

纳米 ZnO 改性 PVDF 超滤膜的性能

党承义, 吴震宇, 贾宏宇, 刘宁宁

辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 抚顺 113001

摘要 为改善聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜的亲水性, 增强其在水处理中的应用能力, 采用相转化法制备了纳米 ZnO 改性 PVDF 超滤膜。分析了纳米 ZnO 的添加量对膜结构及性能的影响。通过孔隙率测定、接触角测量、扫描电子显微镜、原子力显微镜、材料试验、超滤实验分别对膜的孔隙率、亲水性、微观结构、机械强度、纯水通量、蛋白截留率及水通量恢复率进行表征。结果表明, 纳米 ZnO 的质量分数为 0.2% 时, 膜的接触角从改性前的 76.3° 降至 63.4°, 亲水性得到明显改善; 孔隙率由 53.4% 升至 54.1%; 拉伸强度由 2.09 MPa 升至 2.82 MPa; 纯水通量、蛋白截留率及水通量恢复率均有一定程度的提高; 膜的断面结构规整, 指状孔的尺寸较大, 膜表面较光滑。

关键词 相转化法; 聚偏氟乙烯; 超滤膜; 纳米 ZnO

膜分离技术作为一种新型分离技术, 具有高效率、低能耗、低成本、安全环保等诸多优点, 在水处理领域有广阔应用前景。膜分离技术的核心部件是膜材料。聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好的化学稳定性、高机械性、耐高温性、耐溶剂性等特点, 是一种性能优良的分离膜材料^[1]。采用相转化法制备的 PVDF 超滤膜内部具有不对称的孔结构, 适用于废水中污染物的分离。但因 PVDF 疏水性较强, 易于被污染而降低分离效率^[2], 使其在水处理方面的应用受到限制。将无机纳米粒子均匀分散到膜基体中的共混改性方法可以明显提高 PVDF 膜的亲水性及抗污染性^[3-4], 成为研究热点之一。目前, 用于共混改性的无机纳米粒子有纳米 TiO₂^[5]、纳米 SiO₂^[6]、纳米 Al₂O₃^[7]、纳米 ZnO^[8,9]、纳米 ZnO₂^[10] 及纳米 Fe₃O₄^[11] 等。以上研究表明, 一定含量的无机纳米粒子能够提高膜的抗污染性、亲水性及机械性能。纳米 ZnO 由于其显著的物理与化学性能而受到人们的关注, 其催化活性、抗菌性、杀菌作用使其在膜催化、生物等领域越来越多地得到重视^[12-14], 从经济方面来说, 它比 TiO₂、Al₂O₃ 价格更低廉。

本文选用纳米 ZnO 对 PVDF 膜进行改性, 利用相转化法制备 PVDF-ZnO 复合平板超滤膜, 探讨纳米 ZnO 的添加量对膜的孔隙率、亲水性、微观结构、机械强度、纯水通量、蛋白截留率及水通量恢复率的影响, 增强 PVDF 膜在水处理中的分离效率及抗污染性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF), FR904, 上海三爱富新材料股份有限公司; N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)和聚乙二醇 4000(PEG 4000), 均为化学纯(CR), 国药集团化学试剂有限公司; 纳米氧化锌, 平均粒径 50 nm, 阿拉丁试剂上海有限公司; 牛血清白蛋白(BSA), $M_w=67000$, 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸盐缓冲溶液(PBS), pH=7.4, 国药集团化学试剂有限公司; 蒸馏水自制。

场发射扫描电子显微镜(SEM), SU8010, 日本日立公司; 原子力显微镜(AFM), NanoWizard II, 德国 JPK 公司; 紫外-可见分光光度计, TU-1901, 北京普析通用仪器有限公司; 接触角测定仪, JC200D1, Biolin Scientific 公司; 电子万能试验机, cmt4503, 美斯特工业系统中国有限公司; 超滤杯, MSC300, 上海摩速科学器材有限公司; 自动双重纯水蒸馏器, SZ-93, 上海亚荣生化仪器厂; 超声波清洗器, KQ250-B, 昆山超声仪器有限公司; 电子天平, BSA223S, 赛多利斯科学仪器有限公司。

