

## 氧化石墨烯改性 PVDF 超滤膜制备及分离性能

薛娟琴<sup>1</sup>, 王森<sup>1,2</sup>, 韩小龙<sup>2,3</sup>, 王玉琪<sup>2</sup>, 李继定<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055; <sup>2</sup>西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; <sup>3</sup>化学工程联合国家重点实验室, 清华大学化学工程系, 北京 100084)

**摘要:** 用 *N*-(三甲氧基硅丙基) 乙二胺三乙酸钠 (EDTS) 对氧化石墨烯进行修饰, 制备出亲水的 EDTS-GO 纳米复合物。然后通过共混的方式将 EDTS-GO 添加到 PVDF 中, 制备出 EDTS-GO 改性 PVDF 超滤膜。接触角分析和红外光谱结果表明, 在相转化过程中 EDTS-GO 转移至膜表面, PVDF 膜表面的亲水性增强。系统考察了不同 EDTS-GO 添加量对膜性能的影响。膜性能测试表明, 随着 EDTS-GO 添加量的增加, PVDF 膜的纯水通量先增大然后降低, 当添加量为 0.5% 时, 纯水通量达到最大值,  $711.2 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。此外, 抗污染实验表明, EDTS-GO 改性的 PVDF 超滤膜比未改性的 PVDF 超滤膜具有更强的抗污染性能。

**关键词:** EDTS-GO 纳米复合物; PVDF 超滤膜; 抗污染性能

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 09—3466—08

## Preparation and separation performance of GO modified PVDF ultrafiltration membrane

XUE Juanqin<sup>1</sup>, WANG Sen<sup>1,2</sup>, HAN Xiaolong<sup>2,3</sup>, WANG Yuqi<sup>2</sup>, LI Jiding<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China;

<sup>2</sup>School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China; <sup>3</sup>The State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** EDTS-GO nanocomposites were prepared by decorating graphene oxide (GO) with *N*-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediaminetriacetic acid sodium (EDTS). Then EDTS-GO modified PVDF ultrafiltration membrane was prepared by introducing EDTS-GO through blending method. Contact angle results indicated that the hydrophilicity of PVDF membrane was improved owing to introducing EDTS-GO. This was due to EDTS-GO transferring to membrane surface during phase inversion, which was confirmed by FTIR. The effect of the EDTS-GO addition content on membrane property was investigated systematically. With an increase in EDTS-GO content, the water flux of EDTS-GO modified PVDF membrane initially increased and then decreased and reached to maximum of  $711.2 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$  in the 0.5% content. Furthermore, antifouling experiment demonstrated EDTS-GO modified PVDF ultrafiltration membrane possessed the stronger fouling-resistant performance than pristine PVDF ultrafiltration membrane.

**Key words:** EDTS-GO nanocomposites; PVDF UF membrane; antifouling performance

2017-03-07 收到初稿, 2017-05-22 收到修改稿。

联系人: 韩小龙。第一作者: 薛娟琴 (1966—), 女, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478379, 51278407); 化学工程联合重点实验室开放基金项目 (SKL-ChE-16A04); 陕西省教育厅专项科研计划项目 (16JK1755)。

Received date: 2017-03-07.

Corresponding author: HAN Xiaolong, hanxl@nwu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51478379, 51278407), the State Key Laboratory of Chemical Engineering (SKL-ChE-16A04) and the Natural Science Foundation of Education Department of Shaanxi Provincial Government (16JK1755).

## 引言

目前用于制备超滤膜的膜材料主要有聚砜(PS)、聚醚砜(PES)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)以及聚氯乙烯(PVC)等。由于这些聚合物本身的疏水性,使得由它们制备的超滤膜在废水处理中容易使污染物沉积吸附在膜表面或膜孔中,导致膜通量严重降低。如陈东升<sup>[1]</sup>研究了在相同的操作条件下,疏水性的聚砜超滤膜和亲水性的二醋酸纤维素超滤膜对含油废水的处理效果,结果表明,运行3 h后,聚砜膜的通量由 $424 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 降低至 $152 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ,下降了64.15%;二醋酸纤维素膜的通量由 $420 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 下降至 $372 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ,下降了11.4%。

膜污染问题严重制约着超滤膜的实际使用。通过亲水改性,可大大提高超滤膜的抗污染性能<sup>[2-4]</sup>。为此,大量的研究工作围绕提高膜表面的亲水性展开,通过共混向膜材料中引入一些亲水组分是一种最简单可行的方法。如向膜材料中引入亲水性聚合物聚乙二醇(PEG)<sup>[5]</sup>、聚乙烯醇(PVA)<sup>[6]</sup>、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)<sup>[7]</sup>,引入两性离子聚合物<sup>[8]</sup>,引入两性离子聚合物<sup>[9]</sup>,引入无机粒子 $\text{ZnO}$ <sup>[10]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[12]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[13]</sup>,碳纳米管<sup>[14]</sup>等。

