

聚乙烯醇/碳纳米管复合超滤膜的制备及应用研究^{*}

于海容 王宗花^{**} 张菲菲 夏建飞 夏延致 李延辉

(青岛大学国家重点实验室培育基地纤维新材料与现代纺织实验室,青岛 266071)

摘要 以聚乙烯醇(PVA)为基膜材料,以羧基化碳纳米管(c-CNT)为添加剂,采用浸没沉淀相转化法制备了一种新颖的PVA/c-CNT复合超滤膜。考察了c-CNT的用量对膜力学性能、水通量、截留率及耐污染性能的影响。结果表明,当c-CNT用量为2份时,复合超滤膜的拉伸性能、水通量、截留率均达到最佳,膜的抗污染能力得到提高。分别以甲基橙和甲基紫作为代表偶氮类和三苯甲烷类印染废水的模型化合物,考察复合超滤膜对它们的吸附性能。结果表明,膜对这两类物质的吸附性能较强,再生能力达95%以上。该PVA/c-CNT复合超滤膜可应用于印染废水的处理中。

关键词 碳纳米管 聚乙烯醇 超滤膜 相转化 印染废水

膜分离技术是指用天然或人工合成的薄膜,以外界能量或者化学位移为推动力,对双组分或多组分液体或气体进行分离、提纯或富集,被公认为是21世纪最有发展前景的高新技术之一^[1]。超滤作为膜分离技术中的一种,是以压力差为驱动力的物理分离过程,近年来得到了迅速的发展,应用于蛋白质浓缩^[2]、含油废水^[3]和纺织废水^[4]中有机物的去除。但在使用过程中发现,膜污染现象导致膜渗透通量下降,严重影响了超滤膜在实际中的应用效率。最近的研究致力于通过对膜材料进行改性或者选择亲水性物质作为膜材料来解决膜污染的问题。

聚乙烯醇(PVA)是一种含有大量羟基的聚合物,采用PVA制备的超滤膜具有很好的亲水性,能抗蛋白质类物质的污染性。但PVA膜易溶胀,湿膜力学强度差且截留率低。近年来,有机-无机纳米粒子复合膜结合了有机聚合物和无机材料的特点,成为膜科学研究的热点^[5]。大量研究表明,向有机的基膜中添加无机纳米粒子,可以增加膜的力学强度和寿命,抑制大孔结构的形成,从而使膜具有优异的渗透性能,同时还能增加膜的导电性能。如,制备的纳米PVA-SiO₂复合超滤膜,具有良好的弹性和力学强度,截留率和耐污染性都比没有添加SiO₂时高^[6]。Peng Fubing等^[7]制备了PVA/结晶鳞片石墨复合渗透蒸发膜,用于分离苯和环己烷混合物。研究结果显示,复合膜的渗透性能和选择性同时得到了提高,复合膜的渗透通量和分离因子比纯PVA膜分别增加了4倍和6倍,而且石墨颗粒的大小和用量对复合膜的渗透蒸发性能非常敏感。

碳纳米管(CNT)是新型的一维纳米碳材料^[8],自被发现以来,由于其独特的结构及优异的性能掀

起了人们研究的热潮。CNT因具有良好的力学性能、电学性能、韧性、大的比表面积等特点而被广泛应用在储氢材料、复合材料增强剂、超导材料等领域^[9]。纳米技术的进步使得基于CNT的纳米多孔膜得到了发展。最近,J. H. Choi等^[10]把改性的多壁碳纳米管(MWNTs)与聚砜材料共混,采用相转化法制备出MWNTs分散良好的复合膜,复合膜的纯水通量和截留率相对于聚砜膜有所提高。Shi Qiu等^[11]将MWNTs经混酸处理后,与5-异氰酸酯-异酞酰氯反应,再与聚砜混合制备了共混超滤膜,复合膜的水通量得到了提高。此外,膜表面的蛋白质吸附量减少,提高了膜的耐污染性能。本研究组^[12]在前期工作中制备并表征了CNT/硝基纤维素复合膜,将其用于染料废水中直接灰D的吸附处理,效果良好,有望用于染料废水中苯环类物质的处理。