1.2 PVDF 超滤膜的制备

将一定量的纳米 ZnO 添加到溶剂 DMAc 中, 经超声波分散 1 h 后, 加入 PVDF 粉末和致孔剂 PEG, 于 80°C 水浴搅拌 24 h (搅拌速度为 200 r/min), 得到透明、均一的铸膜液, 70°C 密封静置脱泡 24 h。用自制刮刀在洁净的玻璃板上刮制成平

收稿日期: 2015-09-24; 修回日期: 2016-01-06

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21204034)

作者简介: 党承义, 硕士研究生, 研究方向为高分子功能膜制备, 电子信箱: dang_shihua@163.com; 刘宁宁(通信作者), 讲师, 研究方向为功能材料的开发与应用, 电子信箱: liuningningf@126.com

引用格式: 党承义, 吴震宇, 贾宏宇, 等. 纳米 ZnO 改性 PVDF 超滤膜的性能[J]. 科技导报, 2016, 34(8): 54-59; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.08.009

均厚度约 200 μm 的液膜,在湿度为 60% 的空气中静置 30 s 后,浸入 25 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水凝固浴中成膜,以脱除溶剂和致孔剂,待测。铸膜液的组成及相应的膜样编号见表 1。

表 1 铸膜液的组成(质量分数)

Table 1 Composition of casting solutions (mass fraction)

编号	PVDF/%	PEG/%	ZnO/%	DMAc/%
PVDF-0	15	3	0	82
PVDF-0.2	15	3	0.2	81.8
PVDF-0.5	15	3	0.5	81.5
PVDF-1	15	3	1	81
PVDF-1.5	15	3	1.5	80.5
PVDF-2	15	3	2	80

1.3 膜的表征

采用干湿重法测定膜的孔隙率^[9];将 PVDF 膜完全干燥后,用躺滴法在接触角测量仪上测定其水接触角,每个样品膜测定 3 次取平均值;利用扫描电子显微镜对膜的断面及亚层结构进行分析,将膜样品经液氮脆断、喷金后置于电镜下观察其液氮脆断的断面以及亚层;利用原子力显微镜对膜的表面形貌进行分析,扫描范围为 5 μm ×5 μm ,扫描模式为轻敲模式,通过软件(NanoWizard Software spm-4.2.61)处理得到三维图及粗糙度参数;膜的拉伸强度及断裂伸长率的测试温度为室温 25 $^{\circ}\text{C}$,拉伸速率为 50 mm/min,拉伸强度与断裂伸长率的结果取 3 个测试数据的平均值。

1.4 过滤实验

利用超滤杯在 0.1 MPa 下测定膜的过滤性能,测试膜的有效过滤面积为 0.0037 m^2 。测定膜的水通量之前,将膜预压 20 min 使其水通量趋于稳定。水通量为

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中, V 为透过水的体积, L ; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为过滤时间, h 。

将 BSA 粉末溶于 PBS 缓冲溶液($\text{pH}=7.4$)中配成 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BSA 溶液。以 BSA 溶液代替水过滤 10 min,收集渗透液。利用紫外-可见分光光度计测量 278 nm 处渗透液的吸光度。截留率为

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_t}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_p 、 C_t 分别为渗透液和原料液中 BSA 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

将过滤 BSA 溶液的膜用蒸馏水清洗 3 次,测量纯水通量 J_0 。经蛋白污染后膜的水通量恢复率为

$$F = \frac{J_1}{J_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, J_1 为清洗后膜的水通量, $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; J_0 为污染前膜的水通量, $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 膜的孔隙率

PVDF-ZnO 膜的孔隙率测定结果如表 2 所示。由表 2 可知,当纳米 ZnO 的添加量为 0.2% (质量分数,下同)时,膜的孔隙率为 54.1%,高于纯 PVDF 膜的孔隙率 53.4%;当纳米 ZnO 的添加量为 0.5% 时,膜的孔隙率达到最大值 59.9%。随着纳米 ZnO 添加量继续增加,孔隙率呈现逐渐下降趋势。当纳米 ZnO 的添加量为 2.0% 时,孔隙率仅为 50.5%,甚至低于纯 PVDF 膜的孔隙率。孔隙率的大小主要受相分离速度和铸膜液黏度 2 个因素的影响,当纳米 ZnO 的添加量较小时,孔隙率受纳米 ZnO 强亲水性的影响显著。在成膜过程中,纳米 ZnO 的存在加速了液-液相分离速度,有利于多孔结构的生成^[5],因此孔隙率增加;继续增加纳米 ZnO 的添加量,铸膜液的黏度增加明显,液-液相分离的速度被降低^[13],不利于多孔结构的生成,因此孔隙率下降。

