

用于海水淡化的氧化石墨烯/聚酰亚胺复合薄膜的性能研究

单体坤,江瑞,杜朋朋*

(青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061)

摘要:将改进Hummer法合成的氧化石墨烯(GO)分散到聚酰亚胺(PI)基体中,运用真空抽滤装置制备用于海水淡化的GO/PI复合薄膜,对复合薄膜的性能进行研究。结果表明:适量的GO(质量分数为0.010)能够明显改善薄膜的表面形貌,消除或减少薄膜表面孔洞和裂纹;与PI薄膜相比,GO/PI复合薄膜的亲水性能和拉伸性能提高;加入适量的GO(质量分数为0.010)后,复合薄膜具有较好的脱盐性能,且随着温度升高,脱盐性能提高,当温度达到75℃时,其具有较大的离子去除率(99.4%)和水渗透量($36.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$);经多次试验后,复合薄膜的脱盐性能仍能保持较高水平,稳定性较好。GO/PI复合薄膜有望成为一种用于海水淡化的新型反渗透薄膜。

关键词:氧化石墨烯;聚酰亚胺;复合薄膜;反渗透薄膜;海水淡化;脱盐性能

中图分类号:TQ323.7;TQ127.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)03-0170-07

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.03.0170



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

农业、工业和生活所需的淡水资源短缺是现今社会面临的巨大挑战^[1]。海水淡化技术可以在不损害天然淡水生态系统的前提下稳定地提供淡水,被普遍认为是能够实现持续提供无限量淡水的有效方法,且海水淡化过程也可实现水净化。

反渗透法是通过施加压力迫使水分子穿过渗透薄膜,从高浓度溶液向低浓度溶液扩散的一种海水淡化技术,其因具有能耗低的优点而得以广泛应用^[2]。反渗透系统的核心部件是反渗透薄膜,因此开发高性能反渗透薄膜一直是反渗透领域研究的焦点。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种衍生物,其含有较多的含氧官能团,如羟基(-OH)、羧基(-COOH)、羰基(-C=O)和环氧化物等^[3-6]。聚酰亚胺(PI)是一种高性能多功能材料,在航空航天、微电子和储能等领域应用广泛,具有良好的成型加工性能和电学稳定性,可用作各种薄膜材料的基体。

本工作将改进Hummer法合成的GO分散到PI基体中,运用真空抽滤装置制备用于海水淡化的

GO/PI复合薄膜,并对其表面特性、红外光谱、X射线衍射(XRD)谱、亲水性、拉伸性能和脱盐性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

石墨粉末(粒径为 $6.5 \mu\text{m}$),英国Alfa Aesar公司产品;PI(粒径为 $13 \sim 18 \mu\text{m}$),东莞市展阳高分子材料有限公司产品;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(分析纯),福晨(天津)化学试剂有限公司产品;浓硫酸(H_2SO_4)(纯度为98%)、高锰酸钾(KMnO_4)(纯度为99.5%),国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 试样制备

1.2.1 GO

以片状石墨为原料,采用改进Hummers方法合成GO,具体方法如下。根据A. M. Dimiev等^[7]的研究,首先对石墨进行 H_2SO_4 渗透,以实现石墨层的嵌入,然后使用 KMnO_4 氧化插层,最后石墨氧化物层之间的共价硫酸盐被水解并氧化,得到GO水分散体。将GO水分散体在YL-100S型超声波清洗机(上海猎途电子科技有限公司产品)中超声处理30 min,然后放入TGL-16A型离心机(江苏科析仪器有限公司产品)中以 $8\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心

作者简介:单体坤(1977—),男,山东青岛人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事高分子材料加工机械的教学和科研工作。

*通信联系人(duweijielovesui@163.com)

30 min,以除去未被氧化的石墨,离心物经过冷冻、干燥、静置12 h,制得GO。

1.2.2 GO/PI复合薄膜

称取一定质量的GO加入到5 mL DMF中,制备出不同GO质量分数(分别为0,0.005,0.010和0.020)的GO/DMF混合分散液。在搅拌的条件下,缓慢地向混合分散液中加入1.564 g PI,然后超声混合30 min,混合溶液静置12 h,待气泡完全除去后保存备用。