笔者以PVA为膜基体材料,在铸膜液中添加一定量的表面活性剂分散好的羧基化的CNT(c-CNT),以聚乙二醇(PEG)为致孔剂,通过浸没沉淀相转化法制膜。研究了CNT的用量对复合膜性能的影响及膜对印染废水中偶氮类及三苯甲烷类物质的去除情况。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVA:平均聚合度为1750±50,上海埃彼化学试剂有限公司;

^{*} 国家自然科学基金项目(20975056,50802045)、青岛市科技计划基础研究项目(091330jch)、NSFC-JSPS中日合作与交流项目(21111140014)、山东省泰山学者项目

^{**} 通讯作者

收稿日期:2011-08-04

PEG: 上海埃彼化学试剂有限公司;
CNT: 清华大学;
Na₂SO₄: 上海试剂厂;
牛血清蛋白 (BSA)、十二烷基硫酸钠 (SDS): 上海埃彼化学试剂有限公司。

1.2 主要设备、仪器

紫外可见分光光度计: 7530G 型, 惠普上海分析仪器有限公司;
超声波清洗仪: SK5200H 型, 上海科导超声仪器有限公司;
杯式超滤杯: MSC300 型, 上海摩速科学器材有限公司;
扫描电子电镜 (SEM): JSM - 6390LV 型, 日本 JEOL 公司;
电子式拉力试验机: 济南鑫光试验机制造有限公司。

1.3 试样制备

(1) CNT 的羧基化
取一定量的 CNT, 加入 50 mL 浓 HCl, 磁力搅拌下加热回流 7 h, 以除去金属催化剂。再将 CNT 放入混酸 (浓 H₂SO₄: HNO₃=3:1) 中, 超声 5 h, 用蒸馏水冲洗至中性, 得到 c - CNT, 用烘箱烘干待用^[13]。

(2) 膜的制备
把 PVA 溶于 90℃ 的热水中, 配制成为 14% 的水溶液, 搅拌 2 h。然后加入用 SDS 分散好的不同用量的 c - CNT 和一定量的 PEG, 在 90℃ 的热水中再搅拌 2 h, 所得均一的铸膜液在 70℃ 的恒温水浴中保温、静置脱泡 24 h。把铸膜液倒在玻璃板上, 用两端带有铜丝的玻璃棒刮膜, 在空气中蒸发 30 s 后, 立即浸没到室温下的饱和 Na₂SO₄ 溶液中。过夜后, 膜自动脱落, 取出后用二次蒸馏水洗净, 浸泡在二次蒸馏水中待用。分别制备 c - CNT 用量为 0、1、2、4、6 份的复合超滤膜。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试
采用电子式拉力试验机测定不同 c - CNT 用量下复合超滤膜和 PVA 超滤膜的拉伸强度和拉伸断裂伸长率。测试温度为室温, 拉伸速率为 2 mm/min。

(2) 水通量实验
在室温下, 把膜放在杯式超滤器中, 在 0.1 MPa 压力下预压 1 h, 收集一定时间内透过液的体积, 测试复合膜的纯水通量随 c - CNT 用量的变化。其计

算公式如式 (1) 所示。

$$J = V/St \tag{1}$$

式中: J ——水通量, L · m⁻² · h⁻¹;
 V ——水溶液的体积, L;
 S ——膜的有效面积, m²;
 t ——过滤时间, h。

(3) 截留率实验

在室温下, 配制一系列浓度的 BSA 标准溶液, 经紫外可见分光光度计测定, 得到相应的吸光度 A , 绘制标准曲线 $A - C_{BSA}$ 。然后再将一定浓度的 BSA 溶液在一定压力下过滤一段时间, 待流量稳定后, 收集一定量的滤液, 用紫外可见分光光度计分别测定原料液和滤液的 A , 根据标准曲线方程可以计算出相应的浓度, 然后用式 (2) 计算各超滤膜的截留率 R 。