近年来,氧化石墨烯(GO)因其优异的性能,被广泛用于超滤膜的亲水改性<sup>[15-17]</sup>。但单纯的GO片在膜基质中的团聚现象比较严重。如Wang等<sup>[18]</sup>把GO混入PVDF膜基质中,制备了GO改性的PVDF超滤膜,结果表明GO在填充量为0.2%的时候就已经发生了严重的团聚,制约了GO亲水性的发挥,导致膜的水通量、抗污染性能及机械性能下降。于是许多研究围绕减弱GO片层之间的强 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,提高GO在膜基体中的分散性展开。欧阳赣等<sup>[19]</sup>用 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 修饰GO,制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4$ -GO纳米复合物,再通过共混的方式制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4$ -GO改性PES超滤膜,研究发现改性膜的水通量、亲水性及耐污染性能都得到了明显的提升。此外,Yu等<sup>[20]</sup>把聚乙烯亚胺(PEI)接枝到GO片层上,制备了PEI-GO复合物,再通过共混的方式,制备了PEI-GO改性PES膜,改性PES膜的亲水性和抗污染性能均得到改善。

*N*-(三甲氧基硅丙基)乙二胺三乙酸钠(EDTS)是一种带有羧酸根离子的硅烷偶联剂,结构式见图1。用EDTS对GO进行修饰,一方面EDTS的硅氧

基可以发生水解生成硅醇,硅醇再与GO片上的羟基发生缩合反应,破坏GO片层之间的规则累积,提高GO的分散性能;另一方面EDTS中的羧酸根又可以进一步增强GO的亲水性。因此,本文通过EDTS对GO进行亲水修饰,合成EDTS-GO纳米复合物,然后通过共混的方式制备EDTS-GO改性PVDF超滤膜,研究EDTS-GO对PVDF膜结构及性能的影响。

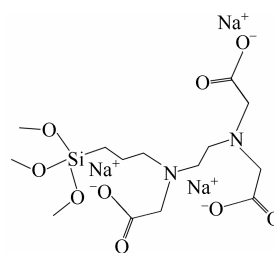


图1 EDTS结构式

Fig.1 Structural formula of EDTS

## 1 实验部分

### 1.1 材料与设备

氧化石墨烯,南京先锋纳米有限公司;*N*-(三甲氧基硅丙基)乙二胺三乙酸钠,美国Gelest有限公司;聚偏氟乙烯,Solef 1015,美国Solvay有限公司;聚乙烯吡咯烷酮,K30, $M_w=40000$ ,美国Sigma-Aldrich有限公司;二甲基乙酰胺(DMAc),上海阿拉丁生化有限公司;牛血清蛋白(BSA), $M_n=67000$ ,上海MP生化有限公司;磷酸盐缓冲液,西安赫特生物科技有限公司。

MSC300超滤杯,上海摩速有限公司;NDJ-8S数显粘度仪,上海精密仪器有限公司;UV765紫外可见分光光度计,上海佑科有限公司;红外光谱仪,PerkinElmer,美国;粉末衍射仪,D8 Advance, Bruker,德国;扫描电镜,Supra55, Zeiss,德国;接触角测量仪,SL200KB, Kino,美国;原子力显微镜,Multi Mode 8, Bruker,美国。

### 1.2 EDTS-GO纳米复合材料的制备

根据改进的硅烷水解缩合反应制得EDTS-GO纳米复合材料<sup>[21]</sup>,具体的制备过程如下:称取0.7 g GO粉末,加入350 ml去离子水,超声1 h制得GO分散液;再称取20 g 35% EDTS水溶液,加甲醇至140 g,室温搅拌1 h,制得5%(质量)的EDTS甲醇水溶液。然后将GO分散液转移至75℃油浴,再慢慢地加入EDTS甲醇水溶液,让其反应12 h。待反应完成后,冷却溶液至室温,用甲醇离心洗涤数

次，再用去离子水洗涤数次，直至洗涤液的 pH 接近中性。最后于 60℃ 真空干燥箱中干燥 24 h，制得 EDTS-GO 纳米复合物。

### 1.3 EDTS-GO 修饰的 PVDF 超滤膜的制备

采用浸没沉淀相转化法制备超滤膜。称取一定量的 EDTS-GO 粉末加入到 DMAc 中，超声分散 1 h 制得 EDTS-GO 分散液。然后把此分散液转移至 60℃ 油浴，施加搅拌，再慢慢地分批次加入 PVP 和 PVDF，搅拌反应 24 h，让其熟化均匀，再 60℃ 恒温静置 24 h 让其充分脱泡。待脱泡完成后，把此透明的铸膜液用刮刀刮于干净的玻璃板上，立刻浸入去离子水中，待膜完全固化后，把膜从玻璃板上剥落，之后继续浸泡在去离子水中，不断换水，脱除残余的溶剂。

### 1.4 膜结构表征及性能测试

**1.4.1 膜结构表征** 膜断面及表面形貌通过扫描电镜观测。用 Image Pro Plus 软件对膜表面电镜图上的孔尺寸进行分析，得到膜表面孔尺寸数据。膜表面化学组成通过红外光谱仪测试。膜表面亲水性通过接触角测量仪测试。用原子力显微镜对膜表面形貌进行观测，然后用 NanoScope 软件进行粗糙度分析。

