

江苏省自然科学基金项目 (BK20170249) 资助出版
江苏省高等学校自然科学研究项目 (17KJB610012) 资助出版
徐州工程学院科研项目 (XKY2016121) 资助出版
徐州工程学院学术著作出版基金资助出版
Australia Research Council (DP110103533) 资助出版

孟娜 / 著

聚合物/氧化石墨烯纳米 复合膜制备及其分离性能研究

*Juhewu/Yanghua Shimoxi Nami
Fuhemo Zhibei Jiqi Fenli Xingneng Yanjiu*

大学出版社

of Mining and Technology Press

江苏省自然科学基金项目(BK20170249)资助出版

江苏省高等学校自然科学研究项目(17KJB610012)资助出版

徐州工程学院科研项目(XKY2016121)资助出版

徐州工程学院学术著作出版基金资助出版

Australia Research Council (DP110103533)资助出版

聚合物/氧化石墨烯纳米 复合膜制备及其分离性能研究

孟 娜 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书通过不同方式来合成高性能氧化石墨烯(GO)复合膜,并采用先进的仪器和技术手段对膜的结构和性能进行表征;建立了GO交联在聚合物膜表层时水在复合膜传输中的动力学模型,提出了水在PVDF/GO复合膜传输中的数学模型;建立了GO内嵌于聚合物时的这种复合膜的水传输数学表达式,揭示了不同GO含量及还原程度会对聚合物/氧化石墨烯复合膜结构和性能产生影响。相关研究成果对聚合物/氧化石墨烯复合膜的发展及其在水处理领域的应用具有重要的理论指导意义。

本书适合于水污染控制及高分子材料研究人员和相关专业人员阅读,也可作为有关院校环境工程和材料工程专业学生、研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物/氧化石墨烯纳米复合膜制备及其分离性能研究/孟娜著. —徐州:中国矿业大学出版社, 2017.9

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3710 - 1

I. ①聚… II. ①孟… III. ①石墨—纳米材料—膜材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第227224号

书 名 聚合物/氧化石墨烯纳米复合膜制备及其分离性能研究
著 者 孟 娜
责任编辑 周 红
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司
开 本 787×960 1/16 印张 9.25 彩插 9 字数 205千字
版次印次 2017年9月第1版 2017年9月第1次印刷
定 价 36.00元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

传统超滤膜因内在疏水性,导致膜污染问题严重,进而受膜寿命较短问题困扰。近年来由于纳米聚合物复合膜具有优越的物理拉伸性能、热稳定性、选择过滤性能等特征,其受到广泛应用。在众多纳米材料中,氧化石墨烯及其衍生物,一种只有一个原子层厚度的二维纳米材料,因其具有显著的导电、机械以及热稳定性得到越来越多的关注。本书通过不同方式来合成高性能聚合物/氧化石墨烯纳米复合膜,并系统研究了氧化石墨烯对所合成复合膜的形貌、表面孔隙率、机械性能以及分离性能的影响。

本书利用扫描电镜、透射电镜、原子力显微镜表征复合膜表面的形貌特征,利用接触角测试表征膜表面的亲水性能,同时采用红外光谱、拉曼光谱、X射线能谱仪、X射线衍射表征复合膜表面的化学性质,并测试了复合膜的通量、截留率、机械性能以及杀菌性能。本书着重反映了以下研究成果:①研发了一种简单易操作的方法将GO交联在聚合物超滤膜上来合成纳滤膜,并采用先进的仪器和技术手段对膜的结构和性能进行表征;②建立了GO交联在聚合物膜表层时水在复合膜传输中的动力学模型;③提出了水在PVDF/GO复合膜传输中的数学模型(当把GO嵌入在聚合物内部时),建立了GO内嵌于聚合物时的这种复合膜的水传输数学表达式;④揭示了不同GO含量及还原程度会对聚合物/氧化石墨烯膜复合膜结构和性能产生影响。