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100\% \tag{2}$$

式中: C_f ——原料液的浓度, g/L;
 C_p ——透过液的浓度, g/L。

(4) 抗污染实验

为考察复合膜的耐污染性, 以蒸馏水和 BSA 溶液为料液对其进行实验。复合膜的纯水通量为 J_0 , 复合膜经 BSA 污染后测其水通量为 J_1 , 复合膜污染后用蒸馏水反复冲洗几次, 再测其水通量为 J_2 。膜的阻力增大系数 m 及通量恢复率 ϕ 的计算公式分别如下所示。

$$m = \frac{J_0 - J_1}{J_1} \times 100\% \tag{3}$$

$$\phi = \frac{J_2}{J_0} \times 100\% \tag{4}$$

2 结果与讨论

2.1 c - CNT 用量对复合膜力学性能的影响
表 1 为 PVA 膜及含不同用量 c - CNT 的复合膜的拉伸性能。

表 1 PVA 膜及含不同用量 c - CNT 的复合膜的拉伸性能		
c - CNT 用量 / 份	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
0	5.35	0.86
1	6.18	1.42
2	8.42	2.15
4	8.15	2.06
6	6.96	1.72

由表 1 可以看出, 随着 c - CNT 用量的增加, 复合膜的拉伸强度和断裂伸率先增大后下降。当 c - CNT 用量为 2 份时, 复合膜的拉伸强度和断裂伸

长率同时达到最大值,比未加 c - CNT 时分别提高了 57.4% 和 150%。此后,随着 c - CNT 用量的增加,拉伸强度和断裂伸长率开始下降。由此可知,添加适量的 c - CNT 可以提高复合膜的拉伸强度和断裂伸长率;但过多的 c - CNT 很容易团聚在一起,在铸膜液中分散不均匀,从而导致了复合膜拉伸强度和断裂伸长率的下降。

2.2 c - CNT 用量对复合膜 J 的影响

图 1 为 0.1 MPa 压力下铸膜液中 c - CNT 用量对复合膜 J 的影响。

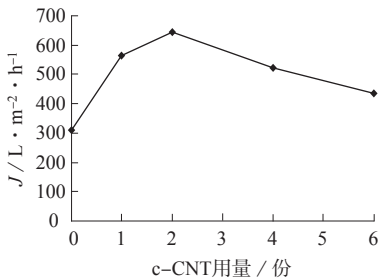


图 1 c - CNT 用量对复合膜 J 的影响

从图 1 可知,随着 c - CNT 用量的增加,复合膜的 J 逐渐增大,当 c - CNT 用量 2 份时, J 最大,随着 c - CNT 用量的增加, J 变小并趋于缓和。一方面, c - CNT 带有亲水性的官能团,改善了膜的亲水性;另一方面,从成膜动力学上解释, c - CNT 亲水性的基团加速了相转化过程,在分相的过程中溶剂与凝固浴的快速交换使 c - CNT 在膜中形成了直立排布的结构,从而使 J 增加。当 c - CNT 用量继续增加时,由于 c - CNT 之间容易团聚及基团电荷间产生相互作用,在相转化过程中,使一部分 c - CNT 无法直立排布,致使 J 降低^[14]。

2.3 c - CNT 用量对 R 的影响

图 2 为 0.1 MPa 压力下铸膜液中 c - CNT 用量对复合膜 R 的影响。

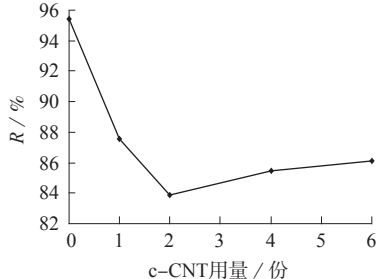


图 2 c - CNT 用量对复合膜 R 的影响

从图 2 可知,随着 c - CNT 用量的增加,复合膜的 R 逐渐下降,当 c - CNT 用量为 2 份时, R 达到最小值,随着 c - CNT 用量的增加, R 开始缓慢上升。