将上述备用溶液加水稀释后静置,以除去气泡。待溶液完全脱气后注入真空抽滤装置抽滤3 h,成型薄膜先缓慢浸入环境温度下的水浴中6 h,然后在60 °C下干燥1 h,得到GO/PI复合薄膜。

2 结果与讨论

2.1 表面特性

采用SU8010型高分辨场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)(日本日立公司产品)观察PI薄膜和GO/PI复合薄膜的表面形貌,如图1所示。

从图1可以看出:PI薄膜表面存在较大孔洞和较多裂纹;加入0.005质量分数GO后,复合薄膜表面的孔洞和裂纹大幅减少;当GO质量分数增至0.010时,复合薄膜的表面光滑平整,几乎无孔洞、裂纹或其他缺陷;当GO质量分数增至0.020时,复合薄膜的表面又出现部分裂纹和较大的宏观

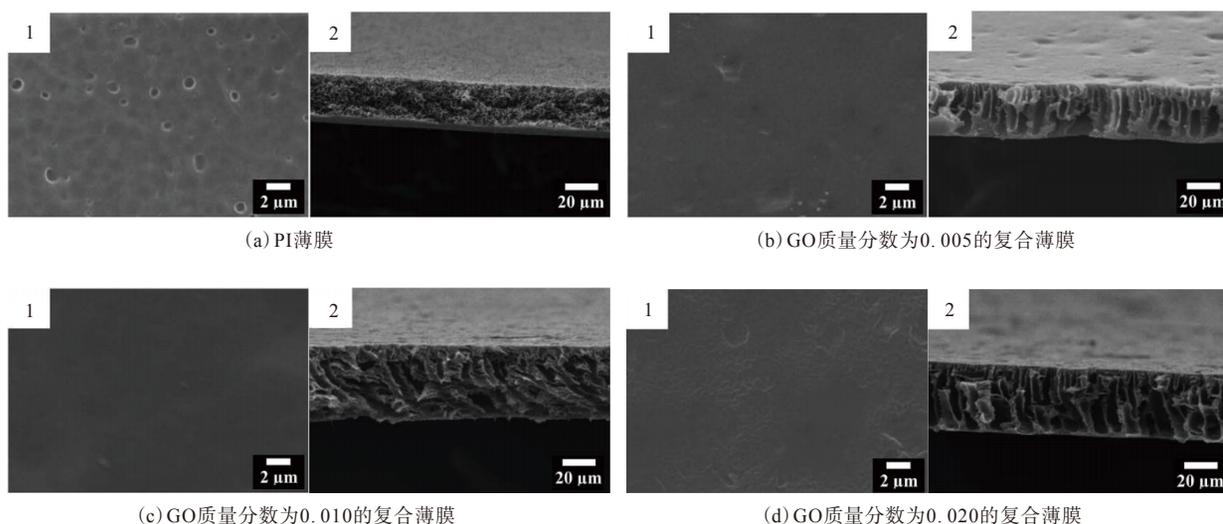
缺陷。分析认为,GO的高表面极性使其在PI基体中具有较好的分散性,但过量的GO会增大体系粘度,从而减缓GO向薄膜表面移动,导致其与PI发生聚集^[8]。

从图1还可以看出:PI薄膜的横截面为海绵状多孔结构;复合薄膜的横截面存在较为致密的顶层与较大孔隙的中间层(不对称多孔结构)。这表明GO改变了薄膜的内部结构,对形成致密、不对称多孔结构的复合薄膜起着重要作用,其原因可能是GO上的亲水基团增大了成膜过程中溶剂和非溶剂的交换速率^[9]。