全书共分六章,第一章介绍了相关领域研究成果及现状综述;第二章介绍了样品制备与实验方法;第三章着重介绍了水在氧化石墨烯/聚合物复合膜传输中的动力学模型构建;第四章介绍了凝固浴 GO 对氧化石墨烯/聚合物复合膜的影响机理;第五章在第三章和第四章研究成果的基础上进行深入讨论,氧化石墨烯镶嵌聚合物基质制备复合超滤膜;第六章采用氧化石墨烯赋存于聚合物表面的方法制备复合膜。

本书的研究工作得到了澳大利亚莫纳什大学的 Xiwang Zhang 教授、Huanting Wang 教授、Wei Shen 教授等的指导,感谢澳大利亚莫纳什大学的 Rebecca Claire, Eve Priestley, Xiya Fang, Yu Chen, Emily Wang, Xiangkang Zeng, Huiyuan Liu, Gen Wang, Nicholas Low, Ezzat 等博士和中国矿业大学环境与测绘学院实验中心丁毅老师对实验、图件绘制提供的帮助,中国矿业大学环境与测绘学院的王丽萍教授、冯启言教授、刘汉湖教授、李燕副教授、王立章副教授、张传义副教授等提供的宝贵意见。

本书的出版得到了徐州工程学院学术著作出版基金、江苏省自然科学基金项目(BK20170249)、江苏省高等学校自然科学基金项目(17KJB610012)、徐州工程学院科研项目(XKY2016121)和 Australia Research Council (DP110103533)的资助,在此一并表示感谢。

最后,由于著者水平所限,书中不足之处在所难免,敬请专家、同行和广大读者批评指正。

著 者

2017年8月16日

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
第二节 超滤膜技术	2
第三节 石墨烯及其衍生物	11
第四节 石墨烯及其衍生物与聚合物复合膜研究进展	18
第五节 存在问题与研究内容	30
第二章 样品制备与实验方法	34
第一节 材料与仪器	34
第二节 GO 合成方法	36
第三节 聚合物/氧化石墨烯纳米复合膜合成方法	37
第四节 实验测试方法	40
第三章 水在氧化石墨烯/聚合物复合膜中传输动力学模型构建	47
第一节 合成氧化石墨烯特征分析	47
第二节 水在氧化石墨烯/聚合物复合膜中传输动力学模型构建	51
第三节 小结	54
第四章 凝固浴 GO 对氧化石墨烯/聚合物复合膜的影响机理	57
第一节 PS/GO 膜结构特征及性能分析	58
第二节 凝固浴中 GO 浓度对 PS/GO 膜的结构和性能的影响	62

第三节	凝固浴 GO 对氧化石墨烯/聚合物复合膜影响机理剖析	65
第四节	小结	67
第五章	氧化石墨烯镶嵌聚合物基质制备复合超滤膜	69
第一节	PVDF/GO 复合超滤膜的结构和性能分析	70
第二节	GO 浓度及还原程度对 PVDF/GO 复合超滤膜结构和性能影响	79
第三节	水在 PVDF/GO 复合膜中的传输动力学研究	83
第四节	小结	92
第六章	氧化石墨烯赋存于聚合物表面制备复合膜	94
第一节	BPPO 与 GO 交联表征	96
第二节	GO 浓度对 BPPO/GO 复合膜形貌以及微观结构的影响分析	100
第三节	BPPO/GO 复合纳滤膜的稳定性研究	102
第四节	GO 浓度对 BPPO/GO 复合纳滤膜性能影响分析	103
第五节	水在 BPPO/GO 复合膜中传输动力学过程研究	109
第六节	小结	116
参考文献		118
附录		136
附图		143

第一章 绪 论

第一节 概述

水资源是地球上最为宝贵的资源,是人类社会赖以生存和发展的基础。水资源的短缺和水质的安全直接关乎民生大计,同时更是严重影响着人类社会的可持续发展。尽管地球表面约有四分之三的面积被水覆盖着,但是可利用的淡水资源十分稀少,主要是江河湖泊和地下水,其储水量约占地球总水量的 0.266%^[1]。近年来在我国淡水资源匮乏的问题也尤为突出。尽管我国淡水资源总量居全球第四位,但是由于我国人口众多的基本国情,我国人均水资源仅为世界平均值的四分之一,因此我国被联合国认定为全球 13 个人均水资源最匮乏的国家之一。与此同时,我国水资源时空分布极为不均,西北、华北及中原广阔地区水资源十分短缺,而国土面积仅为 36% 的长江流域及以南的地区却集中了全国水资源的 80% 以上。

