

有机膜的无机改性及其性能研究

芦艳^{1,2}, 于水利^{1*}, 孙先达³, 蔡报祥¹

(1. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 大庆石油学院化学化工学院, 大庆 163318; 3. 大庆勘探开发研究院, 大庆 163012)

摘要:以无机纳米氧化铝粒子作为无机添加剂与聚偏氟乙烯(PVDF)共混,采用相转换法合成了有机-无机共混超滤膜.通过测定膜与纯水的接触角,表征膜的亲水性;用激光共聚焦显微镜(CLSM)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察了膜的表面结构、表面孔分布和断面孔的结构及纳米颗粒在膜中的分散情况;利用杯式超滤装置对改性膜的透过性能、截留性能以及抗污染性能进行了测试;用强度测定仪测定了膜强度.结果表明,纳米 Al_2O_3 的加入改善了 PVDF 膜的表面亲水性、通量、强度和抗污染性.

关键词:聚偏氟乙烯(PVDF); 纳米 Al_2O_3 ; 超滤; 膜污染

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0371-06

Research of Performances for the Organic Membrane Modified by Inorganic Material

LU Yan^{1,2}, YU Shui-li¹, SUN Xian-da³, CAI Bao-xiang¹

(1. Department of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Department of Chemistry, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China; 3. Daqing Oil Field E&P Research Institute, Daqing 163012, China)

Abstract: Nano-sized alumina particles as inorganic additive were dispersed in the poly(vinylidene fluoride) uniformly to prepare organic-inorganic composite membranes. Contact angle between water and the membrane surface were measured by contact angle measurement in order to characterize the hydrophilicity changing of the membrane surface. The membrane surface structures, porous distribution on the membrane surface, the cross-sectional structures and nanometer particles distribution were examined by confocal laser scanning microscopy (CLSM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) respectively. Membrane properties were characterized by ultrafiltration (UF) experiments in terms of water flux and antifouling properties. Membranes mechanical performances were measured by omnipotence electronic intensity measuring instrument (W-56). Experiments indicate that Al_2O_3 -PVDF composite membranes exhibit significant differences in surface hydrophilicity properties, flux, and intensity and antifouling performances due to nano-sized particles addition.

Key words: poly(vinylidene fluoride); nano-sized Al_2O_3 particles; ultrafiltration; membrane fouling

随着膜分离技术的不断发展,膜污染成为目前急需解决的制约膜技术进一步推广的主要问题之一.而解决膜污染的重要途径之一是膜的改性.有机膜改性的主要方法有共混、共聚和表面活性剂改性等.其中共混改性具有方法简单、效果好、经济实用等特点.对于 PVDF 膜,过去的研究主要集中在有机共混改性^[1-6],近年来对其无机共混改性的研究不断增加^[7-9].本实验主要是以纳米 Al_2O_3 颗粒与 PVDF 共混,用干-湿相转换法制备有机-无机共混超滤膜,并研究了无机纳米 Al_2O_3 颗粒的添加对共混膜性能的影响.

1 材料与方法

1.1 主要原料及试剂

聚偏氟乙烯(FR904); N, N-二甲基乙酰胺(DMAC); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP); 纳米 Al_2O_3 (粒径

10 nm); 阴离子表面活性剂; 50% (重量) 乙醇水溶液.

1.2 膜的制备

将聚偏氟乙烯溶于二甲基乙酰胺,配制成 19% (质量分数) 的溶液;加入一定量的成孔剂 PVP,阴离子表面活性剂,均匀搅拌;边搅拌边加入不同比例的纳米 Al_2O_3 ,搅拌 24 h,使 Al_2O_3 颗粒均匀分散于溶液中;放置 2~3 d 脱泡熟化;然后在一定的温度和湿度下,用相转化法在玻璃板上流延成膜;挥发一定时间后,放入凝固液中,待膜自动剥落后,在凝固液中浸泡 24 h,将膜用水漂洗,并浸泡在水中保存.