2.2 红外光谱

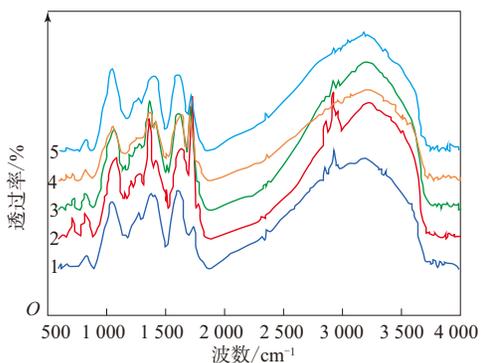
采用VERTEX型红外光谱(IR)仪(德国布鲁克公司产品)运用全反射分析法测试PI薄膜、GO和GO/PI复合薄膜的IR谱,结果如图2所示。

从图2可以看出:PI薄膜在1 725 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,这是由酰亚胺基团中C=O的对称伸缩振动所引起的;在1 383 cm^{-1} 处的吸收峰是酰亚胺基团中的C-N的伸缩振动引起的;在1 510 cm^{-1} 处的吸收峰则是C-N-H的伸缩振动引起的。GO/PI复合薄膜的红外光谱整体形状差别不大,特征峰的位置基本相同,与GO相比,其1 382 cm^{-1} 处的O-H峰强度下降,在1 066 cm^{-1} 处的C-O-C峰强度升高,这些峰强度的变化证实了GO与PI之间的反应。



1—表面;2—横截面。

图1 PI薄膜和GO/PI复合薄膜的SEM照片



1—PI薄膜;2—GO;复合薄膜的GO质量分数:3—0.005,4—0.010,5—0.020。

图2 PI薄膜、GO和GO/PI复合薄膜的IR谱

2.3 亲水性

采用SL200KB型接触角测量仪(广州微平科技服务有限公司产品)对PI薄膜和GO/PI复合薄膜进行水接触角(CA)测试,结果如图3所示。

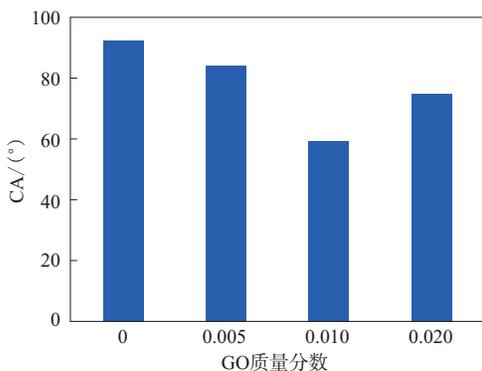


图3 PI薄膜和GO/PI复合薄膜的CA

从图3可以看出:PI薄膜的CA为92°;加入0.005质量分数GO后,由于GO上存在亲水基团,复合薄膜的CA减小;当GO质量分数增至0.010时,复合薄膜的CA减至59°,说明该薄膜更具亲水性,这是由GO相转变过程中向薄膜表面迁移所引起的;当GO质量分数达到0.020时,复合薄膜的CA又增至75°,这可能是由于过量的GO导致体系粘度增大,阻碍了GO向薄膜表面扩散。

2.4 XRD谱

采用Ultima IV型X射线衍射(XRD)仪(日本日立公司产品)测试PI薄膜、GO和GO/PI复合薄膜的XRD谱,如图4所示。

将本试验测试的XRD谱与ICDD(国际衍射数据中心)数据库相应的XRD谱进行比较,推测出试

样的内部结构。

从图4可以看出:几种薄膜的XRD谱形状相似,均在 2θ 为 11° 处出现峰值;PI薄膜在 2θ 为 21° 左右处出现较小峰值;当GO质量分数为0.005时,复合薄膜在 2θ 为 20° 处出现峰值,说明复合薄膜的结晶性质更偏向于PI薄膜;随着GO质量分数增大,复合薄膜在 2θ 为 20° 处的峰趋于平缓,呈现出GO的XRD谱特征,这是因为GO增强了薄膜的整体结晶度。

2.5 拉伸性能

薄膜的拉伸性能通过拉伸强度和弹性模量进行评估。将试样裁成 $2\text{ cm}\times 2\text{ mm}$ 的长条进行拉伸性能试验,拉伸速率为 $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,试验结果如图5所示。

