纳米管(MWCNTS)和聚丙烯酸(PAA)为添加剂;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为致孔剂;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂,通过共混和相转换法(NIPS)制备了 PAA/MWCNTS/PVDF 膜(PMPM)。使用傅里叶红外光谱和扫描电镜表征膜的形貌特征,通过水通量、截留率等测试考察了膜的亲水性和分离性能。结果表明:MWCNTS 和 PAA 的协同作用确实有利于膜的亲水性和分离性能改善,并且当 MWCNTS 含量为 0.5%,PAA 含量为 0.6%时,膜的综合性能达到最优,与纯膜相比,纯水通量和截留率分别提升了 89.04%和 13.5%。

关键词 聚偏氟乙烯,多壁碳纳米管,聚丙烯酸,亲水性,水通量

Preparation and characterization of PAA/MWCNTS/PVDF blend membrane

Fang Ping Li Xiangzeren

(School of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract In order to improve the hydrophilicity and separation performance of the membrane, polyvinylidene fluoride (PVDF) was used as the polymer, and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTS) and polyacrylic acid (PAA) were used as additives. Polyethylene pyrrolidone (PVP) was the pore-forming agent, PAA/MWCNTS/PVDF membrane (PMPM) was prepared by NIPS with *N,N*-dimethylacetamide (DMAC) as solvent. Indeed, the synergistic effect of MWCNTS and PAA was conducive to the improvement of hydrophilicity and performance of the membrane. Moreover, when the content of MWCNTS was 0.5% and the content of PAA was 0.6%, the comprehensive performance of the membrane reached the optimal level. Compared with the pure membrane, the pure water flux and retention rate are improved by 89.04% and 13.5% respectively.

Key words PVDF, MWCNTS, polyacrylic acid, hydrophilicity, pure water flux

近年来,由于膜分离技术在废水处理过程中有出水水质高、易操作、能耗低、无二次污染等优点成为污水处理领域的重点关注对象并得到了广泛应用^[1-4]。在膜分离过程中,膜的表面形态不仅会影响分离效率也会影响分离通量。聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半结晶聚合物,具有优异的高度生物相容性、耐酸碱性和耐候性以及优异的刚性、抗蠕变、耐磨等力学性能^[5-8]。但是在膜分离过程中不可避免地会发生膜污染,而膜污染会影响膜的稳定运行以及通透性的下降。为了缓解膜污染,减少膜污染出现的一系列问题,需要对膜进行一定的改性以提高膜的使用效率。

伴随这几年膜的制备与发展,纳米技术与膜分离技术的结合已经被认为是一种可行的、有效提高膜性能的方法^[9-10]。特别是碳纳米材料^[11-14],碳纳米管(MWCNTS)作为一种一维碳纳米材料,具有高的机械强度、优良的化学稳定性,还具有良好的催化、吸附和电化学性能^[15-19],成为聚合物膜材料理想的纳米填料。聚丙烯酸(PAA)则含有丰富的亲水性基团羧基—COOH,聚丙烯酸包裹在碳纳米管的表面上时,可以使碳纳米管均匀地分散在溶液中,减少碳纳米管自身的团聚现象^[20]。

本研究将 MWCNTS 作为纳米填料,PAA 与铸膜液共混,借助相转化法制备 PAA/MWCNTS-

作者简介:房平(1975-),男,博士,副教授,主要研究方向为水处理膜材料与技术。

联系人:李向泽仁(1994-),男,硕士,主要研究方向为水处理膜材料与技术。

PVDF 膜(PMPM),探究 MWCNTS 和 PAA 在协同作用下对膜性能的改善。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

多壁碳纳米管(MWCNTS,纯度 $\geq 95\%$),中国科学院成都有机化学有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF),上海三爱富新材料股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP,分析纯),天津化学试剂有限公司;聚丙烯酸(PAA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;浓硫酸、浓硝酸,均为分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;牛血清蛋白(BSA,生化试剂),北京奥博星生物有限责任公司。