**1.4.2 孔隙率测试** 采用称重法对膜的孔隙率进行测试。将浸泡在去离子水中的膜，用滤纸轻轻擦去表面多余水分，对湿膜样进行称量，然后放于真空干燥箱中 70℃ 干燥 24 h，再对干膜样进行称量，每个膜取 3 个样进行测试，孔隙率( $\epsilon$ )通过式 (1) 进行计算。

$$\epsilon = \frac{W_w - W_d}{Al\rho_w} \quad (1)$$

式中， $W_w$  为湿膜样品质量， $W_d$  为干膜样品质量， $A$  为膜面积， $l$  为膜厚， $\rho_w$  为水的密度。

**1.4.3 膜性能测试** 膜的纯水通量采用 MSC300 超滤杯进行测试。剪取合适大小的膜片，于 0.15 MPa 下先对膜预压 30 min，然后在 0.1 MPa 下测试膜的纯水通量，式 (2) 为纯水通量 ( $J_0$ ) 计算公式。

$$J_0 = \frac{V}{A\Delta t} \quad (2)$$

式中， $V$  为透过液体积， $A$  为膜有效面积， $\Delta t$  为过滤时间。

截留率测试采用一定浓度的 BSA 溶液作为污染物。超滤杯中装入 1 mg·ml<sup>-1</sup> 的 BSA 溶液[磷酸缓冲盐溶液(PBS)作溶剂，pH=7.4]，0.1 MPa 下，持续过滤 1 h 的 BSA 溶液，采用紫外可见分光光度计分

别测量原始料液和透过液中 BSA 浓度，用式 (3) 计算 BSA 截留率 ( $R$ )

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中， $C_p$  为透过液中 BSA 溶度， $C_f$  为原料液中 BSA 浓度。

膜抗污染性能通过膜通量恢复率来评价。将在截留率测试过程中，被 BSA 污染的膜用去离子水对膜表面进行清洗，之后再次测量膜的纯水通量 ( $J_f$ )，用式 (4) 计算膜的通量恢复率 (FRR)。

$$FRR = \frac{J_f}{J_0} \times 100\% \quad (4)$$

EDTS-GO 在膜内的稳定性能通过 8 个周期的 BSA 溶液超滤实验来评价，超滤实验按照膜抗污染性能测定方法进行。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 EDTS-GO 纳米复合物表征

图 2 为 EDTS-GO 纳米复合物的红外光谱图。

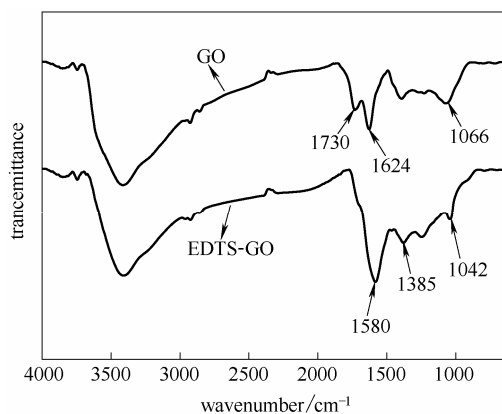


图 2 EDTS-GO 和 GO 的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of EDTS-GO and GO

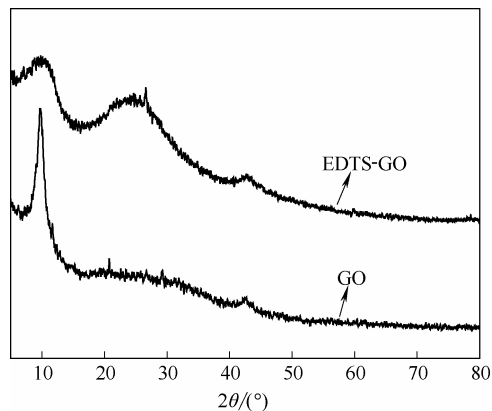


图 3 EDTS-GO 和 GO 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of EDTS-GO and GO

GO 的红外光谱图中,  $1730\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应于羧基中的  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰,  $1624\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于未氧化的碳骨架上的  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动和  $\text{O}-\text{H}$  的弯曲变形振动共同作用的结果,  $1066\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应于环氧基中的  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动峰<sup>[20,22]</sup>。在 EDTS-GO 红外光谱图中,  $1580$  和  $1385\text{ cm}^{-1}$  处的峰都为 EDTS 中羧酸根离子的伸缩振动峰<sup>[23]</sup>,  $1042$

$\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键的伸缩振动<sup>[24]</sup>, 这是 EDTS 上的  $\text{Si}-\text{OCH}_3$  发生水解, 生成  $\text{Si}-\text{OH}$ , 然后与 GO 上的  $-\text{OH}$  也发生缩合, 生成  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  键, 充分说明了修饰反应的发生。

图 3 为 EDTS-GO 纳米复合物的 XRD 谱图。从图中可以看出, GO 在  $10^\circ$  附近出现了它的特征衍射峰, 经过 EDTS 功能化之后, 此特征衍射峰变弱变