这是由于随着 c - CNT 用量的增加,膜表面孔径逐渐增大,孔隙率也增大,必然导致 R 下降,但当 c - CNT 的用量增加到一定的量时,部分 c - CNT 发生团聚,膜孔阻塞,从而使 R 有所上升。这与水通量的变化趋势相符。

2.4 膜抗污染性分析

在 0.1 MPa 压力下,测量了纯 PVA 膜及 c - CNT 用量为 2 份时 PVA / c - CNT 复合膜的 m 和 ϕ , 如表 2 所示。

表 2 膜的抗污染性分析

c - CNT 用量 / 份	$J_0 /$ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$J_1 /$ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$J_2 /$ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$m / \%$	$\phi / \%$
0	308.46	165.85	235.24	0.86	76.26
2	645.21	482.92	565.84	0.37	87.70

从表 2 可以看出, c - CNT 用量为 2 份时, PVA 复合膜的 m 明显低于纯 PVA 膜,这表明 c - CNT 的加入可以提高膜对蛋白质类物质的抗污染性能。经蒸馏水反复冲洗后, c - CNT 用量为 2 份的膜的 ϕ 高于没有添加 c - CNT 的膜。这表明 c - CNT 的加入可以提高膜 J 的恢复。

2.5 PVA 复合超滤膜应用于染料废水处理的研究

偶氮染料和三苯甲烷类染料是染料中品种和数量较多的一类,其废水中的偶氮基、苯环基等基团的染料化学性质稳定、难以降解,对环境及人类的健康危害极大。研究经济有效的染料废水处理方法不仅对染料废水净化技术而且对整个染料行业具有重要意义。笔者选取具有典型偶氮结构的甲基橙染料和三苯甲烷结构的甲基紫染料,分别模拟偶氮染料废水和三苯甲烷染料废水,研究复合膜对染料废液的处理能力,并探讨各种膜对染料废水的作用机理。甲基橙、甲基紫分子式如图 3 所示。

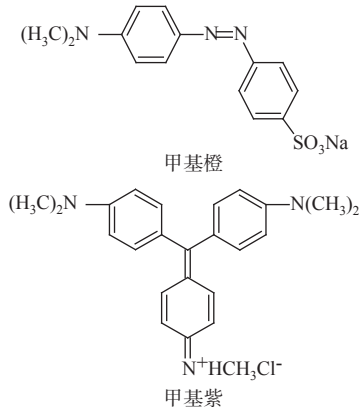


图 3 甲基橙、甲基紫分子式

用紫外可见分光光度计测定甲基橙溶液、甲基紫溶液分别经过 PVA 超滤膜和 PVA / c - CNT 复合

超滤膜(*c*-CNT 用量为 2 份) 后其滤液的 *A* 值, 然后根据式 (5) 计算吸附率, 所得结果如表 3 所示。

$$\text{吸附率} = (A_0 - A_i) / A_0 \quad (5)$$

式中:*A*₀——甲基橙溶液或甲基紫溶液的吸光度;
*A*_{*i*}——VA 膜或 PVA/*c*-CNT 复合膜滤液的吸光度。

表 3 PVA 膜和 PVA/*c*-CNT 复合膜对甲基橙和甲基紫的吸附能力

项 目	甲基橙溶液	PVA 膜滤液	PVA/ <i>c</i> -CNT 复合膜滤液
吸光度	0.942	0.863	0.150
吸附率/%		8.4	84.1
项 目	甲基紫溶液	PVA 膜滤液	PVA/ <i>c</i> -CNT 复合膜滤液
吸光度	1.208	0.992	0.107
吸附率/%		17.9	91.1