高压平板膜小试机(FiowMem0021-HP 型),厦门福美科技有限公司;场发射扫描电镜(SEM,S-470 型),日本日立公司;紫外分光光度计(UV757CRT 型),上海精密科学仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限公司;红外光谱仪(FT-IR, NICOLET IS10 型),Thermo Fisher 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 MWCNTS 的修饰处理

将一定量 MWCNTS 放入 500mL 烧杯中,用浓硫酸和浓硝酸(体积比 2:1)的混酸在一定温度下超声 8h。在静置 12h 后,用大量去离子水稀释至中性,在一定温度下干燥,产物待用。

1.2.2 共混膜的制备

先将 MWCNTS、PAA 和 DMAC 混合液超声 4h,加入适量 PVDF 和 5% PVP 在 60℃下搅拌 8h,静置 12h 脱泡得到铸膜液。在常温下将铸膜液取出,并用刮刀均匀地涂覆在无纺布上,在空气中放置 30s,将玻璃板放到 30℃下的凝胶浴中进行相转换并放置一段时间。最终形成 PAA/MWCNTS/PVDF(PMPM),将其裁剪好并浸泡在去离子水中,每 8h 换一次水,时长持续 7d。

1.3 膜性能测定

先将实验制得的膜在进水压力为 0.2MPa 的情况下预压 30min。膜的纯水通量 $[J_w, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 按式(1)计算。

$$J_w = V/At \quad (1)$$

式中, V 为透过液的体积,L; A 为膜的有效面积, m^2 ; t 为收集 V 所用的时间,h。

配制 BSA 溶液,在 0.2MPa,常温条件下过滤

30min,组成牛血清蛋白的氨基酸在 280nm 下的波长内有明显的光吸收能力,测试在波长为 595nm 下滤后液与原液测试的吸光度。取原液和透过液各 1mL,以空白试剂为对照,分别测其吸光度,重复 3 次,根据式(2)计算截留率。

$$R = (1 - CP/C_f) \times 100\% \quad (2)$$

式中, R 为蛋白质截留率,%; CP 为蛋白质透过液浓度,mg/mL; C_f 为蛋白质原液浓度,mg/mL。

1.4 膜的结构表征

采用 FT-IR 分析膜样品的官能团;采用 SEM 观察膜表面和侧面的形态和结构,膜样品经过液氮脆断后喷金,然后在 20.0kV 加速电压下扫描成像摄影。

2 结果与讨论

2.1 膜的分离性能测试

将不同质量分数的 MWCNTS 添加到 PVDF 铸膜液中,称为 PMM,其纯水通量和 BSA 截留率的变化趋势见图 1。由图可知,随着 MWCNTS 含量的增加,与纯 PVDF 膜相比,PMM 对 BSA 截留率相对平衡,水通量则出现先增加后下降的趋势,当 MWCNTS 含量为 0.5% 时,PMM 的水通量达到 $593.1 \text{ L}/\text{m}^2/\text{h}$,比纯 PVDF 膜 $[378.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 提高了 56.5%。其原因可能归结于:(1)随着羧基化 MWCNTS 的添加,加入了亲水性含氧基团,根据相似相溶原理,因为水是极性分子,所以亲水基团是极性的。水分子之间有较强的氢键作用,从而水分子会提供氢原子而且其中的氧原子有孤对电子,能接受其他分子提供的氢原子。如羟基和羧酸基团,能生成氢键提供氢或者接受氢的溶质分子,均具有亲水性,从而导致水通量增加^[21]。(2)在浸没相转化过程中,羧基化 MWCNTS 两端开口,吸附性及亲水性在动力上容易分相,MWCNTS 在分相过程中在膜表面形成规则竖立排布,加快了水分子在膜内