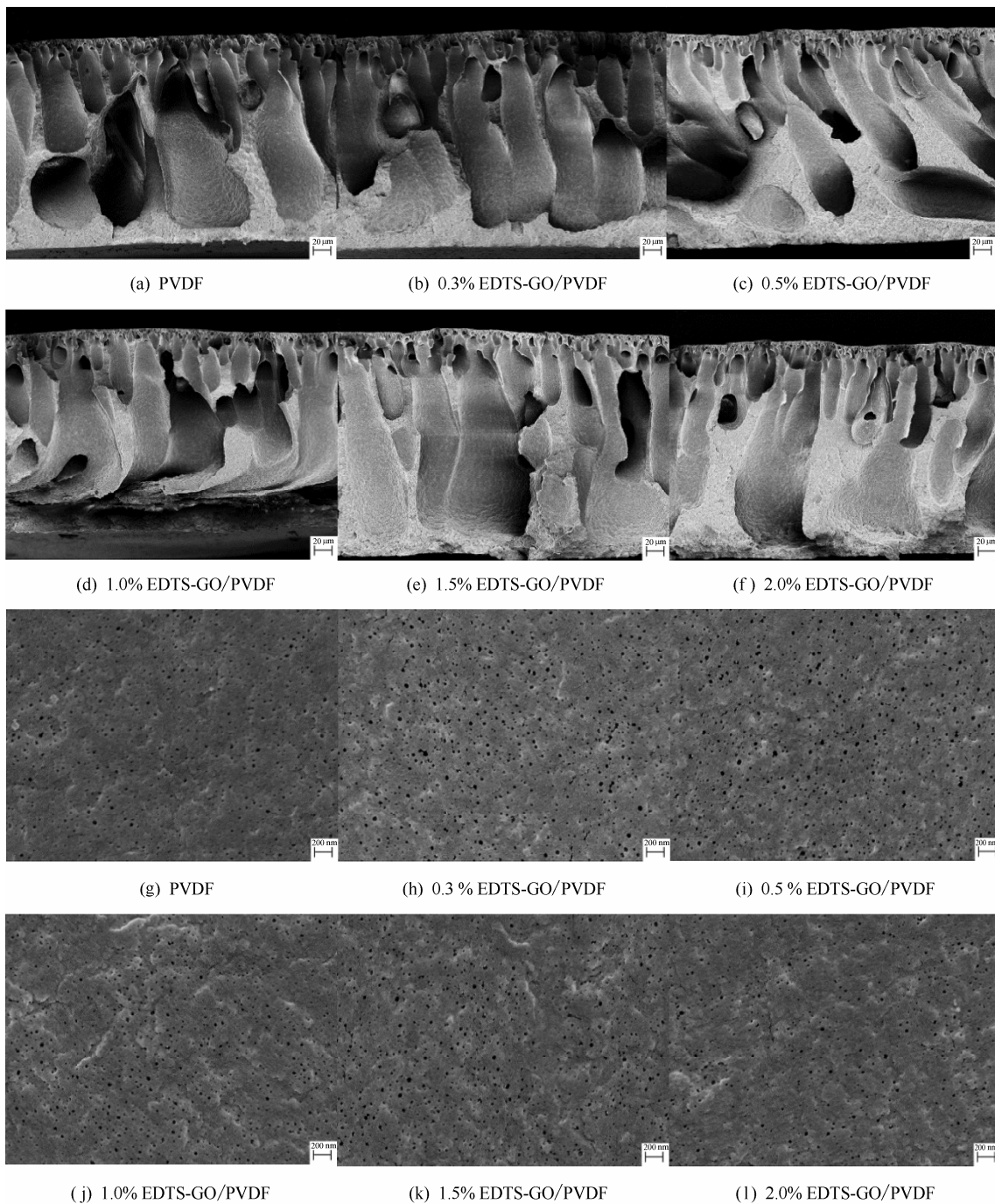


图 4 不同含量 EDTS-GO 改性 PVDF 膜断面[(a)~(f)]和膜表面[(g)~(l)]SEM 图

Fig.4 SEM images of cross sections [(a)~(f)] and surfaces [(g)~(l)] of PVDF membranes with various EDTS-GO content

宽, 而且在 25°附近也出现了一个很弱的宽峰, 这表明 GO 规则的片层结构被破坏, 结合上面的红外分析, 在合成 EDTS-GO 的过程中, EDTS 从不同方向把 GO 片连接起来, 形成了一个无序结构, 这也就减弱了 GO 片层之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 大大地抑制了片层之间的聚集<sup>[25]</sup>。

## 2.2 EDTS-GO 改性 PVDF 膜性能表征

**2.2.1 膜断面及表面形貌** 图 4 为膜表面和断面的 SEM 图。从图中可以看出, 所有膜的断面均为指状孔结构, 顶部为致密的皮层, 主要起分离作用, 底部为多孔的支撑层, 主要起通道和支撑作用, 但不同 EDTS-GO 添加量之间没有明显的区别。所有膜的表面均匀地分布着许多小孔, 孔尺寸的大小用 Image Pro Plus 软件进行统计分析, 具体结果见后面的膜表面孔尺寸分析。