表 2 PVDF-ZnO 膜的孔隙率、接触角及机械强度

Table 2 Porosity, contact angle and mechanical properties of PVDF-ZnO membranes

编号	孔隙率/%	接触角/($^{\circ}$)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PVDF-0	53.4	76.3	2.09	91
PVDF-0.2	54.1	63.4	2.82	92
PVDF-0.5	59.9	73.4	2.63	162
PVDF-1	54.1	74.5	2.41	92
PVDF-1.5	51.5	66.2	2.29	90
PVDF-2	50.5	67.9	2.48	87

2.2 膜的接触角

接触角反应了膜表面的亲水性。PVDF-ZnO 膜的接触角如表 2 所示。与纯 PVDF 膜相比,改性后膜的接触角都有所减小,说明纳米 ZnO 的加入改善了 PVDF 膜的亲水性。当纳米 ZnO 的添加量为 0.2% 时,接触角最小为 63.4 $^{\circ}$,说明该条件下膜的亲水性最佳。PVDF 膜亲水性的提高有利于其纯水通量乃至分离效率的提高,而且有利于膜抗污染性的提高。

2.3 膜的 SEM 分析

图 1 为 PVDF-ZnO 膜断面的 SEM 图。由图 1 可见,所有的 PVDF 膜都呈现出典型的非对称结构,即上层为致密皮层,下层为较厚的指状孔结构。与纯 PVDF 膜相比,纳米 ZnO 改性的 PVDF 膜断面结构更加规整、均匀。当纳米 ZnO 的添加量从 0 增加到 0.2%,指状孔的尺寸明显变大变长。这是因为在成膜过程中,纳米粒子的亲水性诱导水分子进入膜基体中,加快了液-液相分离的速度,有利于指状孔的生成^[14]。当纳米 ZnO 的添加量从 0.5% 增加到 2%,指状孔的尺寸明显减小。这是因为过量的纳米粒子增加了铸膜液的黏度,降低了液-液相分离的速度^[13],不利于指状孔的生成。

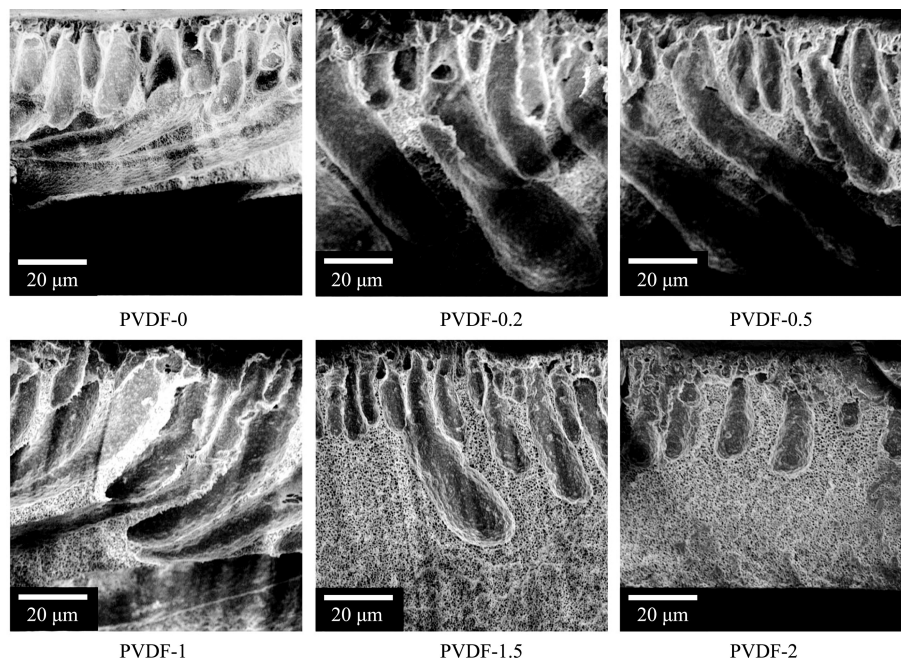


图1 PVDF-ZnO膜断面的SEM图

Fig. 1 Cross-sectional SEM photographs of PVDF-ZnO membranes

图2为PVDF-ZnO膜亚层的SEM图。由图2可见,所有PVDF膜亚层均呈现海绵状形态,但不同纳米ZnO添加量的膜亚层的致密程度有一定的差别。当纳米ZnO的添加量较小时,亚层呈现比较疏松的多孔结构;随着纳米ZnO添加量