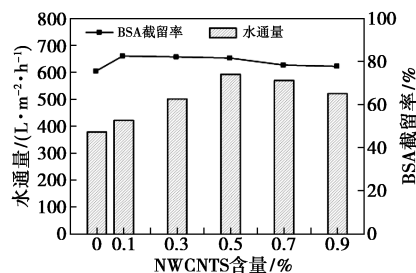


图 1 MWCNTS 含量对 PMM 纯水通量和 BSA 截留率的影响

的传递速度。然而当添加量大于 0.5% 时,水通量开始下降,降低了 PMM 的机械强度,这是因为微观的本体空间位阻,电荷相互作用和黏滞性等因素所致^[22]。所以纳米材料改性 PVDF 膜,在本实验条件下认定 NWCNTS 的最佳添加量为 0.5%。

为了强化 PMM 的纯水通量、BSA 截留率和抗污染性能,在铸膜液里添加一定量的 PAA,得到 PMPM 来提高膜的亲水性。PAA 是小分子聚合物,MWCNTS 表面可以包裹一层 PAA 聚合物,膜外侧的 PAA 亲水端基羧基会产生部分电离,不仅可以有效的改善 MWCNTS 的亲水性还能减少 MWCNTS 自身的团聚现象。经过考察,PMPM 的纯水通量和 BSA 截留率得到了进一步的加强,结果见图 2。由图可知,在 PAA 含量为 0.6% 时可以看出其综合性能为最佳,水通量达到 $716.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,BSA 截留率为 85.7%,比 PMM 水通量 $593.19 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率 81.6% 分别提高了 20.8% 和 5%,与纯膜相比更是分别提高了 89.04% 和 13.5%。证明加入 PAA 能有效提高膜的性能。当 PAA 含量大于 0.6% 时,可以明显观察到膜的厚度变厚,可能是 PAA 已包裹了整个膜表面,但是它具有一定的黏稠性,使其膜厚度变厚,并在一定程度上限制了水的流通性,导致水通量有下降的趋势。

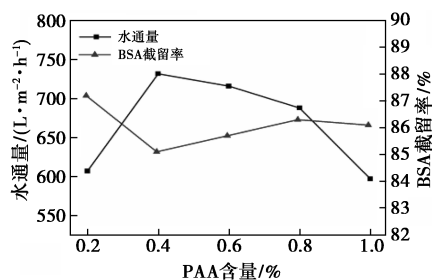


图 2 PAA 含量对 PMPM 纯水通量和 BSA 截留率的影响

选取最优的 PMM 和 PMPM 过滤 BSA 溶液的纯水通量,在过滤 BSA 溶液 70min 后 PMM 和 PMPM 纯水通量相继减少,结果见图 3。由图可见,PVDF 膜的通量衰减率高达 81.2%,而 PMM 和 PMPM 的通量衰减率分别为 61.5% 和 35.5%。表明在 PVDF 膜中适量添加 MWCNTS 和 PAA 可有效提高抗污染能力。膜通量恢复率也在图 3 中有所表示,在相同条件下可以看出,PMM 和 PMPM 相对于 PVDF 膜均得到一定程度地改善。更加说明 PAA 和 MWCNTS 的存在增强了其亲水性,并且 PAA 包裹在 MWCNTS 和膜上,阻碍了膜表面蛋白

分子的接触,使膜表面和其内部不能轻易吸附蛋白质,起到了隔绝的作用,经水洗易进行脱附,使 PVDF 膜的通量恢复率和分离效率得到明显改善。

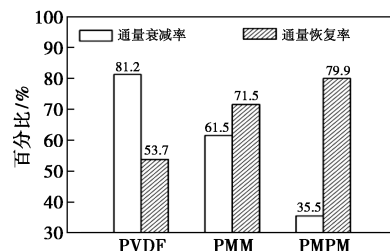


图 3 PVDF、PMM 和 PMPM 过滤 BSA 溶液其通量衰减率和通量恢复率的变化趋势图

2.2 膜的微观形态

2.2.1 FT-IR 分析

MWCNTS 的管壁缺陷处和端部原子有较高的活性,容易发生断裂。经过氧化可变为羟基、羧基等官能团。共价修饰即采用化学方法对 MWCNTS 表面进行修饰,其端部即侧壁部分是主要修饰对象。为了克服 MWCNTS 之间的作用力则需要引入一些化学物质来达到分散 MWCNTS 的目的。经羧基化修饰前后的 MWCNTS 和修饰基础上再加入一定 PAA 的 FT-IR 谱图见图 4。