因此,保障淡水资源的可持续利用和饮用水安全是摆在中国政府以及世界各国面前亟待解决的重大课题^[2, 3]。如何以低廉的成本将“取之不竭”的海水大规模地转化为淡水,是科学家孜孜以求的终极目标,具有深刻的现实意义。而如何将被污染的地表水、地下水及工业废水以最低的成本转化为清洁的淡水,使有限的淡水资源能被持续、高效地循环利用同样具有重大意义。

膜分离技术作为近年来迅速发展的水处理技术,在海水淡化以及工业、市政水处理等领域具有能耗低、分离效率高、过程简单、分离系数较大、

不污染环境等优势,被认为是新一代的水处理技术^[4]。超滤膜、纳滤膜、反渗透膜等膜技术,已经成功地应用到水处理的各个领域,引起越来越多的企业家和科学家的关注。目前,全球膜分离设备和膜工程市场已经达到数百亿美元,且以每年 20% 的幅度递增。作为最为典型的膜材料,聚砜(PS)、聚醚砜(PES)以及偏聚氟乙烯(PVDF)因其优良的耐热性能和机械性能在膜技术领域被广泛应用,但是,作为分离膜材料,它们具有很低的表面能,因此在进行水处理过程中很容易受到憎水物质的污染,这造成分离效率的大幅降低。而且为了消除膜污染频繁地进行膜清洗将大大缩短膜的使用寿命,同时也会提高成本。这些问题大大限制了聚合物膜的实际应用,因此开发出具有优异表面性能的膜材料是科学界和企业界追逐的目标。

本书研究石墨烯基纳米复合膜的合成及其在水处理应用中的性能并构建水在所合成复合膜中的传输动力学模型。通过不同方式将氧化石墨烯(GO)与聚合物结合,利用氧化石墨烯本身的光滑和亲水性能来改善复合膜的表面亲水性能和粗糙度以及内部孔结构,进而来提高复合膜的通量、截留率以及抗污能力,同时 GO 边缘的含氧官能团能够破坏细菌的细胞壁,因而所得复合膜也有很好的杀菌性能。

第二节 超滤膜技术

一、膜的定义及分类

从宏观方面来说,膜为两相之间的选择性屏障。膜可厚可薄,其结构可匀质也可非匀质。膜传递过程可以是主动传递也可以是被动传递。被动传递过程的推动力可以是压差力、浓度差或者温度差。膜的分类有多种方法,其中按照形态或者结构进行分类是比较有代表性的,因为膜的结构决定了分离机理,进而决定了应用。

根据结构膜可以分为两大类,即对称膜和不对称膜,如图 1-1 所示。对称膜又分为多孔和无孔,厚度一般在 $10\sim 200\ \mu\text{m}$ 之间,传质阻力由膜的总厚度决定,降低膜的厚度将提高其渗透速率。不对称膜由厚度为 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 的致密皮层和 $50\sim 150\ \mu\text{m}$ 厚的多孔亚层构成,它结合了致密膜的高选

