

PVDF/PEG20000/ MWCNTCOOH 复合膜制备及性能研究

赵小宇 王新羽 刘婷婷 周玥琦 李 治

绥化学院食品与制药工程学院 黑龙江 绥化 152061

【摘 要】：采用相转化的方法，将酸化改性多壁碳纳米管（MWCNTCOOH）和聚乙二醇（PEG20000）共混到聚偏氟乙烯（PVDF）铸膜液中以制备抗污染的 PVDF 膜。结果表明，随着 MWCNTCOOH 添加量的增加，膜表面的孔结构变大，孔隙率增加；接触角随添加量增加而减小，静态蛋白质吸附量降低。

【关键词】：PVDF；碳纳米管；静态蛋白质吸附

1 共混改性 PVDF 复合膜

PVDF 膜热稳定性好，抗氧化能力强，机械性能优异，以一种良好的超滤膜材料。但是由于聚偏氟乙烯（PVDF）膜由于其疏水性，在实际应用中会受到膜污染的严重影响，导致膜性能衰减，缩短膜使用寿命，增加膜更换成本。目前，在 PVDF 中掺杂无机纳米粒子是研究的热点之一，通过纳米粒子的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等使得具有独特的电子、磁、光、热和机械性能。此方法具有操作简单，适合大规模工业化生产，而且可以改善 PVDF 膜亲水性，提高 PVDF 抗污染性能。碳纳米管由于具有独特的管状结构，在传输性能上有独特的优势，另外还有优良的抗菌性能^[1]。本文通过在 PVDF 铸膜液中掺杂 MWCNTCOOH 制备纳米复合膜，提高复合膜的渗透性能和抗污染性能。

2 PVDF/ MWCNTCOOH 复合膜的制备方法

2.1 MWNTCOOH 的制备

将 1g 多壁碳纳米管（MWNTs）和 300ml 体积比为 3:1 的混酸（浓 H₂SO₄:浓 HNO₃），室温条件下搅拌 24h。

2.2 PVDF/ MWCNTCOOH 复合膜的制备

以 DMF 为溶剂，加入 5% 的 PEG20000 的添加剂，分别加入不同比例（0%、0.5%、1%、1.5%、2%、4%）的 MWCNTCOOH 超声 30min，再加入 PVDF 配制铸膜液，将铸膜液置于 60℃ 的恒温水浴中剧烈搅拌 10h。密封，静止脱泡 24h。之后在洁净的玻璃板上刮制一层 0.2mm 的液膜，以蒸馏水为凝固浴，浸泡 48h 后进行性能测试^[2]。

3 膜性能测试

3.1 纯水通量 JW1 的测定^[2]

剪取面积为 28.7cm² 的圆形片，安装到超滤杯中，以蒸馏水为介质，先将膜在 0.2MPa 的压力下预压 30min，然后将压力调整至 0.1MPa 自动采样。计算公式如下：

$$J_{w1} = \frac{V}{A\Delta t}$$

式中 JW1——纯水通量（L/m²h）

V——透过水的体积（L）；

A——膜的面积（m²）；

Δt——代表渗透时间（h）。

3.2 牛血清白蛋白（BSA）静态吸附测试^[2]

膜的面积为 40cm² 放入到离心管中，加入 1.0mg/mL BSA 溶液 10mL，PH 值调为 7.0，放入 25℃ 恒温摇床中震荡 24h。然后，将膜小心取出，在 280nm 条件下，利用紫外分光光度计分别测试 BSA 溶液的吸光度。计算公式如下：

$$Q = \frac{1000 (C_0V_0 - C_1V_0)}{S}$$

式中 Q——膜吸附蛋白质的量（μg/cm²）；

C₀——BSA 溶液原液的浓度(mg/L)；

C₁——为吸附后溶液的浓度(mg/L)；

V₀——蛋白质溶液的体积（ml）；

S——膜的表面积（cm²）。

3.3 表面形貌测试^[2]

表面测试的样品在测试前充分干燥，之后用 Hitachi 公司的 E-1020 型离子溅镀机喷金 10min，利用场发射扫描电镜来观察膜的表面形貌。

3.4 膜亲水性测试^[2]