从图5可以看出:4种薄膜的拉伸强度均大于9.5 MPa,较此前报道过的GO膜或GO聚合物膜大得多^[9-10];当GO引入PI后,复合薄膜的拉伸强度有所减小;与PI薄膜相比,随着GO质量分数增大,复合薄膜的弹性模量由310 MPa增至382 MPa,这是因为GO自身具有较大的长径比;GO质量分数由0.010增至0.020时,复合薄膜的弹性模量增幅较小,这是因为过量的GO限制了PI分子链的相互作用。

2.6 脱盐性能

2.6.1 离子去除率和水渗透量

在实验室内配置质量分数为0.035的氯化钠水溶液,用以模拟海水,然后运用反渗透装置,在 30°C 下对PI薄膜和GO/PI复合薄膜进行离子去除率和水渗透量测试,结果如图6所示(抽滤时间为2 h)。

从图6可以看出:4种薄膜的离子去除率差别不大,均达到99.5%以上;PI薄膜的水渗透量较小,随着GO的加入,复合薄膜的水渗透量大幅增大;当GO质量分数为0.010时,复合薄膜的水渗透量增至 $15.5\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,这是因为复合薄膜内的GO上存在大量亲水官能团,促进了薄膜与水分子的吸附和扩散,增大了薄膜的水渗透量;当GO质量分数增至0.020,复合薄膜的水渗透量又减小,说明过量的GO会在薄膜中聚集,与水的接触面积大大减小,使其原有的亲水性能减弱,因此薄膜整