由表 3 可以看出,PVA 超滤膜对甲基橙的吸附能力很小, 添加了 *c*-CNT 后的复合超滤膜对甲基橙的吸附能力比纯 PVA 超滤膜的吸附能力增强约 10 倍, 吸附率达 84.1%。分析原因如下, 甲基橙分子是典型的偶氮化合物, 含有 $\pi-\pi$ 结构, CNT 侧壁的 π 体系易于和具有 $\pi-\pi$ 体系的芳香族化合物发生强烈的吸附作用; 另外, *c*-CNT 在酸化过程中被打断, 产生了短管, 如图 4 所示。并且会引入大量的亲水性基团, 导致 *c*-CNT 在膜中的分散性好、接触面积增大、结合位点增多, 使得 PVA/*c*-CNT 复合超滤膜对甲基橙的吸附性能远大于 PVA 超滤膜。从表 3 还可以看出, PVA 超滤膜对甲基紫吸附性能也很弱, 而 PVA/*c*-CNT 复合超滤膜对甲基紫具有较强的吸附能力, 其对甲基紫吸附原理基本类似于甲基橙吸附原理。

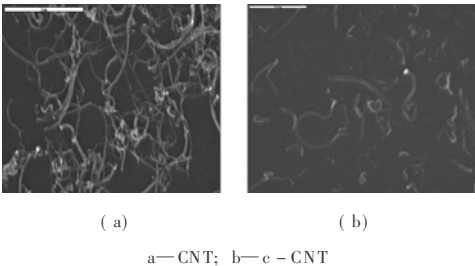


图 4 CNT 与 *c*-CNT 的 SEM 照片

对比实验数据可以看出, PVA/*c*-CNT 复合超滤膜对甲基紫的吸附性能要强于甲基橙。这是由于甲基紫具有比甲基橙更多得 $\pi-\pi$ 键, 与 *c*-CNT 能产生更强的相互作用力, 说明 *c*-CNT 对含苯环多的物质比含苯环少的物质具有更好的吸附效果。

2.6 复合超滤膜再生能力及污染后处理染料废液能力

用蒸馏水对经甲基橙溶液和甲基紫溶液过滤后

的 PVA/*c*-CNT 复合超滤膜进行超声处理, 然后再测试其对偶氮染料和三苯甲烷类染料的吸附性能。结果显示, 复合超滤膜的吸附性能可恢复到原来的 95% 以上, 可以重复使用多次。

PVA/*c*-CNT 复合超滤膜经 BSA 溶液污染冲洗后, 再将偶氮染料和三苯甲烷类染料废液透过复合超滤膜, 测试其对染料废液的处理能力。结果表明, 在被蛋白质类物质污染的情况下, 复合超滤膜对偶氮类物质及三苯甲烷类物质的吸附率仍分别达 80%、85% 以上, 这是因为 *c*-CNT 的加入, 提高了超滤膜的抗污染能力, 即使该复合超滤膜被蛋白质类物质污染, 其对染料废液仍具有良好的处理能力。

3 结论

- (1) *c*-CNT 可提高 PVA 超滤膜的拉伸性能。当 *c*-CNT 用量为 2 份时, PVA/*c*-CNT 复合超滤膜的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值, 分别为 8.42 MPa、2.15%。
- (2) 当 *c*-CNT 用量为 2 份时, 复合超滤膜具有较大的水通量和较好的截留性能。
- (3) 当 *c*-CNT 用量为 2 份时, 复合超滤膜对蛋白质类物质具有较好的抗污染能力。
- (4) PVA/*c*-CNT 复合超滤膜对染料废水中的偶氮类物质和三苯甲烷类物质都具有很好的吸附性能, 且对三苯甲烷类物质的吸附能力更强, 复合超滤膜再生能力达 95% 以上。该复合超滤膜可用于纺织印染废水处理行业。

参考文献

[1] 郑领英. 膜分离与分离膜[J]. 高分子通报, 1999, 144(3): 134-137.