1.3 膜性能的测定与表征

收稿日期: 2006-02-09; 修订日期: 2006-04-03

基金项目: 高校青年教师教学科研奖励计划项目

作者简介: 芦艳(1968~),女,博士研究生,副教授,主要研究方向为环境化学和水处理工程技术, E-mail: luyandy@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yslhgd@public.hr.hl.cn

(1)纳米粉的加入量对膜纯水通量的影响 实验制备了纳米 Al_2O_3 含量分别为 0%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%，聚合物 PVDF 含量为 19% 超滤膜，标号分别为 PVDF-0、PVDF-1、PVDF-2、PVDF-3、PVDF-4。用杯式超滤器把制备好的有机膜在 0.3 MPa 下预压 2 h，然后测定其在 25℃，压力为 0.1 ~ 0.4 MPa 下的纯水通量。通量用下式计算：

$$F = Q/(At)$$

式中， F 为膜通量， $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ； Q 为水流量， L ； A 为有效膜面积， m^2 ； t 为过滤时间， h 。

本实验所采用膜的有效面积为 $0.003\ 23\ \text{m}^2$ 。

(2)接触角的测定 用接触角测定仪 (DSA10，美国，针尖 1.5 mm) 测定膜与纯水的接触角，以考察纳米粉的加入对膜的亲水性的改善情况。

(3)膜强度的测定 采用万能电子试验机 W-56 强度测定仪对有机膜进行拉伸强度和拉伸断裂伸长率的测定。测试温度为室温，拉伸速率为 $2\ \text{mm}/\text{min}$ 。

(4)膜微观结构的观察 为了了解纳米颗粒对改性膜的成膜结构影响以及纳米颗粒在改性膜中的分布情况，分别用激光共聚焦显微镜 (TCS SP，Germany)、SEM (S-4700，Japan) 和 TEM (JEM-2000EX，Japan) 对膜的表面、断面结构和纳米颗粒在膜中的分布情况进行了观察。其中用于 SEM 观察的膜样要进行如下处理：湿膜脱水，液氮脆断，喷金，观察。

(5)膜的孔径及其分布 采用小角 X 射线衍射仪 (D/Max-2200，Japan) 测定改性膜和未改性膜的表面孔径和孔分布^[10]，以确定纳米颗粒的加入对成品膜的孔径及其分布情况的影响。

(6)抗污染性实验 实验采用杯式超滤装置，分别用 PVDF-0 号和 PVDF-2 号膜对大庆某采油厂的砂滤水进行了处理，考察了 PVDF 膜改性前后的污染情况；用清水对污染膜进行反冲洗，考察通量恢复情况。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Al_2O_3 含量对膜的纯水通量的影响

亲水性纳米氧化铝的加入对改性膜的水通量具有很大的影响。由图 1 可以看出，一定压力下，随着铸膜液中纳米 Al_2O_3 的增加，膜的通量有所增加，但这种趋势在纳米粉含量达到一定值 (大于 2.0%) 时就不明显了。这是因为 PVDF 是疏水的高聚物，加入纳米 Al_2O_3 后，由于其亲水性和纳米粒子的大比表面积等特性，使得膜的亲水性得到了改善，通量增加。但当纳米粉含量过高时，铸膜液中过量的纳米粒

子就会发生团聚现象，这样的纳米粒子就起不到改善膜的亲水性的作用。本实验从经济性和实用性考虑，纳米粒子的加入量为 2% (质量分数) 比较适宜。

2.2 纳米 Al_2O_3 含量对膜的接触角的影响

不同纳米 Al_2O_3 含量的改性膜与纯水的接触角数据见表 1。

由表 1 数据可见，随着有机膜中纳米粉的增加，接触角有不断减小的趋势。接触角是表示膜表面性质的重要参数，膜与水的接触角越小，表明膜具有较大的表面能，亲水性越强。因此，亲水性的纳米 Al_2O_3 的加入极大地改善了膜的亲水性。但当纳米粉的加入量达到 2.0% (质量分数) 以上时，接触角的变化就不大了，这一点和纳米粉的加入量对通量的影响是相吻合的。