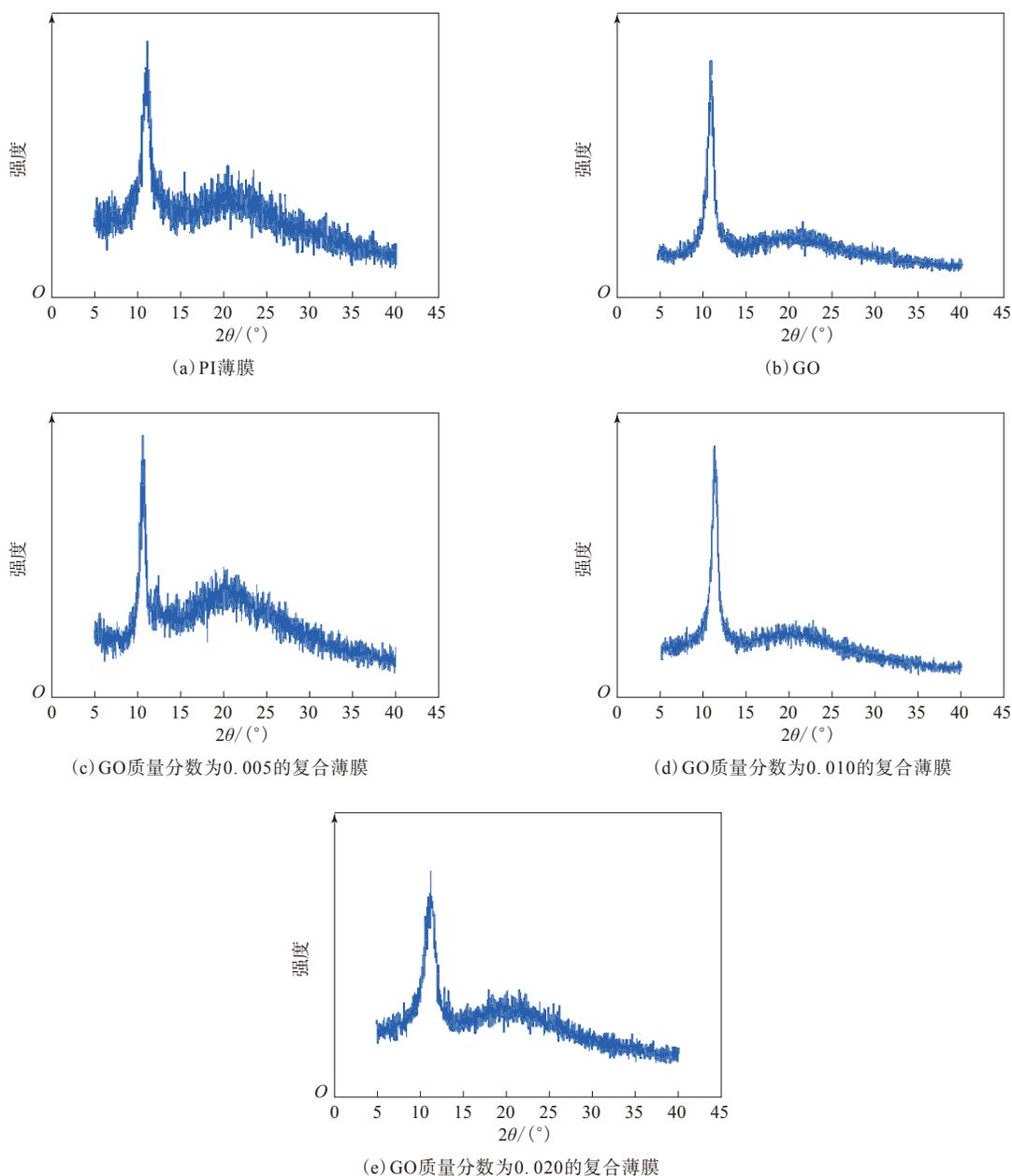


图4 PI薄膜、GO和GO/PI复合薄膜的XRD谱

体的水渗透量减小。

2.6.2 与温度的关系

运用反渗透装置,在氯化钠水溶液质量分数为0.035的条件下,研究PI薄膜和GO/PI复合薄膜脱盐性能与温度的关系,结果如图7和8所示(抽滤时间为2 h)。

从图7和8可以看出:随着温度的升高,4种薄膜的离子去除率均未发生大的变化,说明其具有

优异的热稳定性能;4种薄膜的水渗透量大小顺序为GO质量分数为0.010的复合薄膜、GO质量分数为0.020的复合薄膜、GO质量分数为0.005的复合薄膜和PI薄膜,且随着温度的升高4种薄膜的水渗透量增大,分析认为,根据热力学理论^[11],一方面当温度升高时,氯化钠水溶液受热膨胀,压力增大,增强了水分子穿透薄膜的驱动力,另一方面水分子的热运动随着温度的升高而变得剧烈,加快