**2.2.2 膜表面红外分析** 图 5 为膜表面的红外谱图。从图 5 (a) 中可以看出, 添加 EDTS-GO 后,

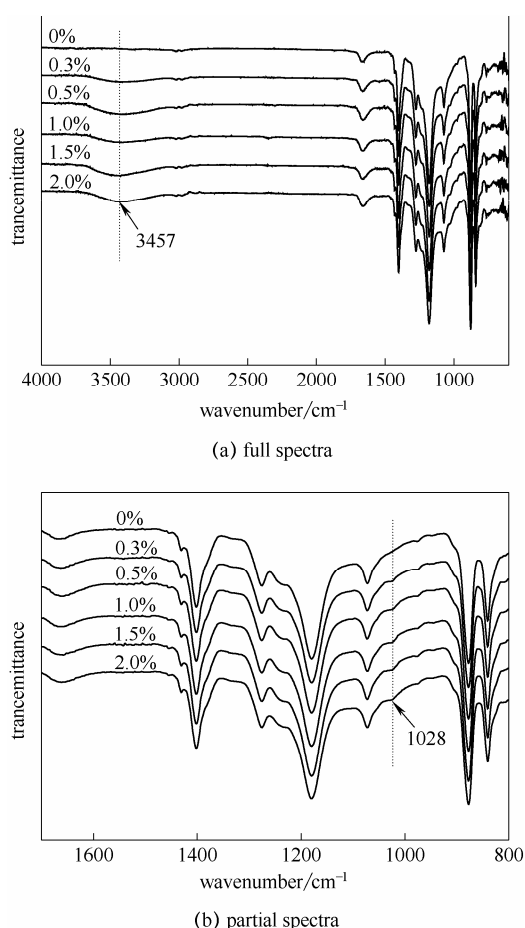


图 5 不同 EDTS-GO 含量膜表面红外光谱全谱图 (a) 和局部放大谱图 (b)

Fig.5 FT-IR spectra of membrane surfaces with different content of EDTS-GO

膜表面在 3457  $\text{cm}^{-1}$  处的峰明显增强, 3457  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为—OH 的伸缩振动, 这说明添加 EDTS-GO 使膜表面带有更多的一OH, 有助于提高膜表面的亲水性。图 5 (b) 为膜表面的红外局部放大图, 添加 EDTS-GO 后, 1028  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 Si—O—C 键的伸缩振动峰, 说明膜表面存在 EDTS-GO。这也跟相关理论符合, 在相转化过程中, 亲水性的 EDTS-GO 会自发转移到膜表面, 降低膜表面界面能<sup>[13]</sup>。

**2.2.3 膜表面亲水性** 图 6 为膜表面的水接触角分析结果。从图中可以看出, 随着 EDTS-GO 添加量的增加, 膜表面接触角减小, 然而当添加量超过 0.5% 的时候, 接触角又开始增加。这表明在低添加含量时, EDTS-GO 增强了膜表面的亲水性, 在高添加量情况下, 膜表面的疏水性又开始增加, 相似的现象见于 Safarpour 等<sup>[26]</sup>研究者的报道。这是因为, 在相转化过程中, 亲水性的 EDTS-GO 会自发转移至膜表面, 增加膜表面的亲水性。但在较高添加量的情况下, EDTS-GO 由于自身不同程度的聚集, 使膜表面的微观粗糙度增加 (通过 AFM 分析的膜表面粗糙度见表 1), 所以疏水性增加<sup>[27-28]</sup>。

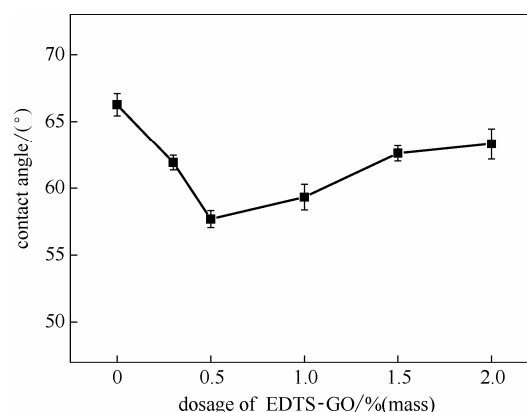


图 6 膜表面接触角

Fig.6 Contact angle of membrane surfaces

**2.2.4 膜表面孔隙率与孔尺寸** 膜表面孔隙率及孔尺寸分析结果见表 1。从表 1 中可以看出, 随着 EDTS-GO 的添加, 膜的孔隙率增大, 在添加量超过 0.5% 后, 孔隙率开始降低。这是由于在相转化过程中, EDTS-GO 的亲水性加速了非溶剂和溶剂的扩散速率, 促使了相分离过程, 使相分离后贫相所占比例增大, 导致成膜后孔隙率增大。然而在高添加情况下, 铸膜液粘度增大, 使得相分离发生变得困难, 延迟了相分离, 故孔隙率降低了<sup>[14,29-30]</sup>。