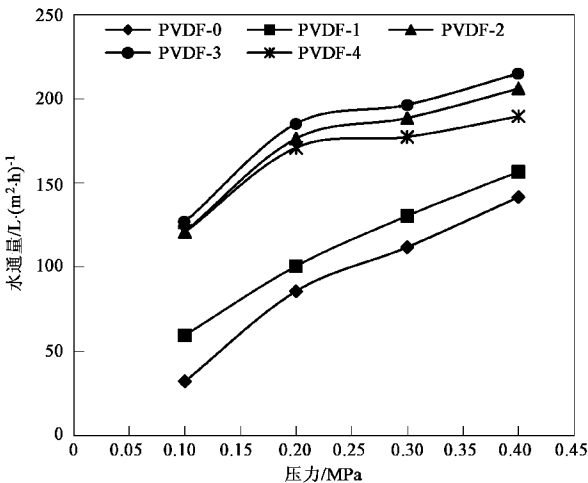


图 1 纳米 Al_2O_3 含量对膜的水通量的影响

Fig.1 Effects of nano-sized Al_2O_3 concentration in dopes on water fluxes of membranes

表 1 不同纳米氧化铝含量膜的接触角

Table 1 Membranes contact angle of different nano-sized alumina concentration in dopes

膜样	PVDF-0	PVDF-1	PVDF-2	PVDF-3	PVDF-4
接触角/(°)	83.64	67.87	57.42	58.62	58.97

2.3 纳米 Al_2O_3 含量对膜的强度影响

不同纳米 Al_2O_3 含量共混膜机械性能数据列于表 2。由表 2 可见，随着纳米 Al_2O_3 含量的增加，共混膜的拉伸强度逐渐增大，最大时提高了 55.5%；而拉伸断裂伸率先是升高，在 PVDF-2 达到最大值 7.34% 后，开始下降。这是因为过多无机纳米 Al_2O_3 的加入降低了有机膜的弹性。可见适量加入纳米 Al_2O_3 能够增加 PVDF 膜的强度和弹性。

表 2 膜的拉伸强度和断裂伸长率

膜样	拉伸强度/N	拉伸断裂伸长率/%
PVDF-0	13.203 1	4.72
PVDF-1	18.359 3	5.89
PVDF-2	19.921 8	7.34
PVDF-3	20.234 3	6.67
PVDF-4	20.5312	5.58

2.4 纳米 Al₂O₃ 的加入对膜的微观结构的影响

由于亲水性氧化铝颗粒的加入增加了改性膜表面的亲水性,说明膜表面存在一些氧化铝颗粒.从膜表面的激光共聚焦扫描图(图 2)上可以看出,改性膜的表面粗糙度明显高于未改性膜.表面粗糙度的增加会给改性膜带来 2 方面的改变,即有效过滤面积的增大和抗污染性的降低.从图 2 分析可知,在相同的二维扫描面积区域内(23 962.66 μm²),改性膜的比表面积是未改性膜的 13.5 倍.也就是说改性膜

的有效过滤面积比未改性膜大得多.而有效过滤面积的增加直接导致了膜水通量的增加.虽然高的表面粗糙度可使污染物易于吸附于膜表面而降低膜的抗污染能力,但改性膜表面粗糙度的增加是由于亲水性的氧化铝颗粒存在于膜表面的结果,而膜的亲水性的增加又可以改善膜的抗污染性和水通量.膜的透过性和抗污染性实验表明,改性膜表面形态的改变没有对膜的通量和抗污染性能产生任何负面影响,而是有效改善了其通量和抗污染性.