的增加,多孔结构变得更加紧凑、更致密;当纳米ZnO的添加量达到2%时,这种现象更明显。这是因为纳米ZnO的加入增加了PVDF高分子之间的交联作用^[9],交联程度的提高,使得其孔结构更加紧凑。

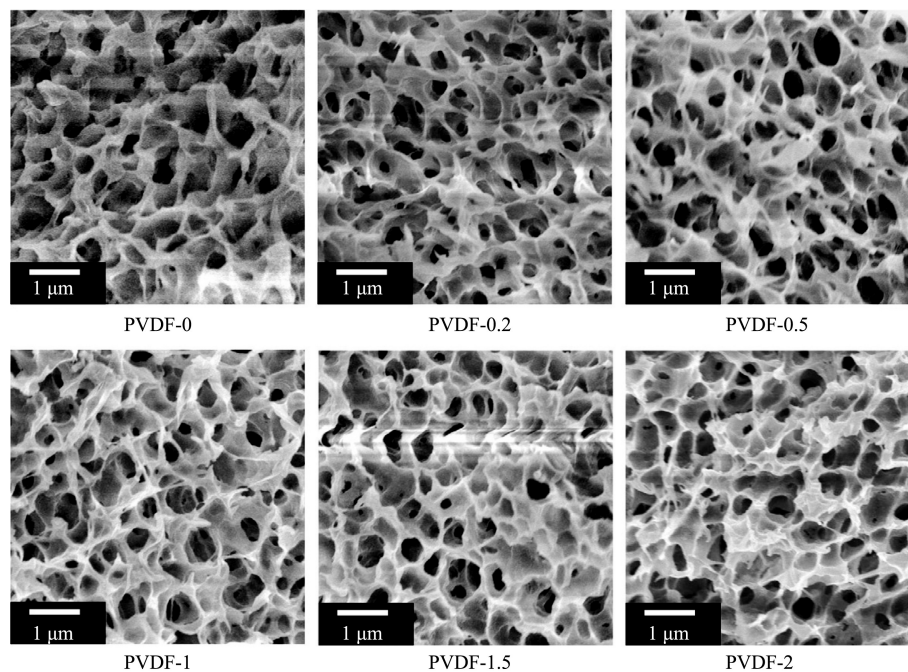


图2 PVDF-ZnO膜亚层的SEM图

Fig. 2 Sub-layer SEM photographs of PVDF-ZnO membranes

2.4 膜的AFM分析

AFM分析可以反映出膜表面的形貌。图3为PVDF-ZnO膜表面的AFM三维图。由图3可见,加入纳米ZnO后,膜的上表面变得明显光滑。经AFM软件分析了扫描范围为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 区域的粗糙度,粗糙度参数如表3所示,其中 R_a 为算术平均粗糙度, R_q 为均方根粗糙度, R_z 为微观不平度十点高度。随着纳米ZnO添加量的增加, R_a 、 R_q 和 R_z 均呈现先减小

后增大的趋势。当纳米ZnO的添加量为1%时, R_a 、 R_q 和 R_z 均出现最小值。这是因为少量的纳米ZnO可以填补PVDF膜多孔的表面,从而使得表面变得光滑。当纳米ZnO含量过高时会发生聚集而增大膜表面的粗糙度。粗糙的表面有利于污染物沉积到膜表面的沟壑中^[9]。因此,光滑的表面污染物沉积概率大大降低。