择性和薄膜的高渗透率的优点。传质阻力主要由很薄的皮层决定。

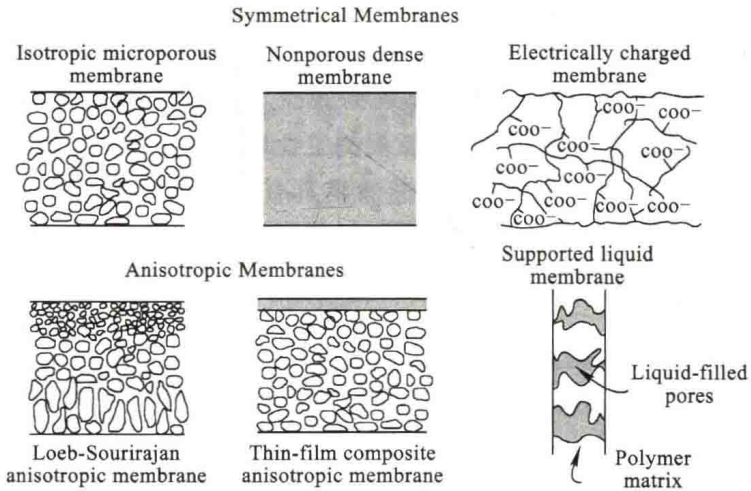


图 1-1 不同结构膜横断面的示意图^[5]

根据膜表面孔径的大小以及所能截留的污染物的类型，膜又可以分为反渗透过滤(reverse osmosis, RO)、纳滤(nanofiltration, NF)、超滤(ultra-filtration, UF)和微滤(microfiltration, MF)，如图 1-2 所示。

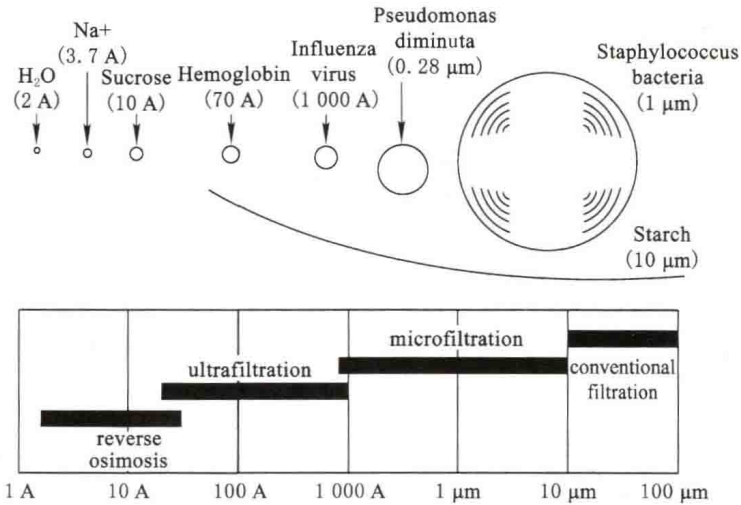


图 1-2 膜表面截留过程^[6]

二、超滤膜技术发展

超滤法始于 20 世纪初,1963 年 Loeb 和 Sourirajan 成功制备了第一张不对称醋酸纤维素反渗透膜,推动超滤膜技术步入快车道,很快地从一种实验室规模的分离手段发展成为重要的工业单元操作技术。图 1-3 概述了超滤发展过程中的里程碑事件。超滤膜具有分离效率高、设备简单、操作条件温和、能量消耗低等突出优势,日益广泛地应用于食品、医药、环保、科研以及国防的各个领域。

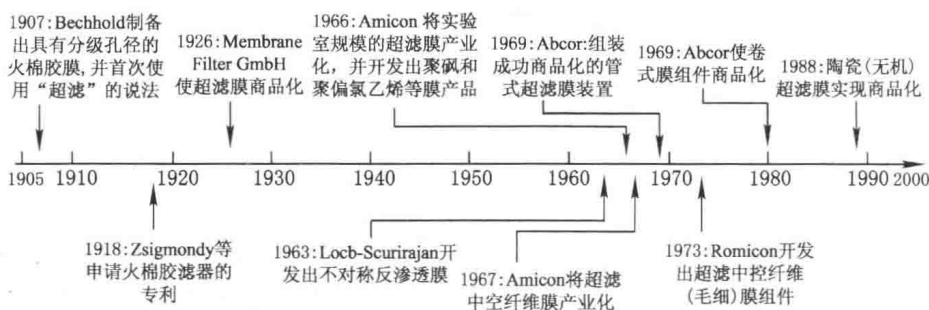


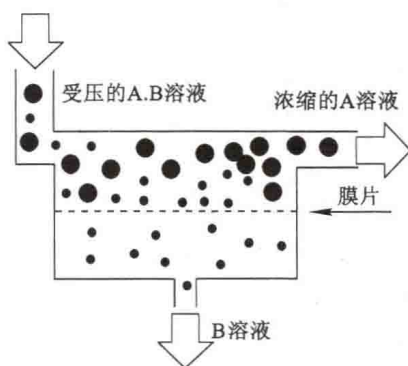
图 1-3 超滤膜发展的里程碑事件^[7]