改性 PVDF 膜的表面和断面 SEM 图见图 3.从图 3 可以看出,膜表面均匀地分布着纳米级(20 ~ 50 nm)的小孔;膜的断面结构呈典型的非对称结构.表明纳米 Al₂O₃ 加入没有影响 PVDF 膜的断面孔结构,改性膜的断面结构仍是以指状孔为主的非对称结构.说明无机纳米 Al₂O₃ 和 PVDF 共混,没有改变 PVDF 的成膜机理.

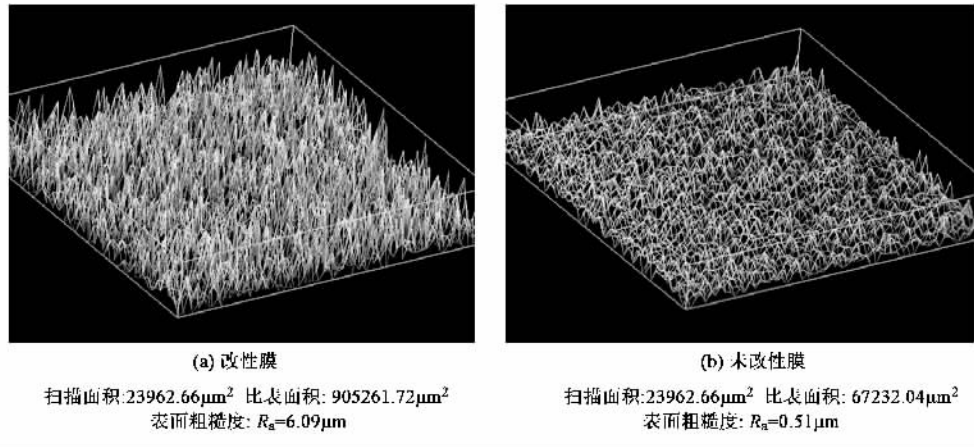


图 2 膜表面三维 CLSM 扫描图
Fig.2 3D CLSM images of membranes surface

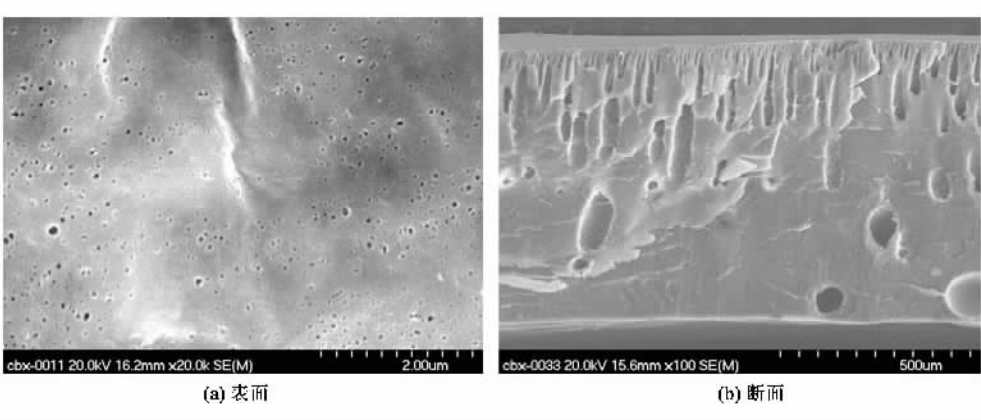
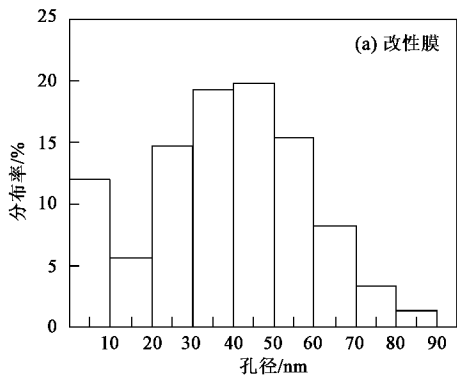


图 3 改性膜表面和断面 SEM 图
Fig.3 SEM images of surface and cross-section for the modified membrane

2.5 纳米颗粒的加入对膜的孔径和孔径分布的影响



用小角 X 射线散射法(SAXS 法),测定了超滤膜的孔径和孔径分布,结果如图 4 所示.