膜表面平均孔尺寸在 10~20 nm 范围内, 且随

表 1 不同 EDTS-GO 添加量改性 PVDF 膜的孔隙率、平均表面孔尺寸、铸膜液黏度及膜表面粗糙度

**Table 1 Porosity, average surface pore size, viscosity and surface roughness parameters of membranes**

Dosage of EDTS-GO	Porosity /%	Surface pore size/nm	Viscosity /mPa·s	Average roughness /nm
0	87.74±0.77	10.81±0.83	4960±20	16.6±0.8
0.3%	89.30±0.68	13.36±0.72	5050±25	15.0±0.9
0.5%	91.27±0.74	15.80±0.94	5120±25	12.6±1.0
1.0%	90.01±0.84	12.78±0.56	5375±30	14.2±0.8
1.5%	89.56±0.65	11.66±0.74	5675±35	16.2±1.1
2.0%	88.08±0.80	11.23±0.68	5985±30	18.0±0.7

着 EDTS-GO 的添加先增大后减小, 0.5%添加量时, 膜表面平均孔尺寸最大。膜表面孔尺寸的增大将对膜的截留率产生负面的影响。膜表面孔的形成取决于旋节分解机理<sup>[31-32]</sup>。在相转化过程中, 亲水性的 EDTS-GO 加速了非溶剂内流速率, 促进了相分离过程, 使富相中聚合物浓度降低, 减慢了固化速率, 这样贫相可以通过连接合并的方式生长的更大, 形成更大的表面孔。在高含量 EDTS-GO 添加时, 铸膜液粘度的增大延迟了相分离, 缩短了贫相的合并生长时间, 使表面孔变小。

2.2.5 膜水通量和截留率 从图 7 中可以看出, 随着 EDTS-GO 含量的增加, 膜的水通量增加, 在 0.5% 时, 水通量达到最大值, 然而再继续添加 EDTS-GO, 膜的纯水通量开始降低。这是因为, 膜的水通量主要取决于膜的孔隙率与膜表面亲水性。在 0~0.5% 范围内, 膜的孔隙率和亲水性都增强了, 在超过 0.5% 后, 膜的孔隙率和亲水性又开始降低, 所以膜的水通量先增加后降低。膜的 BSA 截留率随着 EDTS-GO 的添加先微弱地降低, 而后又逐渐上升。

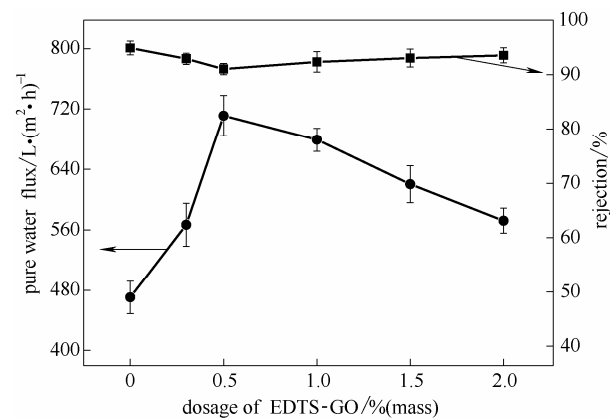


图 7 膜的纯水通量和截留率

Fig.7 Pure water flux and BSA rejection of EDTS-GO/PVDF membranes

膜的截留率取决于膜表面孔尺寸和膜表面亲水性。如上面所论述的, 在 0~0.5%范围, 膜的表面孔尺寸虽然增大, 但膜的亲水性增加; 在超出 0.5%范围时, 膜的表面孔尺寸减小, 但膜表面亲水性降低, 在这两个范围内, 膜表面亲水性对截留率的正作用恰好减弱了膜表面孔尺寸对截留率的负作用, 致使膜的截留率没有明显的降低或增大, 基本维持在一个恒定水平。

2.2.6 膜抗污染性能 膜的抗污染性能通过 3 个循环的 BSA 溶液过滤测试来进行评价。最佳添加量 0.5% 时, 改性膜的稳定 BSA 通量接近 200 L·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>, 而未改性的 PVDF 膜稳定后的 BSA 通量在 100 L·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup> 附近。此外, 纯 PVDF 膜的通量恢复率为 60.2%, 而 0.5% EDTS-GO/PVDF 膜的通量恢复率则提升到 74.4%, 这表明 EDTS-GO 改性的 PVDF 膜较原始的 PVDF 膜而言, 具有更强的抗污染性能。