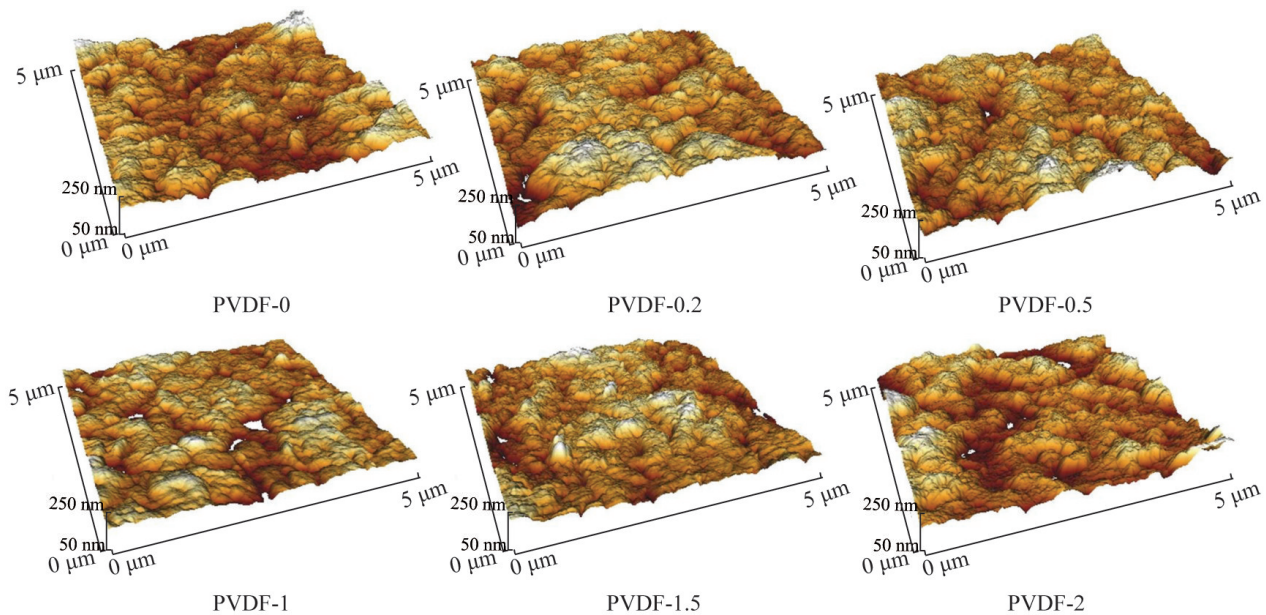


图3 PVDF-ZnO膜表面的AFM三维图

Fig. 3 Three-dimensional AFM images of PVDF-ZnO membrane surface

表3 PVDF-ZnO膜的表面参数

Table 3 Surface parameters of PVDF-ZnO membranes

编号	粗糙度/nm		
	R_a	R_q	R_z
PVDF-0	26.5	35.5	325.3
PVDF-0.2	27.2	34.4	251.1
PVDF-0.5	24.8	32.2	311.5
PVDF-1	17.2	22.7	174.9
PVDF-1.5	21.8	28.3	250.5
PVDF-2	25.7	32.4	243.8

2.5 膜的机械强度

PVDF-ZnO膜的拉伸强度及断裂伸长率如表2所示。由表2可见,纳米ZnO的加入在一定程度上提高了PVDF膜的拉伸强度及断裂伸长率。当纳米ZnO的添加量为0.2%时,膜的拉伸强度达到最大值2.82 MPa;当纳米ZnO的添加量为0.5%时,膜的断裂伸长率高达162%。继续增加纳米ZnO的

含量,膜的拉伸强度和断裂伸长率都开始下降。该现象与膜亚层的SEM结果一致。这是因为少量的纳米ZnO促进了PVDF分子链之间的交联,使得膜的亚层结构变得更紧凑、更致密,因而需要更高的能量去破坏膜的内部结构。但过量的纳米ZnO降低了PVDF分子链之间的结合力,使得膜的机械强度下降。

2.6 膜的纯水通量、截留率及水通量恢复率

图4为PVDF-ZnO膜的纯水通量测试结果。由图4可见,纳米ZnO的加入明显提高了膜的纯水通量。随着纳米ZnO添加量的逐渐增加,PVDF膜的水通量呈现先增加后减小的趋势。当纳米ZnO的添加量从0增加到0.2%,PVDF膜的水通量从由 $107.8\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 升至 $116.8\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;当纳米ZnO的添加量为1%时,水通量达到最大值 $171.2\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这是因为纳米ZnO具有强亲水性和较大的比表面积。纳米颗粒均匀地分散在膜表面和孔隙间,使膜的亲水性提高,有利于水分子的进入,使得水通量增加。当纳米ZnO过量时,铸膜液的黏度增加,减缓了复合膜的成膜进程,阻碍了PVDF高分子链的运动^[9],导致形成的膜结构变得致密,孔隙率降低,水通量下降。