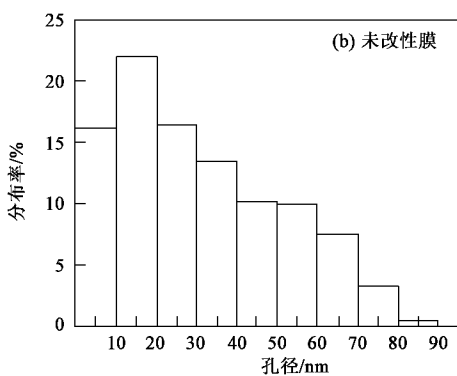


图 4 膜的表面孔径分布
Fig.4 Distribution of pores on membranes surface

由图 4 可见,未改性膜的孔径大小主要集中在 10~40 nm 的范围,而改性膜的大多数孔径主要集中在 20~60nm 之间,也就是说改性膜表面有部分孔的孔径比未改性膜大.这是由于纳米颗粒的加入,减弱了高分子链间的相互作用,使得聚合物胶束聚集体及其内部聚合物网络的空隙增大,加速了溶剂扩散和凝固剂的渗透,因而膜凝固相转变之后所形成孔的孔径变大.

2.6 纳米颗粒在膜中的分布

纳米颗粒在膜中的分布情况影响着改性膜的性能.为了使无机纳米颗粒均匀地分散于铸膜液中,试验采用阴离子表面活性剂作为分散剂和交联剂.通过试验发现当分散剂的含量为溶剂 DMAc 的 1%(质量分数)时,纳米 Al_2O_3 颗粒能够均匀地分散在膜中(如图 5 所示),改善了 PVDF 膜的亲水性.这样共混膜不但保持了 PVDF 有机膜原有特性,并且由于无机纳米颗粒的加入使膜在亲水性、强度等方面得到改善.

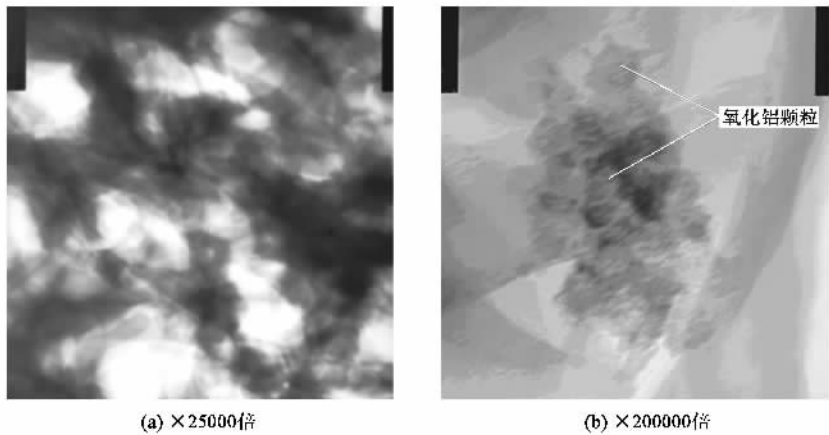


图 5 改性膜中纳米颗粒分布的 TEM 图
Fig.5 TEM images of nanometer particles distribution in the modified membrane

2.7 抗污染性

在 0.1 MPa 的透过压力下对含油污水进行处理,测定了 PVDF-0 和 PVDF-2 号膜的通量随时间的变化,如图 6 所示.