三、超滤膜的分离原理

超滤过程是一种压力推动过程,可用于稀(水或者非水)溶液的浓缩或净化。该过程特点是溶剂为连续相而溶质浓度相对较低。在推动力的作用下,溶剂和许多溶质分子通过膜,而另一些分子或颗粒被截留,截留程度取决于膜本身结构(图 1-4)。

超滤膜膜孔径的定义域通常认为是介于 1~100 nm,能去除包括糖、生物分子、高分子聚合物和胶体物质等。相比于反渗透和纳滤,超滤的分离对象是较大的分子,也就是说即使是高浓度的溶液,其渗透压也比较低,所以超滤一般在 0.1~1 MPa 操作压力下进行。

超滤过程是流体通过孔的传递过程。该过程受孔的许多因素的影响,例如孔的分布和弯曲度、料液组分与膜的相互作用等。并且,一些数学模型已经相继得以提出,主要将超滤膜截留分子过程看成是简单过滤过程的

图 1-4 超滤工作原理示意图^[5]

基本模型,代表性的模型有 Hagen-Poiseulle 模型。该模型把膜看成是一系列圆柱形毛细管孔且孔径为 d ,表示如下:

$$q = \frac{\pi d^4}{128 \mu l} \cdot \Delta p$$

式中, q 是流过空隙的液体; μ 是流体黏度; l 是孔的长度; Δp 是穿过孔的压力差。假设膜具有均匀的孔面积和孔隙率,那么每平方厘米的孔的数量 N 与孔直径的平方成反比:

$$N = \epsilon \cdot \frac{4}{\pi d^2}$$

式中, ϵ 是膜的孔隙率。

膜通量 J ,也就是每单位面积的流量,是通过每一个孔的流量总和,其公式为:

$$J = N \cdot q \quad \text{或} \quad J = \frac{\Delta p \epsilon d^2}{32 \mu l}$$

四、超滤膜的合成方法

根据膜材料超滤膜可分为有机高分子膜和无机膜。因为无机膜制备存在工艺相对复杂,制备条件要求高,应用领域不广泛等缺点,故目前有机高分子复合超滤膜的应用范围较广。常用的有机高分子膜材料有聚砜、聚醚砜、醋酸纤维素、聚偏氟乙烯、聚酰胺等。制备超滤膜最常用的方法为相转换法。

溶液相转换法,即浸没-沉淀相转化法(L-S相转化法),具有生产规模灵活可调,生产成本低等优点,是最常用的商业生产聚合物膜的方法。L-S相转化法的基本原理是向聚合物-良性溶剂的体系中加入非溶剂时,聚合物凝胶固化,以固体形式沉析出来。其工艺过程一般是将事先配置好的高分子溶液(K2)涂覆在合适的支撑板上(如玻璃板),经过一段时间蒸发后,将其同时浸没到高分子非溶液的凝固浴(K1)中,此时便会发生溶剂和非溶剂的相互交换。经过一段时间后,溶剂和非溶剂之间的交换达到一定程度,聚合物溶液变成热力学不稳定溶液,发生聚合物溶液的液液相分离或液固相分离,分成聚合物富相和聚合物贫相两相。其中,富相和贫相分别形成膜的主体支撑部分和膜的孔结构。简单地讲,相转化法包括三部分:① 将有机聚合物溶解在有机溶液中,形成刮膜液;② 刮膜刀调到一定的厚度,将刮膜液刮在玻璃板上;③ 将带有液体薄膜的玻璃板浸没在凝固浴中。影响膜结构的因素有:聚合物的种类,溶剂和非溶剂的种类,刮膜液的组成,凝固浴的组成,聚合物的凝胶化和结晶化特性,液-液分层区的位置,刮膜液和凝固浴的温度,蒸发时间。