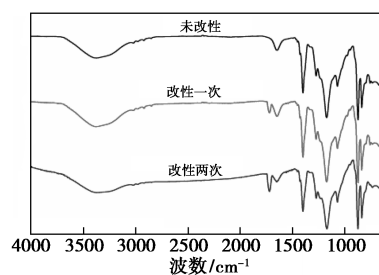


图 4 经羧化修饰 MWCNTS 前后和再加入 PAA 后的 FT-IR 谱图

由图可见,除去 PVDF 结晶区的主要特征峰外,在 1650 cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{C}$ 双键峰,说明 MWCNTS 添加有效。在经改性一次的 PVDF 膜中,发现 1275 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1725 cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{O}$ 羧基的伸缩振动峰,说明成功进行了 MWCNTS 羧基化修饰。在改性两次的 PVDF 膜中,发现了较强的 $\text{C}=\text{O}$ 羧基伸缩振动峰,说明 PAA 成功包裹在 MWCNTS 表面。而且在 $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 之间有 $-\text{OH}$ 伸缩振动的特征峰,表明 PMPM 具有良好的亲水性。

2.2.2 SEM 分析

图 5 为纯 PVDF 膜、PMM 和 PMPM 最佳通量下的 SEM 图。由图可见,纯 PVDF 膜表面较紧密,

呈现皮层结构,由于铸膜液中加入了一定量的 PVA 成孔剂,所以会有少量且较小的孔。随着羧基化 MWCNTS 的加入,表面孔的数量有明显增加的趋势,这是因为 MWCNTS 的加入充当了制孔剂的作用。再加入 PAA 可以看出,膜表面的微孔能更好地均匀分布在膜表面。这是因为 PAA 可以更加有效地分散 MWCNTS,避免发生团聚现象,PAA 分子链也有加大成孔的作用。由截面 SEM 图可见,连接纯 PVDF 膜皮层结构的是不对称、无规则的指状孔结构且有少量不均匀的海绵孔结构。当加入 MWCNTS 后,指状孔结构较为规则且底部出现均匀的海绵状孔,这主要是因为 MWCNTS 的加入增加了铸膜液的黏度,使凝胶浴 H_2O 和溶剂 DMAC 之间的交换速率受到阻碍,一定程度上限制了指状孔的发展。再加入 PAA 后发现,海绵状结构扩大。这是因为 PVDF 分子链和 PAA 分子链缠结在一起,铸膜液黏度进一步提升。溶剂在向外扩散时速率发生变化,溶剂的扩散速率变慢导致膜本身指状孔结构在向海绵状结构慢慢变化。

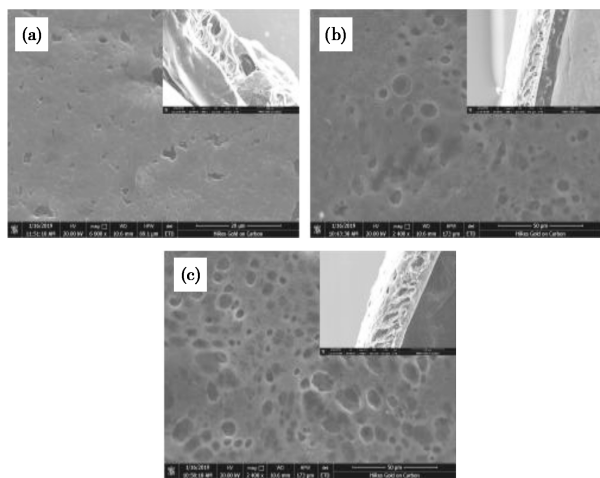


图 5 纯 PVDF 膜(a)、PMM(b)和 PMPM(c) 表面 SEM 图(插图为截面 SEM 图)