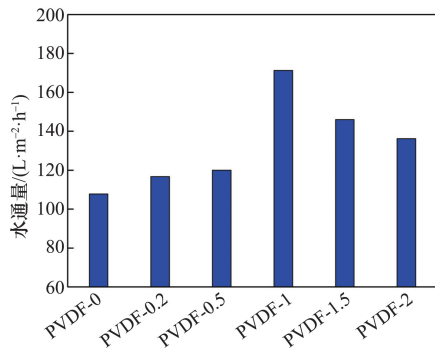


图4 PVDF-ZnO膜的水通量

Fig. 4 Water flux of PVDF-ZnO membranes

图5为PVDF-ZnO膜的蛋白截留率及水通量恢复率的测试结果。蛋白截留率受到孔隙率、亲疏水性及致密程度等多个因素的影响。如图5所示,当纳米ZnO的添加量从0增加至0.2%,PVDF膜的蛋白截留率由47.7%增加至55.7%。这是因为蛋白质是疏水性物质,随着纳米粒子的加入,膜表面亲水性的提高不利于蛋白质的通过,因此蛋白截留率有所提高。当纳米ZnO的添加量继续增加至1%,截留率降低至30.7%,这是因为孔隙率的增加有利于蛋白质的通过。当纳米ZnO的添加量增加至2%时,膜的结构更加致密,孔隙率迅速减小,使得蛋白截留率升高。总而言之,纳米ZnO改性后膜的蛋白截留率比纯PVDF膜有所提高。

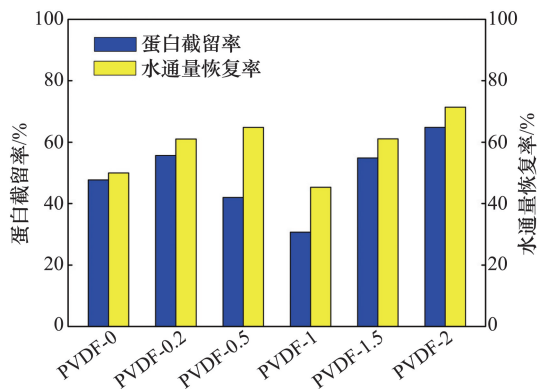


图5 PVDF-ZnO膜的蛋白截留率和水通量恢复率

Fig. 5 Protein rejection and flux recovery efficiency of PVDF-ZnO membranes

水通量恢复率可以用来评价膜的抗污染性。如图5所示,不同含量纳米ZnO改性的PVDF膜的水通量恢复率整体高于纯PVDF膜的水通量恢复率,说明经纳米ZnO改性的PVDF膜的抗污染性得到了提高。这与膜亲水性的提高结果一致。纳米ZnO的添加量为0.2%时,水通量恢复率从改性前的50%升至61%。纳米ZnO的添加量为1.0%时,水通量恢复率达到最低值,甚至低于纯PVDF膜的数值。纳米ZnO的添加量为2.0%时,水通量恢复率达到最大值71.4%。膜的水通量恢复率主要受亲水性和表面粗糙度2个因素的影响。纳米

ZnO的添加量为1.0%时,虽然膜表面很光滑,但因表面亲水性较差而易导致污染物的沉积,很难清洗。纳米ZnO的添加量为2.0%时,膜的亲水性和光滑程度都较好,容易清洗干净,水通量恢复率最高。但此时膜的其他方面性能并不理想。

4 结论

采用相转化法制备了纳米ZnO改性PVDF超滤膜,研究了纳米ZnO的添加量对膜结构和性能的影响。结果表明,纳米ZnO的加入明显改善了膜的结构与性能。当纳米颗粒的添加量为0.2%时,改性效果最佳。与纯PVDF膜相比,改性膜的孔隙率从53.4%增至54.1%;接触角从76.3°下降至63.4°,亲水性改善较明显;纯水通量从107.8 L·m⁻²·h⁻¹升至116.8 L·m⁻²·h⁻¹;蛋白截留率由47.7%增至55.7%;水通量恢复率从50%增至61%,膜的过滤性能得到了明显提高,同时膜的机械强度也有所提高。少量纳米ZnO的加入使得膜的断面结构更加规整,指状孔的尺寸增大,膜的表面变得更加光滑。但过量的纳米颗粒会增加铸膜液的黏度、引起纳米颗粒团聚,从而导致膜的性能下降。

参考文献 (References)