2.2.7 膜稳定性能评价 从图 9 可以看出, 经过 8 个周期的 BSA 溶液超滤实验, EDTS-GO 改性 PVDF

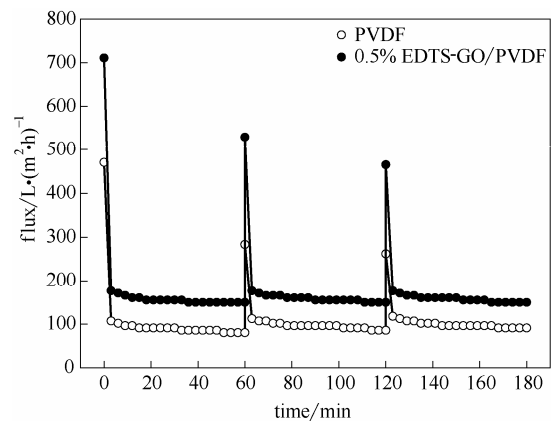


图 8 膜的 BSA 通量衰减图

Fig.8 Flux versus time during filtration of BSA solution

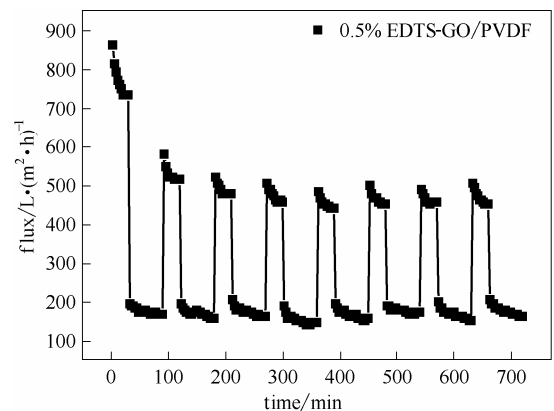


图 9 EDTS-GO/PVDF 超滤膜稳定性能评价

Fig.9 Stability of EDTS-GO/PVDF ultrafiltration membrane

膜清洗后的水通量和稳定后的 BSA 通量并没有明显的下降,基本保持稳定,可见 EDTS-GO 改性 PVDF 膜具有较好的稳定性。

### 3 结 论

首先通过硅烷水解缩合反应制备了 EDTS-GO 纳米复合物,然后通过共混的方式制备了 EDTS-GO 改性的 PVDF 膜。EDTS 修饰使得 GO 片层之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用减弱,有利于 GO 在 PVDF 基体中的分散;同时 EDTS-GO 中的亲水性基团提高了 PVDF 膜表面的亲水性。系统研究了不同 EDTS-GO 添加量对 PVDF 膜性能的影响,随着 EDTS-GO 添加量的增加,膜的孔隙率和水通量先增大后减小,当 EDTS-GO 添加量为 0.5% 时,膜的水通量达到最大值  $711.2 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。抗污染实验表明通过 EDTS-GO 修饰, PVDF 膜的抗污染性能明显增强。此外,稳定性测试结果表明 EDTS-GO 改性 PVDF 膜具有较好的稳定性能。