[2] Ghosh R, Cui Zhanfeng. Protein purification by ultrafiltration with pre-treated membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 167(6): 47-53.

[3] Krstic D A, Hoflinger W I, Kofis A K, et al. Energy-saving potential of cross-flow ultrafiltration with inserted static mixer: Application to an oil-in-water emulsion[J]. Separation Science and Technology, 2007, 57(1): 134-139.

[4] andy T, Manekar P, Dhodapkar R, et al. Water conservation through implementation of ultrafiltration and reverse osmosis system with recourse to recycling of effluent in textile industry-A case study[J]. Resources Conservation and Recycling, 2007, 51(1): 64-77.

[5] Li Chuangfeng, Shao Huaqi, Zhong Shunhe. Preparation technology of organic-inorganic hybrid membrane[J]. Progress in Chemistry, 2004, 16(1): 83-89.

[6] 姜云鹏, 王榕树. 纳米二氧化硅-聚乙烯醇复合超滤膜的制备与表征[J]. 化学工程, 2003, 31(2): 38-41.

- [7] Peng Fubing, Lu Lianyu, Sun Honglei, et al. Organic-inorganic hybrid membranes with simultaneously enhanced flux and selectivity [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46 (8): 2544 - 2549.
- [8] Lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(4): 56 - 58.
- [9] 王宗花, 罗国安. 碳纳米管在分析化学领域的研究进展 [J]. 分析化学, 2003, 31(8): 1004 - 1009.
- [10] Choi J H, Jegal J, Kim W N. Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 284(1-2): 406 - 415.
- [11] Shi Qiu, Wu Liguang, Pan Xuejie, et al. Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 342(1-2): 165 - 172.
- [12] 王宗花, 赵凯, 田玲, 等. 碳纳米管复合滤膜的表征及应用 [J]. 膜科学与技术, 2009, 29(3): 45 - 47.
- [13] 王宗花, 刘军, 颜流水, 等. 羧基化碳纳米管嵌入石墨修饰电极对多巴胺和抗坏血酸的电催化 [J]. 分析化学, 2002, 30(9): 1053 - 1057.
- [14] 潘学杰, 吴礼光, 周勇, 等. 碳纳米管/聚砜共混超滤膜的制备及表征 [J]. 膜科学与技术, 2009, 29(5): 16 - 22.

PREPARATION AND APPLICATION OF PVA/CARBON NANOTUBE COMPOSED ULTRAFILTRATION MEMBRANES

Yu Hairong, Wang Zonghua, Zhang Feifei, Xia Jianfei, Xia Yanzhi, Li Yanhui

(Laboratory of Fiber Materials and Modern Textile, The Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao University, Qindao 266071, China)

ABSTRACT Using polyvinyl alcohol(PVA) as the basic material, the carboxyl carbon nanotubes(c - CNT) as additive, a novel PVA/c - CNT composed ultrafiltration membrane was fabricated by the immersion precipitating phase inversion process. The effects of c - CNT content on the performances of membranes were investigated, such as mechanical property, water flux, the removal efficiency and anti-fouling characteristics. The results showed that the tensile properties, water flux and removal efficiency achieved optimum when c - CNT content was 2 phr, the ability of membrane anti-fouling was improved. Methyl orange and methyl violet, which were representative of azo dyes and triphenylmethane dyes waste water, were as model compounds in order to investigate the adsorption performance of the composed ultrafiltration membrane to dye waste water. The results showed that the adsorption effect was great. The PVA/c - CNT composed ultrafiltration membrane. It could be used to treat industrial dyes waste water.

KEYWORDS CNT, PVA, ultrafiltration membranes, phase inversion, dyes waste water

优惠销售 2000 ~2011 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2011 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 12 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 300 元/套, 单册价格如下:

《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 369 页, 50 元/册;

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 45 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 35 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 30 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 25 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 20 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 200 元/盘。

本光盘除收录上述 12 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>