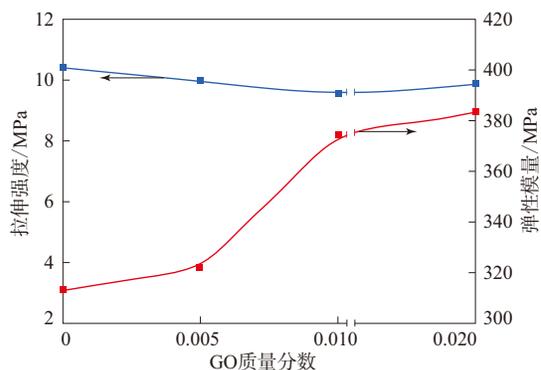


图5 PI薄膜和GO/PI复合薄膜的拉伸性能

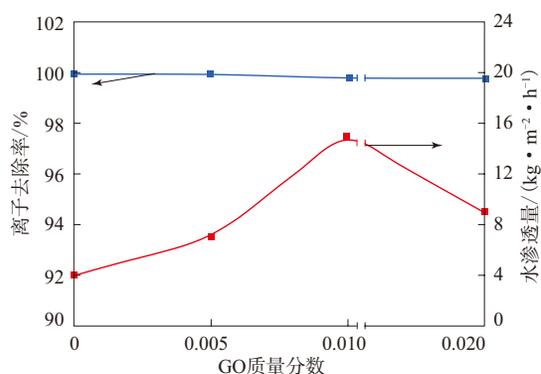


图6 PI薄膜和GO/PI复合薄膜的离子去除率和水渗透量

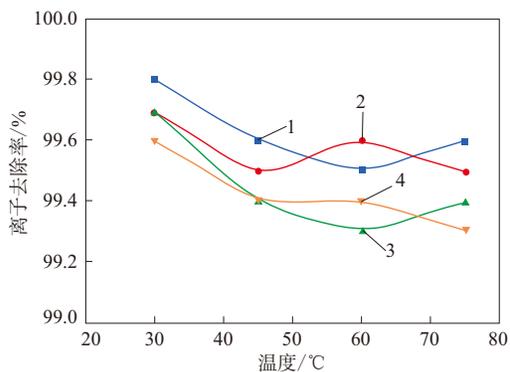
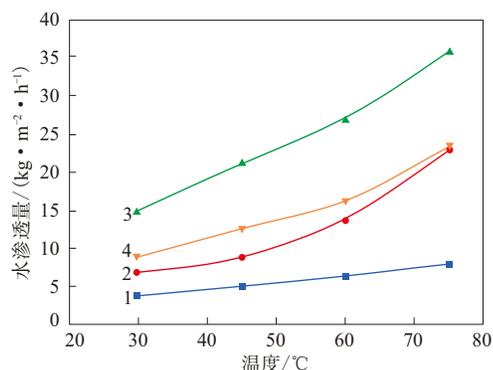
图7 PI薄膜和GO/PI复合薄膜的离子去除率与温度的关系
1—PI薄膜;复合薄膜的GO质量分数;2—0.005,3—0.010,4—0.020。

图7 PI薄膜和GO/PI复合薄膜的离子去除率与温度的关系

了其通过薄膜的扩散速率。

2.6.3 与氯化钠水溶液质量分数的关系

选取GO质量分数为0.010的GO/PI复合薄膜作为研究对象,运用反渗透装置,研究在相同温度(30℃)下其脱盐性能与氯化钠水溶液质量分数的关系,结果如图9和10所示(抽滤时间为2h)。



注同图7。

图8 PI薄膜和GO/PI复合薄膜的水渗透量与温度的关系

从图9和10可以看出:随着氯化钠水溶液质量分数的增大,复合薄膜的离子去除率维持在99.5%以上,说明其具有极强的离子排斥能力,该结果与此前报道的结果一致^[9,12];当氯化钠水溶液质量分数由0.02增至0.10时,复合薄膜的水渗透量由

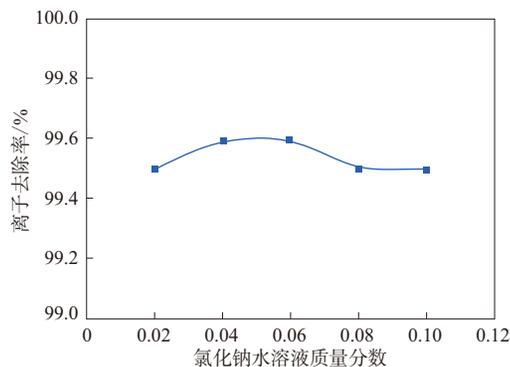


图9 GO/PI复合薄膜的离子去除率与氯化钠水溶液质量分数的关系

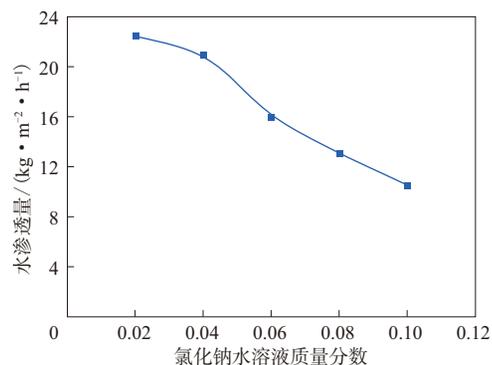


图10 GO/PI复合薄膜的水渗透量与氯化钠水溶液质量分数的关系

22.4 kg·m⁻²·h⁻¹减至10.7 kg·m⁻²·h⁻¹,说明复合薄膜的水渗透量受氯化钠水溶液质量分数的影响较大,其原因可能是,盐离子通过薄膜孔的过程由孔径和离子与薄膜孔之间的静电作用决定,当氯化钠水溶液质量分数增大时,氯化钠水溶液与薄膜之间的界面发生浓差极化,更多的盐会沉积在薄膜外表面上,导致界面静电作用增强,水分子活性大大降低,因此水渗透量显著减小。