### References

- [1] 陈东升. 用膜分离技术处理废水的研究[J]. 膜科学与技术, 1998, 18(5): 32-34.  
CHEN D S. Waste water treatment by membrane processes[J]. Membrane Science and Technology, 1998, 18(5): 32-34.
- [2] 陈义丰, 王涛, 张亚涛, 等. 负载纳米银的埃洛石纳米管/聚醚砜杂化超滤膜的制备及其抗菌性能[J]. 化工学报, 2012, 63(6): 1922-1928.  
CHEN Y F, WANG T, ZHANG Y T, *et al.* Preparation and antibacterial property of halloysite nanotube loaded with silver nanoparticles/polyethersulfone hybrid ultrafiltration membrane[J]. CIESC Journal, 2012, 63(6): 1922-1928.
- [3] 竺柏康, 王北福. 处理油库污水的改性 PVDF 超滤膜结构与性能[J]. 化工学报, 2013, 64(10): 3658-3664.  
ZHU B K, WANG B F. Properties and structures of modified PVDF ultrafiltration membranes for oily sewage treatment from coastal oil depot[J]. CIESC Journal, 2013, 64(10): 3658-3664.
- [4] 吕少丽, 王红军, 徐又一, 等. 聚醚砜超滤膜的亲水化改性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2005, 25(3): 80-84.  
LÜ S L, WANG H J, XU Y Y, *et al.* Progresses in hydrophilic modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2005, 25(3): 80-84.
- [5] 安亚欣, 张奇峰, 张所波. 聚乙二醇添加剂对聚砜超滤膜结构和性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(5): 64-70.  
AN Y X, ZHANG Q F, ZHANG S B. Effects of PEG additives on morphology and performance of polysulfone membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2015, 35(5): 64-70.
- [6] DU J R, PELDSZUS S, HUCK P M, *et al.* Modification of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly(vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment[J]. Water Research, 2009, 43(18): 4559-4568.
- [7] HUANG X, WANG W P, LIU Y D, *et al.* Treatment of oily waste water by PVP grafted PVDF ultrafiltration membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273: 421-429.
- [8] 李妍, 周晓吉, 沈舒芬, 等. 一种两亲性共聚物的合成及其对 PVDF 膜的改性研究[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(6): 70-77.  
LI Y, ZHOU X J, SHEN S S, *et al.* Synthesis of a new type of amphiphilic copolymer and its effects on the properties of the modified poly(vinylidene fluoride) membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2016, 36(6): 70-77.
- [9] 白静娜, 赵义平, 陈熙, 等. 两性离子聚合物表面改性的聚偏氟乙烯抗污染膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(7): 71-75.  
BAI J N, ZHAO Y P, CHEN X, *et al.* Antifouling poly(vinylidene fluoride) membrane prepared by surface modification with zwitterionic polymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(7): 71-75.
- [10] HONG J M, HE Y. Poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membrane blended with nano-ZnO particle for photo-catalysis self-cleaning [J]. Desalination, 2014, 332(1): 67-75.
- [11] LU Y, YU S L, CHAI B X. Preparation of poly(vinylidene fluoride) (pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and its antifouling research [J]. Polymer, 2005, 46(18): 7701-7706.
- [12] AHMAD A L, MAJID M A, OOI B S. Functionalized PSf/SiO<sub>2</sub>, nanocomposite membrane for oil-in-water emulsion separation [J]. Desalination, 2011, 268(1/2/3): 266-269.
- [13] LI X, FANG X F, PANG R Z, *et al.* Self-assembly of TiO<sub>2</sub> nanoparticles around the pores of PES ultrafiltration membrane for mitigating organic fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 467(1): 226-235.
- [14] MA J L, ZHAO Y F, XU Z W, *et al.* Role of oxygen-containing groups on MWCNTs in enhanced separation and permeability performance for PVDF hybrid ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2013, 320(26): 1-9.
- [15] 冯雪婷, 杨盛, 文晨, 等. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>@PVDF/氧化石墨烯超滤膜及其分离性能[J]. 化工学报, 2017, 68(5): 2169-2176.  
FENG X T, YANG S, WEN C, *et al.* Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>@PVDF/GO ultrafiltration membrane for water purification[J]. CIESC Journal, 2017, 68(5): 2169-2176.
- [16] LEE J, CHAE H R, WON Y J, *et al.* Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 448(50): 223-230.
- [17] ZHAO Y Y, LU J Q, LIU X Y, *et al.* Performance enhancement of poly(vinyl chloride) ultrafiltration membrane modified with graphene oxide[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 480: 1-8.
- [18] WANG Z H, YU H R, XIA J F, *et al.* Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2012, 299(8): 50-54.
- [19] 欧阳赣, 蔡文倍, 李登新. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO/PES 共混超滤膜的制备及催化清洗性能[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(2): 34-40.  
OUYANG G, CAI W B, LI D X. Preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO/PES hybrid membrane and its catalytic cleaning property[J]. Membrane Science and Technology, 2016, 36(2): 34-40.
- [20] YU L, ZHANG Y T, ZHANG B, *et al.* Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties[J]. Journal of Membrane

- Science, 2013, **447**(22): 452-462.
- [21] CARPIO I E M, MANGADLAO J D, HANG N N, *et al.* Graphene oxide functionalized with ethylenediaminetriacetic acid for heavy metal adsorption and anti-microbial applications[J]. Carbon, 2014, **77**(10): 289-301.
- [22] SHAO L, CHANG X J, ZHANG Y L, *et al.* Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane[J]. Applied Surface Science, 2013, **280**(9): 989-992.
- [23] MAHDAVINIA G R, POURJAVADI A, HOSSEINZADEH H, *et al.* Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties[J]. European Polymer Journal, 2004, **40**(7): 1399-1407.
- [24] AIZAWA M, SHAFFER M S P. Silylation of multi-walled carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2003, **368**(1/2): 121-124.
- [25] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A. Investigating the effect of SiO<sub>2</sub>-graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, **311**: 282-294.
- [26] SAFARPOUR M, KHATAEE A, VATANPOUR V. Effect of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub>, nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes[J]. Separation & Purification Technology, 2015, **140**: 32-42.
- [27] FENG L, LI S H, LI Y S, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. Advanced materials, 2002, **14**(24): 1857-1860.
- [28] GAO X F, JIANG L. Water-repellent legs of water striders[J]. Nature, 2004, **432**(7013): 36
- [29] KUMAR M, GHOLAMVAND Z, MORRISSEY A, *et al.* Preparation and characterization of low fouling novel hybrid ultrafiltration membranes based on the blends of GO-TiO<sub>2</sub>nanocomposite and polysulfone for humic acid removal[J]. Journal of Membrane Science, 2016, **506**: 38-49.
- [30] 赵博然, 王志, 赵颂, 等. 聚砜/聚苯胺-嵌段式聚醚 Pluronic F127 复合超滤膜的制备及性能[J]. 化工学报, 2013, **64**(2): 702-710.
- ZHAO B R, WANG Z, ZHAO S, *et al.* Preparation and performance of PSf/PANI-F127 composite ultrafiltration membrane[J]. CIESC Journal, 2013, **64**(2): 702-710.
- [31] MA Y X, SHI F M, MA J, *et al.* Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2011, **272**(1): 51-58.
- [32] CHEN W J, SU Y L, ZHENG LL, *et al.* The improved oil/water separation performance of cellulose acetate-graft-polyacrylonitrilemembranes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, **337**(1/2): 98-105.