3 结论

本研究成功羧基化处理了 MWCNTS,并将其作为纳米填料,再加入 PAA 基质共混通过相转换法制备了 PAA/MWCNTS-PVDF 膜。通过 FT-IR 和 SEM 对膜进行表征。通过截留、通量、通量衰减和通量恢复对膜的性能进行探究。结果表明:

(1)当 MWCNTS 含量为 0.5%且 PAA 含量为 0.6%时,PAA/MWCNTS-PVDF 膜的各项性能指标达到最佳值。膜的亲水性提高,共混膜的水通量和 BSA 截留率分别提高了 89.04%和 13.5%。

(2)FT-IR 分析结果说明表面羧基化 MWCNTS 和 PAA 的表面含有丰富的含氧基团,使其具有很好的亲水性和在水溶液中有很好的分散稳定性。

(3)加入 MWCNTS 后,膜断面的指状孔结构有向海绵孔结构转变的趋势,膜表面孔的数量有所增加,PAA 的加入更有助于成孔和分散 MWCNTS,最终水通量和截留率得到进一步提升。

参考文献

- [1] 陈金灿,刘万里,陈永军,等.PVDF 超滤膜应用于工业废水处理的膜污染形成与控制[J].水处理技术,2018,44(6):126-129.
- [2] 李建国,李剑锋,任静,等.超疏水疏油改性 PVDF 膜用于膜蒸馏深度处理焦化废水[J].水处理技术,2018,44(3):58-62,68.
- [3] Huang X, Wang W P, Liu Y D, et al. Treatment of oily waste water by PVP grafted PVDF ultrafiltration membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273: 421-429.
- [4] 王利颖,石洁,王凯伦,等.碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究[J].环境科学,2017,38(1): 220-228.
- [5] 叶晓,钱英,俞军,等.聚偏氟乙烯分离膜改性研究进展[J].膜科学与技术,2002,22(4):72-74.
- [6] 朱腾义,严和婷,李毛.聚偏氟乙烯膜改性方法研究进展[J].化学通报,2018,81(12):1089-1095.
- [7] Ji Jing, Liu Fu, Hashim Awanis H, et al. Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) membranes for fluid separation[J]. Reactive and Functional Polymers, 2015, 86: 134-153.
- [8] Meng N, Rebecca C E P, Zhang Y Q, et al. The effect of reduction degree of GO nanosheets on microstructure and performance of PVDF/GO hybrid membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 501: 469-178.
- [9] 朱振亚,王磊,姜家良,等.纳米 SiO_2 -氧化石墨烯/聚偏氟乙烯杂化膜的制备及特性[J].复合材料学报,2018,35(4):785-792.
- [10] 狄莹莹,安舒云,任鹏刚.无机粒子改性聚偏氟乙烯超滤膜的研究进展[J].合成纤维,2019,48(2):33-37.
- [11] 史菁义,王文一,王金龙,等.聚砜/改性碳纳米管复合膜的制备及亲水性能[J].化工学报,2016,67(2):654-660.
- [12] Xia S G, Ni M Z. Preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes with graphene oxide addition for natural organic matter removal[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 473: 54-62.
- [13] 耿宏章,许春霞,王文一,等.碳纳米材料/聚偏氟乙烯杂化膜的制备及性能[J].天津工业大学学报,2018,37(4):1-6.
- [14] Moslehiani A, Ismail A F, Othman M H D T, et al. Design and performance study of hybrid photocatalytic reactor-PVDF/MWCNT nanocomposite membrane system for treatment of petroleum refinery wastewater[J]. Desalination, 2015, 363: 99-111.

(下转第 93 页)