图 1-5 是经典的组分三相图,三角形的三个角分别代表三种纯物质:聚合物、有机溶剂和无机物;三角形内的点代表三种组分不同比例的混合物。

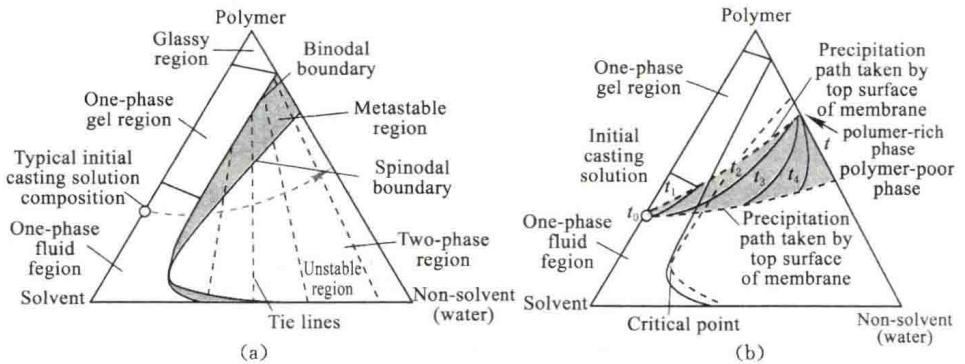


图 1-5 三相图示意图^[6]

(a) 箭头指示从铸膜液初始组分开始的合成路径;

(b) 三相图中的一条线代表沉淀路径,最终合成的膜包括聚合物富相(膜基质)和聚合物贫相(膜中的孔)

这个图可以分成 2 个区,一个是单相区,这个区域的所有的组分都是混合的。另一个是两相区,这个区域又分为聚合物丰富相和聚合物贫瘠相。膜的形成过程就是从单相区到双相区的移动(如图中箭头区域所示)。事实上,在图中不同点上,膜沉淀的速率以及沉淀路径是不同的。当刮好的透明膜浸没在非有机溶剂中时,膜表面首先沉淀,形成介孔结构。底部的沉淀速度因为表面的形成而慢了下来。当沉淀速度降低时,平均孔径增大,因沉淀形成的两相有更多的分离时间。因此,三相图中的直线路径更好地代表了膜形成路径。

五、超滤膜的改进方法

目前严重制约超滤膜发展的因素包含三个方面:一是膜的通量和分离性能,较低的膜孔隙率和较宽的膜表面孔径大大降低了超滤膜的工作效率;二是膜污染,包括膜表面污染和膜体内部污染,如图 1-6 所示;三是膜的稳定性,即膜在应用过程中的耐压、耐热和耐化学腐蚀等性能^[7]。

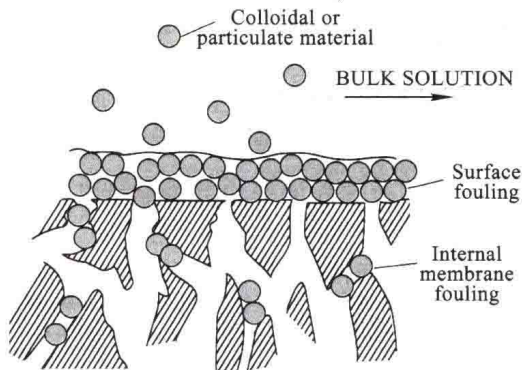


图 1-6 超滤膜污染示意图

因此,以力求改进和解决上述问题为目的的超滤膜改进工作一直是膜领域的研究热点。结合膜形成机理和相关文献可以发现主要研究工作集中于改进膜材料或者膜的制备方法。超滤膜的改进方法有新型材料的合成、两种或者多种材料的共混或杂化、膜表面修饰、传统相转换法的改进以及新型制膜方法的开发。其中,主要方法为传统相转换法的改进和表面改性法。