2.6.4 稳定性

选取GO质量分数为0.010的GO/PI复合薄膜为研究对象,运用反渗透装置研究其在30℃下对质量分数为0.035的氯化钠水溶液过滤的脱盐性能的稳定性(抽滤时间为2h),试验结果如图11所示。试验分为5组,每组时间间隔为24h,前4组试验依次进行,第5组试验开始前用去离子水对薄膜进行冲洗,冲洗时间为0.5h。

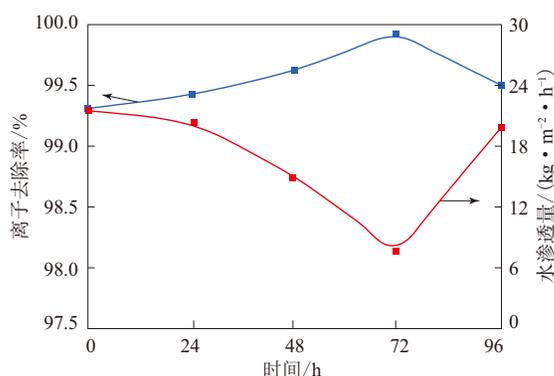


图11 GO/PI复合薄膜脱盐性能的稳定性

从图11可以看出:在前4次试验中,随着使用次数增多,复合薄膜的离子去除率增大,水渗透量减小;在第4次试验后,复合薄膜的水渗透量为7.4 kg·m⁻²·h⁻¹;在第5次试验时,经去离子水冲洗后,复合薄膜的水渗透量增至19.8 kg·m⁻²·h⁻¹,基本恢复至第1次试验时的结果。

3 结论

(1)适量的GO(质量分数为0.010)能够明显改善GO/PI复合薄膜的表面形貌,消除或减少薄膜表面孔洞和裂纹。与PI薄膜相比,GO/PI复合薄膜的亲水性能和拉伸性能提高。

(2)脱盐试验结果表明,加入适量的GO(质量分数为0.010),GO/PI复合薄膜具有较好的脱盐性能,且随着温度升高,复合薄膜的脱盐性能提高,当温度达到75℃时,其具有较大的离子去除率(99.4%)和水渗透量(36.1 kg·m⁻²·h⁻¹)。经多次试验后,复合薄膜的脱盐性能仍能保持较高水平,稳定性较好。

(3)鉴于GO/PI复合薄膜较多的优异性能,其有望成为一种用于海水淡化的新型反渗透薄膜。

参考文献:

- [1] 郑智颖,李凤臣,李倩,等.海水淡化技术应用研究及发展现状[J].科学通报,2016,61(21):2344-2358.
- [2] Elimelech M, Phillip W A. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment[J]. Science, 2011, 333(6043):712-717.
- [3] Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of Graphite Oxide Revisited[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(23):4477-4482.
- [4] 何树威,王孟高,马梦莉,等.氧化石墨烯改性天然胶乳的优化试验[J].橡胶工业,2019,66(2):116-120.
- [5] Gao W, Alemany L B, Ci L, et al. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide[J]. Nature Chemistry, 2009, 1(5):403-408.
- [6] 苏甜,谢丽丽,郑龙,等.十八胺改性氧化石墨烯/乳聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能研究[J].橡胶工业,2019,66(2):89-96.
- [7] Dimiev A M, Tour J M. Mechanism of Graphene Oxide Formation[J]. ACS Nano, 2014, 8(3):3060-3068.
- [8] Zhao L, Cheng C, Chen Y F, et al. Enhancement on the Permeation Performance of Polyimide Mixed Matrix Membranes by Incorporation of Graphene Oxide with Different Oxidation Degrees[J]. Polym. Adv. Technol., 2015, 26:330-337.
- [9] Wang Z, Yu H, Xia J, et al. Novel GO-blended PVDF Ultrafiltration Membranes[J]. Desalination, 2012, 299:50-54.
- [10] Yang L J, Tang B B, Wu P Y. UF Membrane with Highly Improved Flux by Hydrophilic Network between Graphene Oxide and Brominated Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)[J]. Mater. Chem. A, 2014, 2(43):18562-18573.
- [11] Feng B, Xu K, Huang A S. Synthesis of Graphene Oxide/Polyimide Mixed Matrix Membranes for Desalination[J]. RSC Adv., 2017, 7:2211-2217.
- [12] Hu K S, Gupta M K, Kulkarni D D, et al. Ultra-robust Graphene Oxide-silk Fibroin Nanocomposite Membranes[J]. Adv. Mater., 2013, 25:2301-2307.

收稿日期:2019-09-16

Properties of Graphene Oxide/Polyimide Composite Film for Seawater Desalination

SHAN Tikun, JIANG Rui, DU Pengpeng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The graphene oxide (GO) synthesized by the improved Hummer method was dispersed in the polyimide (PI) matrix, the GO/PI composite film for the seawater desalination was prepared by using a vacuum filtration device, and the properties of the composite film were studied. The results showed that, with the appropriate amount of GO (mass fraction was 0.010), the surface morphology of the film was significantly improved, and the surface holes and cracks of the films were eliminated or reduced. Compared with PI film, the hydrophilic property and tensile property of GO/PI composite films were improved. After adding an appropriate amount of GO (mass fraction was 0.010), the composite film had better desalination property, and as the temperature increasing, the desalination property was improved. When the temperature reached 75 °C, the composite film had a large ion removal rate (99.4%) and water permeability ($36.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). After several tests, the desalination property of the composite films could still be maintained at a high level, showing good stability. GO/PI composite film showed great potential to be used as the reverse osmosis film for the seawater desalination.

Key words: GO; PI; composite film; reverse osmosis film; seawater desalination; desalination property

普利司通扩大区域载重轮胎产品线 美国《现代轮胎经销商》(www.modertiredealer.com) 2019年12月26日报道如下。

据普利司通官方称,普利司通美洲公司已推出提供“湿天气条件下最佳性能”的新全轮位载重轮胎, Bridgestone M704轮胎(见图1)专为皮卡和送货服务车辆而设计,特别适合转向和驱动轴轮位。



图1 Bridgestone M704轮胎

该轮胎15.9 mm (20/32英寸)厚的胎面具有长磨损寿命,设计的胎面花纹提供优异的湿地牵引

性能,宽而贯通的花纹沟适于排水。另外,该轮胎还具有三峰山雪花认证标志。

该N速度级轮胎在美国和加拿大市场的现有规格为225/70R19.5。

(吴秀兰摘译 赵敏校)

一种新型高分子步道砖 由青岛欧特美交通装备有限公司申请的专利(公开号 CN 110204250A,公开日期 2019-09-06)“一种新型高分子步道砖”,涉及的步道砖主体结构包括表面耐磨层、耐磨层和补强层。其中,表面耐磨层由不饱和树脂、玻璃鳞片和防滑橡胶颗粒组成,耐磨层由不饱和树脂、玻璃钢颗粒、氢氧化铝、陶瓷微珠、色浆和消泡剂组成,补强层由不饱和树脂、淘沙、石粉、漂珠、轻质碳酸钙、玻璃微珠和色浆组成。该步道砖耐污性强,外观色彩鲜艳,添加的防滑橡胶颗粒赋予其防水滑性能,在废旧物循环利用的同时保护了生态环境。

(本刊编辑部 赵敏)