由图 6 可以看出,膜的通量都随着过滤时间的延长而下降,但改性膜 PVDF-2 的通量在达到稳定

值所用的时间比 PVDF 膜短.这和膜的亲水性得到改善有关:一般情况下膜的亲水性越强,膜面污染物达到吸附平衡的时间越短^[11].通量下降率(通量下降值与初始通量值的比率)PVDF-2 膜为 33.89%(体积分数),而 PVDF-0 膜的通量下降率为 42.31%(体积分数).由此可见,纳米改性后的 PVDF 膜的抗污

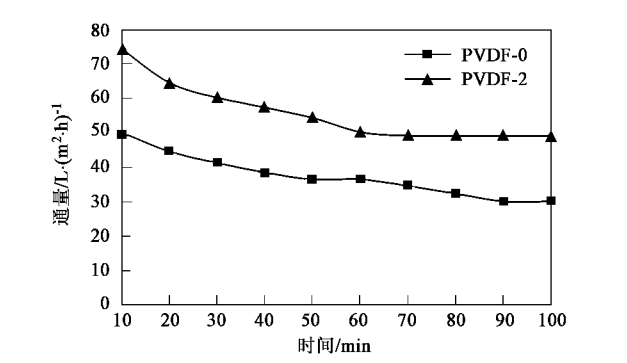


图 6 PVDF-0 和 PVDF-2 的膜通量随时间的变化(透膜压力:0.1 MPa)

Fig. 6 Permeate flux decline with time increasing for PVDF-0 and PVDF-2 membranes measured at 0.1 MPa transmembrane pressure

染性增强了。

超滤膜运行 90 min, 通量达到稳定值后, 用清水反冲洗 10 min, 通量恢复情况见表 3。由表 3 可看出, 污染膜用清水反洗后, 纳米改性膜 PVDF-2 的通量恢复率(清洗后膜通量与膜的初始通量比值)高于未改性的 PVDF-0 膜。由污染膜和反冲洗后膜的 SEM 图(图 7)可以看出, 改性膜 PVDF-2 表面吸附的污染物的量明显少于未改性膜 PVDF-0, 且只吸附少量大颗粒污染物。用清水反冲洗后, 未改性膜 PVDF-1 表面仍有少量的污染物存在, 而在改性膜表面看不到明显的污染物残留。这可能是因为纳米改性后的 PVDF-2 膜的亲水性得到大幅度提高, 对含油污水中的污染物吸附性减弱。