(一) 传统相转换法的改进

1. 变更相转化成膜条件

如上所述,成膜过程涉及复杂的相转化动力学和热力学,操作条件将显著地影响铸膜液的扩散和分相,进而影响膜结构。这些操作条件包括:聚合物溶剂的选择、铸膜液的组分以及浓度、非溶剂的选择、制膜温度的选择、制膜湿度的选择、凝固浴的组成以及支撑材料的选择。

2. 改变铸膜液的组成

铸膜液中添加剂与聚合物、溶剂及凝胶浴之间的相互作用,会对膜结构以及膜性能产生显著的影响。经常使用的添加剂包括有机物(丙酸、丙酮、醋酸、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇、乙酸乙酯、二乙酯、正己烷等)、聚合物(不同相对分子质量的聚乙二醇,不同相对分子质量的聚乙烯吡咯烷酮等)、表面活性剂(十二烷基磺酸钠)和无机盐(LiCl、LiClO₄、ZnCl₂、CaCl₂、AlCl₃等)。

聚合物添加剂的改性方法是将两种或者更多的添加剂溶解在同一种溶剂中。添加剂通常是一些亲水性且具有较好的机械性能和化学稳定性的材料,用来提高所得复合膜的亲水性。Kim等^[8]将1-乙烯基-2-吡咯烷酮与苯乙烯的共聚物添加在聚醚砜铸膜液中来提高膜的亲水性。有时候,添加剂是断链的聚合物组件,比如聚乙烯吡咯酮^[9-14]和聚乙二醇^[9,10,14-16]。这些添加剂也是成孔剂,能够改善孔的形成并抑制大孔的形成(表1-1)。

表 1-1 不同种类的聚合物添加剂

聚合物	相对分子质量	添加剂	文献
聚砜(Radel A-100)	53 500	PSf-g-POEM(PSf: RADEL A100, 53 500; PO-EM;475),PVP (K30)	[17]
聚砜 Radel	—	PANI (d;48-72 nm,l;156-304 nm)	[18]
聚砜 (Ultrason E)	70 000	P(VP-S)	[8]
聚砜(Ultrason E6020P)	58 000	PVP(25k),PEG(600),CAP,acrylic acid,Triton X-100	[9]
聚砜(Ultrason E6020P)	58 000	PVP (25k),PEG (600),CAP,SDS	[10]
聚砜(Ultrason E6020P)	58 000	丙烯酸,HEMA,PVP (25k),PEG (200 to 60k)	[19]
聚砜(Ultrason E6020P)	58 000	PVP (25k),SDS,CTAB,Triton X-100	[11]

续表 1-1

聚合物	相对分子质量	添加剂	文献
聚砜(Ultrason E6020P)	58 000	PAI,PVP (25k)	[12]
聚砜(Ultrason E6020P)	58 000	PVP (10k),PEG (10k),Pluronic F127 (12.6k)	[13]
聚砜(Ultrason E6020P)	58 000	SPC,PEG (2 000),PVP (60k)	[14]
聚砜(Ultrason E6020P)	51 000	DMMSA-BMA,PEG (2 000)	[15]
聚砜(Ultrason E6020P)	59 000	PS ₄₀ -b-PEG2 000 ₁₅ ,PEG (2 000)	[16]
聚砜(Ultrason E6020P)	58 000	OMMT/nanoclay (Cloisite15A),PVP (25k)	[20]
聚砜 (Udel P-1700)	55 500	SMMT	[21]
聚砜 (Sigma-Aldrich)	35 000	GO	[22]
聚砜	—	PANI (d: 43 nm,l: 259 nm)	[23]
聚偏氟乙烯(FR904)	475k	PVP-g-MMT	[24]
聚偏氟乙烯	—	OMMT/ nanoclay(Cloisite10A,Cloisite 15A Cloisite)	[25]