- [1] Vijay K T, Eu J T, Lin M F, et al. Polystyrene grafted polyvinylidene fluoride copolymers with high capacitive performance[J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(9): 2000-2009.
- [2] Fontanovana E, Bahattab M A, Aljlil S A, et al. From hydrophobic to hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by gaining new insight into material's properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(69): 56219-56231.
- [3] Ouyang G, Hussain A, Li J, et al. Remarkable permeability enhancement of polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane by blending cobalt oxide/graphene oxide nanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(86): 70448-70460.
- [4] 孙鸿, 宋华, 芦艳. Al₂O₃/TiO₂/PVDF 杂化超滤膜的制备及其性能研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(18): 2558-2563.
Sun Hong, Song Hua, Lu Yan. Preparation and performances research of Al₂O₃/TiO₂/PVDF hybrid ultrafiltration membrane[J]. *Functional Materials*, 2012, 43(18): 2558-2563.
- [5] Wang Q Y, Wang Z W, Zhang J, et al. Antifouling behaviours of PVDF/nano-TiO₂ composite membranes revealed by surface energetics and quartz crystal microbalance monitoring[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(82): 43590-43598.
- [6] Yu L Y, Xu Z L, Shen H M, et al. Preparation and characterization of PVDF-SiO₂ composite hollow fiber ultrafiltration membrane by Sol-Gel method[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 337(2): 57-65.
- [7] Lu Y, Yu S L, Chai B X, et al. Effect of nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 276(1/2): 162-167.
- [8] Balta S, Sotto A, Luis P, et al. A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 389: 155-161.
- [9] Hong J M, He Y. Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes[J]. *Desalination*, 2012, 302: 71-79.
- [10] Pang R Z, Li X, Li J S, et al. In situ preparation and antifouling

- performance of ZrO₂/PVDF hybrid membrane[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(12): 2592-2598.
- [11] Du J, Wu L, Tao C Y, et al. Preparation and characterization of Fe₃O₄/PVDF magnetic composite membrane[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, 20(5): 98-107.
- [12] Yang J M, Zhang W, Liu Q, et al. Porous ZnO and ZnO-NiO composite nano/microspheres: synthesis, catalytic and biosensor properties[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(93): 51098-51104.
- [13] 荣华, 王富美, 王岁, 等. 微/纳米ZnO绒球的制备及对混合污水的光降解[J]. *石油化工高等学校学报*, 2015, 28(1): 7-11.
Rong Hua, Wang Fumei, Wang Sui, et al. Preparation of micro/nano ZnO pompons and its activity on photodegradation of dyeing sewage[J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2015, 28(1): 7-11.
- [14] 李秀萍, 李秀荣, 赵荣祥, 等. 均匀沉淀法制备纳米ZnO及其光催化研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2014, 34(1): 39-42.
Li Xiuping, Li Xiurong, Zhao Rongxiang, et al. Preparation of nano-ZnO with homogeneous precipitation and its photocatalytic property[J]. *Journal of Liaoning Shihua University*, 2014, 34(1): 39-42.
- [15] Soroko I, Livingston A. Impact of TiO₂ nano particles on morphology and performance of cross-linked polyimide organic solvent nano filtration (OSN) membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 343(1/2): 189-198.

Study on the performance of PVDF ultrafiltration membrane modified by nano-ZnO

DANG Chengyi, WU Zhenyu, JIA Hongyu, LIU Ningning

College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract Polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes modified by nano-ZnO are prepared by phase inversion method to improve their hydrophilicity and enhance application in water treatment. The effects of nano-ZnO amount on the structure and performances of the membranes are investigated. The porosity, hydrophilicity, microstructure, mechanical strength, pure water flux, protein rejection and flux recovery efficiency are characterized by porosity measurement, contact angle measurement, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), mechanical property test and ultrafiltration experiments, respectively. The results show the following. When the mass fraction of nano-ZnO is 0.2%, the contact angle of the membrane is decreased from 76.3° to 63.4°, indicating a significant hydrophilic improvement. The porosity increases from 53.4% to 54.1% and the tensile strength increases from 2.09 MPa to 2.82 MPa. Pure water flux, protein rejection and flux recovery efficiency are improved to a certain degree. The cross-section structure of the membrane is regular, the size of finger-like hole is large and the surface of the membrane is smooth.

Keywords phase inversion method; polyvinylidene fluoride; ultrafiltration membrane; nano-ZnO

(编辑 田恬)