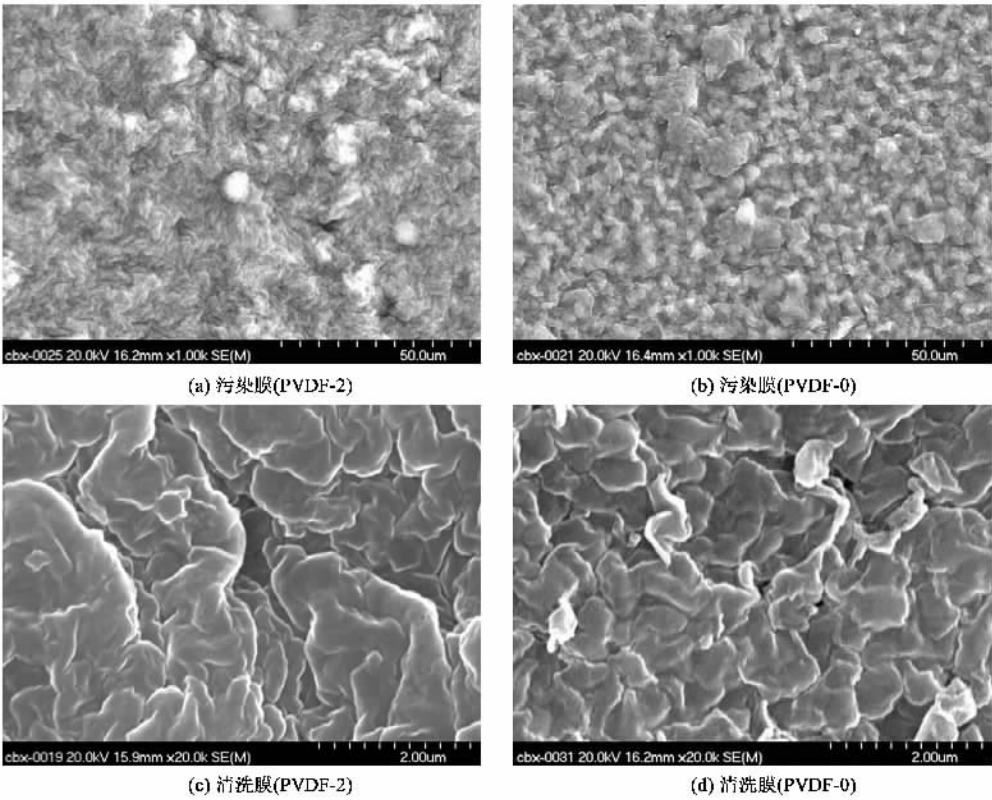


图 7 污染膜和清水反冲洗后膜的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of the fouled membranes and the backwashing membranes

表 3 反冲洗后膜通量的恢复			
Table 3 Flux recovers of backwashing membranes			
膜样	初始通量	清水反冲洗	
	/L·(m²·h) ⁻¹	通量/L·(m²·h) ⁻¹	通量恢复率/%
PVDF-0	52.02	46.06	88.50
PVDF-2	74.30	67.99	91.50

3 结论

(1) 亲水性无机纳米 Al₂O₃ 的加入改善了 PVDF

膜的亲水性, 使膜通量得到较大提高。

(2) 纳米 Al₂O₃ 颗粒的加入增大了膜表面孔径和表面粗糙度, 但对膜断面微观结构没有产生影响, 通过增大膜表面的有效过滤面积、孔隙率和亲水性而改善了膜的透过性能。

(3) 无机纳米粒子的加入有效地改进了膜的韧性和强度; 纳米改性膜亲水性的增强, 使膜的抗污染性能得到提高。

参考文献:

- [1] 王湛, 吕亚文, 王淑梅, 等. PVDF/CA 共混超滤膜制备及其特性的研究[J]. 膜科学与技术, 2002, **22**(6): 4 ~ 8.
- [2] Nunes S P, Peinemann K V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends[J]. Membr. Sci., 1992, **73**: 25 ~ 35.
- [3] 尹秀丽, 邓桦, 杨溥臣. PVDF/PS 共混超滤膜的研究[J]. 水处理技术, 1997, **23**(2): 131 ~ 134.
- [4] 孙滴青, 钱英, 刘淑秀, 等. 聚偏氟乙烯/磺化聚砜共混相容性及超滤膜研究[J]. 膜科学与技术, 2001, **21**(2): 1 ~ 5.
- [5] 于志辉, 钱英, 付丽. 聚偏氟乙烯/聚丙烯腈共混超滤膜的研究[J]. 膜科学技术, 2000, **20**(5): 10 ~ 16.
- [6] Petrus J C C. Preparation and characterization of microporous membranes obtained from PVDF/PMMA blends [J]. Cienciae Tecnologia, 1998, **8** (1): 67 ~ 74.
- [7] Aerts P, Greenberg A R, Leysen R, *et al.* The influence of filler concentration on the compaction and filtration properties of Zirfon-composite ultrafiltration membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2001, **22-23**: 663 ~ 669.
- [8] Bottino A, Capannelli G, D'Asti V, *et al.* Preparation and properties of novel organic-inorganic porous membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2001, **22-23**: 269 ~ 275.
- [9] Bottino A, Capannelli G, Comite A. Preparation and characterization of novel porous PVDF-ZrO₂ composite membranes[J]. Desalination, 2002, **146**: 35 ~ 40.
- [10] 冯健, 陈平. 利用小角 X 射线散射仪(SAXS)测定超滤膜孔径大小及分布[J]. 膜科学与技术, 1994, **14**(1): 54 ~ 59.
- [11] 张原. 超滤膜污染的机理和控制[J]. 净水技术, 2001, **20**(4): 11 ~ 13.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为。自 2006 年 5 月 1 日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任。我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部

2005 年 12 月 1 日