无机物作为添加剂被广泛使用于制备聚合物膜。无机物的亲水性、机械性能、热稳定性、光催化性能、抗菌性能以及导电性能够转移到聚合物膜中,而且无机物添加剂能够控制膜的合成过程,以获得理想的结构以及孔隙性(膜表面和基体)。将无机添加剂嵌入到聚合物膜中能够提高所得复合膜的亲水性、孔隙率、抗菌性能、杀菌性能,得到具有高性能、高持久性的复合膜。表 1-2 为部分不同种类的无机物添加剂。

表 1-2 不同种类的无机物添加剂

聚合物	相对分子质量	添加剂	文献
聚砜(BASF)	35 000	n-Ag (30 nm and 70 nm), PVP (25k)	[26]
聚砜(ShuGuang Chemical plant)	—	Fe ₃ O ₄ (8 to 12 nm)	[27]
聚砜(Acros Organics)	70 000	SiO ₂ (0.038~0.130 μm)	[28]
聚砜(Udel P-1800)	—	ZrO ₂ (1 μm)	[29]
聚醚砜(Shandong University)	—	ZnO (~195 nm), PEG (400)	[30]
聚醚砜 Radel (A-100)	53 500	ZrO ₂ (~220 nm)	[31]

续表 1-2

聚合物	相对分子质量	添加剂	文献
聚醚砜(Ultrason E6020P)	52 000	nanoAgZ (~64 nm), PEG (400)	[32]
聚醚砜(Ultrason E6020P)	58 000	KClO ₄ , PVP (25k)	[33]
聚醚砜(Ultrason E6020P)	58 000	γ-AlOOH(30 nm × 15 nm), PVP (25k)	[34]
聚醚砜(Ultrason E6020P)	58 000	TiO ₂ (P25, PC105, PC500), PVP (25k)	[35]
聚醚砜(Ultrason E6020P)	58 000	TiO ₂ (P25), PVP (40k)	[36]
偏聚氟乙烯 (Forafion 1000 HD)	80 000	LiCl	[37]
偏聚氟乙烯(FR904)	600k	Al ₂ O ₃ (~10 nm), sodium hexad-phosphate, PVP	[38]
偏聚氟乙烯(FR904)	600k	SiO ₂ (30 nm)	[39]
聚醚砜(Ultrason E6020P)	58 000	TiO ₂ -coated MWCNT (<i>d</i> =5~20 nm, <i>ℓ</i> :1~10 μm, number of walls:3~15), PVP (K30)	[40]
聚醚砜(Ultrason E6020P)	58 000	amine functionalized MWCNT (<i>d</i> :5 nm, <i>ℓ</i> :50 μm), PVP (25k)	[41]
聚醚砜(Ultrason E6020P)	58 000	acid oxidized MWCNT (<i>d</i> :10~30 nm), PVP(25k)	[42]
PAN(Lot# MKBN2648V)	150k	Basolite A100 (MIL-53), Basolite C300 (HKUST-1)	[43]
聚砜(Across Organics)	70 000	Zeolite LTA (0.25 μm), AgION (1.8~6.5 μm)	[28]

(二) 表面改性法

1. 再吸附

再吸附或物理吸附是表面改性法中的一种,通过将亲水性表层粘贴到膜表面来增加膜的亲水性。比如,将聚砜膜放在聚苯乙烯磺酸钠水溶液中预处理 100 min 使得聚苯乙烯磺酸钠黏附在膜的表面和孔壁上^[44]。吸附是静电、疏水键的非极性段、氢键和功能键在膜表面共同作用的结果^[45]。

2. 化学改性法

化学改性法是一种简单的膜表面改性法。将超滤膜与具有强氧化性的溶液例如双氧水、硝酸、硫酸、高锰酸钾、氯酸钠、过硫酸钾、次氯酸钠、重铬酸钾等,接触膜表面处发生化学反应,进而在膜表面形成极性亲水基团,膜的表面亲水性从而得到提高。比如,Bottino 等^[46]将聚偏氟乙烯多孔膜