用双面胶将干燥后的样品粘贴在玻璃片上，放置在试样台上，将 5μL 蒸馏水滴在膜表面，用仪器自带的软件计算，得出样品的静态接触角。

4 结果与讨论

4.1 不同 MWCNTCOOH 添加量对膜表面结构影响

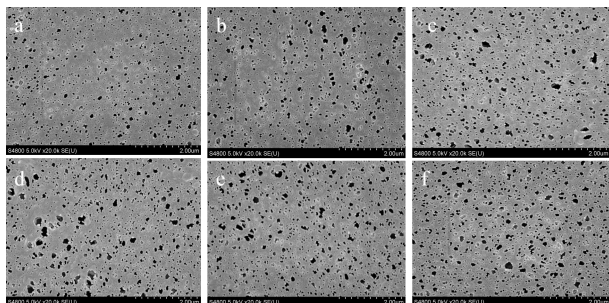


图 1 不同 MWCNTCOOH 添加量对表面结构影响 (a 0%、b 0.5%、c 1%、d 1.5%、e 2%、f 4%)

由图 1 可知,随着 MWCNTCOOH 添加量的增加,膜表面的孔隙率增加,孔径增加,但是当添加量超过 1.5%后孔径和孔隙率变化不明显。这可能是由于 MWNTCOOH 含量较低时,碳纳米管表面的亲水化官能团在膜的固化过程中加快了溶剂和非溶剂的交换过程,促进了表面孔的发展;但随着添加量增加,PEG20000 与 MWCNTCOOH 缠结增加,增加了铸膜液的粘度,粘度增加导致相转化过程中溶剂与非溶剂的交换速率降低,延长了分相的时间,同时也减少了 PEG20000 向外扩散的数量和速度,阻碍了孔的进一步发展,因此表面的孔径和孔隙率变化不明显^[2]。

4.2 不同 MWCNTCOOH 添加量对亲水性及抗污染性能影响

表 1 MWCNTCOOH 添加量对膜表面亲水性的影响

MWCNTCOOH 含量	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	4%
接触角	76.5°	75.4°	74.5°	73.2°	72.6°	72.1°

参考文献:

- [1] 关羽琪,王凯伦,祝学东,等.臭氧-CNT 膜改性联用工艺对 PVDF 中空纤维膜污染进程的缓解[J].环境科学,2018(08):3744-3752.
- [2] 王新羽,刘婷婷,赵小宇.改性碳纳米管/PVDF 膜的制备及性能研究[J].环境科学,2018(08):14-15.
- [3] 耿宏章,吴磊,袁晓彤,等.单宁酸改性多壁碳纳米管/聚醚砜混合基质膜的制备及性能[J].天津工业大学学报,2021,40(04):11-17+23.

项目基金: 黑龙江省大学生创新创业训练计划项目(改性碳纳米管/PVDF 纳米复合膜的制备及抗污染性能研究 项目编号: 201810236029); 黑龙江省省属高校基本科研业务费(项目号: KYYWF10236190104)

BSA 吸附量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	60 $\pm$	46 $\pm$	36 $\pm$	33 $\pm$	30.6 $\pm$	29.1 $\pm$
	0.15	0.15	0.16	0.18	0.19	0.23

接触角的测试是表征膜表面亲水性能的主要指标。由表 1 可知,随着 MWCNTCOOH 添加量的增加,静态水接触角的值逐渐降低,从最初的 76.5,逐渐降低到 72.1。这个结果表明随着 MWCNTCOOH 的增加,表面接触角降低,但降低的幅度并不是很大,说明膜表面亲水性得以微弱的改善。这是因为 MWNTCOOH 随着交换的进行,出现在膜的表面,而 MWNTCOOH 带有大量的亲水化基团,降低了接触角^[3]。

BSA 静态蛋白质吸附试验结果如表 1 所示,随着 MWNTCOOH 添加量的增加,吸附量显著减少。当添加量超过 1.5%后,吸附量降低不明显。说明随着 MWNTCOOH 添加量的增加,膜抗蛋白质污染性能提高。由表 1 可以看出,添加 MWNTCOOH 之后,改善了膜表面的亲水性。亲水性越强则抗污染的性能越强。改性后由于 MWNTCOOH 出现在膜的表面,而 MWNTCOOH 带有大量的亲水化基团,能与水分子形成氢键,在膜表面形成一层有序的水合分子层,有效地阻止蛋白质分子接近膜表面,因此表面的吸附量降低^[3]。

5 结论

利用共混的方法合成了 PVDF/MWCNTCOOH/PEG20000 复合膜,MWCNTCOOH 的含量对膜的结构和性能有明显的影

(1) 随着 MWCNTCOOH 添加量的增加,膜表面的孔隙率增加,孔径增加,但是当添加量超过 1.5%后,孔径和孔隙率变化不明显。

(2) 随着 MWCNTCOOH 添加量的增加,静态水接触角的值逐渐降低,膜的亲水性提高;BSA 吸附量显著减少,膜抗蛋白质污染性能提高。