



具有 pH 值响应性纳米通道的 氧化石墨烯纳滤膜的制备

严弘鼎, 马梦旭, 夏敏, 倪华钢, 叶鹏

(浙江理工大学化学与化工学院, 杭州 310018)

摘要: 为了改善氧化石墨烯纳滤膜在应用时结构稳定性差和应用范围窄的问题, 利用乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)对氧化石墨烯(GO)进行改性, 并接枝聚丙烯酸(PAA), 获得具有交联结构和 pH 值响应性的 GO-PAA 纳滤膜; 对 GO 粉末、GO-VTES 粉末、GO-PAA 粉末和纳滤膜进行表征, 采用染料刚果红、达旦黄、金橙、结晶紫、罗丹明 B 和碱性红分析纳滤膜的分离性能。结果表明: 在酸性环境下, PAA 链静电斥力减弱, 链收缩, 膜分离效果差; 在中性或碱性环境下, PAA 链静电斥力大, 链伸展, 膜分离效果好, 纳滤膜对阴离子型染料的分离效果均达 99% 以上, 对阳离子型染料均具有 99% 以上的吸附分离效果。该 GO-PAA 纳滤膜具有优异的分离效果和结构稳定性, 在染料废水处理领域有着广泛的应用前景。

关键词: 交联; 接枝聚合; 氧化石墨烯; pH 值响应性; 纳滤膜; 染料

中图分类号: O636.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)05-0319-10

引文格式: 严弘鼎, 马梦旭, 夏敏, 等. 具有 pH 值响应性纳米通道的氧化石墨烯纳滤膜的制备[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(3): 319-328.

Reference Format: YAN Hongding, MA Mengxu, XIA Min, et al. Preparation of a graphene oxide nanofiltration membrane with pH-responsive nanochannels[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(3): 319-328.

Preparation of a graphene oxide nanofiltration membrane with pH-responsive nanochannels

YAN Hongding, MA Mengxu, XIA Min, NI Huagang, YE Peng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech
University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the structural stability and narrow application range of graphite oxide based nanofiltration membrane in application, graphene oxide (GO) was modified with triethoxyvinylsilane (VTES), then poly(acrylic acid) (PAA) was grafted onto GO nanosheets to prepare the GO-PAA nanofiltration membrane with cross-linked structure and pH responsive nanochannels. GO powder, GO-VTES powder, GO-PAA powder and nanofiltration membrane were tested and characterized. The separation performance of nanofiltration membrane was analyzed by dyes Congo red, Titan yellow, gold orange, crystal violet, Rhodamine B and basic red. The results show that in an acidic environment, the electrostatic repulsion between PAA chains is weakened, the PAA chains shrink, and the membrane specific performance is poor; in a neutral or alkaline environment, the electrostatic repulsion between PAA chains increases, the PAA chains stretch, and the membrane separation performance is superior. The nanofiltration membrane has a separation effect of over 99% for anionic dyes, and an adsorption separation effect of over 99% for cationic dyes. To sum up, the GO-PAA nanofiltration membrane has excellent

收稿日期: 2023-04-13 网络出版日期: 2023-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51473148, 21673208)

作者简介: 严弘鼎(1999—), 男, 湖北咸宁人, 硕士研究生, 主要从事高分子材料改性方面的研究。

通信作者: 叶鹏, E-mail: yepeng@zstu.edu.cn

separation performance and structural stability, and has a broad application prospect in the field of dye wastewater treatment.

Key words: crosslinked; graft polymerization; graphene oxide; pH-responsive; nanofiltration membrane; dye

0 引言

近年来,染料废水成为工业污染的主要来源之一。染料废水成分复杂,含有难降解的蒽醌系、芳香族和苯胺类等有毒物质,以及大量有害的重金属离子。传统的水处理工艺难以有效解决染料废水问题,因此探索新型染料废水处理方法具有重要的科学意义与应用价值。膜分离技术具有分离效率高、操作简单、易控且低能耗等优势,采用该技术对染料废水进行分离处理具有良好的发展前景^[1-2]。

氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)是近年来在膜分离领域研究较多的一种材料,具有比表面积大、分散性好和易于改性等优异的特性^[3],可组装成具有丰富纳米通道的膜结构材料^[4]。但是,致密的GO膜结构使其存在水通量较低的问题,极大限制了应用。为解决该问题,Deng等^[5-6]采用掺杂羟基化石墨烯或SiO₂纳米颗粒的方法增大了GO膜的微观通道,从而提高GO膜的水通量。但是,该方法制得的GO膜pH应用范围较窄。Zhang等^[7]将GO接枝聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)后再与GO混合,制得纳滤膜,利用PEI链在酸性条件下伸展和碱性条件下收缩的性质,使纳滤膜在不同pH值环境中表现出不同的状态。为提升纳滤膜的分离性能,Li等^[8]在聚丙烯腈膜上形成聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)和PEI纳米分子刷,利用这种PAA/PEI双电层膜可以选择性吸附阴/阳离子染料,但其稳定性不足。因此,研究一种在宽pH值范围内具有优异分离性能、较大水通量且具备良好稳定性的GO纳滤膜是相关领域的研究重点。

为了增强GO纳滤膜结构的稳定性,提升分离性能,本文在GO上用乙烯基三乙氧基硅烷(Triethoxyvinylsilane, VTES)引入双键,再通过原位接枝聚丙烯酸形成具有交联体系的GO-PAA材料,最后通过抽滤制备GO-PAA纳滤膜;通过傅里叶红外光谱仪、X射线衍射仪和X射线光电子能谱仪等方法表征GO-PAA纳滤膜,探究PAA接枝量和pH值对多种染料分子截留效果的影响。本文制备的GO-PAA纳滤膜具有水通量高、分离效率高、应用范围广和结构稳定性强的优势,为高效分离染

料废水提供一种新思路。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:石墨粉、乙烯基三乙氧基硅烷、金橙(OSS)、罗丹明B(Rh B)和碱性红(BR)购自上海阿拉丁生化科技有限公司,硫酸(98.0%)、过氧化氢(30.0%)、丙烯酸和乙醇(95%)购自浙江汉诺化工科技有限公司,达旦黄(TY)、结晶紫(CV)、刚果红(CR)和过硫酸铵(H₈N₂O₈S₂)购自上海麦克林生化科技有限公司,硝酸(68.0%)、高锰酸钾(KMnO₄)和氨水(25.0%~28.0%)购自杭州高晶精细化工有限公司。以上实验材料均为分析纯。聚偏二氟乙烯(PVDF)膜(0.22 μm)购自海盐新东方塑化科技有限公司。

仪器:Nicolet 5700型傅里叶红外光谱仪(FT-IR,美国尼高力仪器公司);Gemini SEM 500型场发射扫描电子显微镜(SEM,英国蔡司公司);DCA-322型接触角测试仪(美国赛默飞世尔科技公司);Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS,美国赛默飞世尔科技公司);DX-2007型X射线衍射仪(XRD,丹东奥龙射线仪器集团有限公司);TGA/DCS1型热重分析仪(TGA,瑞士梅特勒托利多公司);SZ-100V2型纳米粒度分析仪(DLS,广东晟泽科技有限公司)。

1.2 GO粉末的制备

GO采用改进Hummers法^[9]制备,具体方法如下:4℃水浴下在烧瓶中加入50 mL硫酸和2.5 g石墨粉,搅拌至反应液变黏稠;再加入0.7 mL硝酸和6.8 g高锰酸钾,4℃搅拌反应90 min,然后升温至30℃反应30 min;接着缓慢加入66 mL去离子水,升温至80℃反应30 min,再加入200 mL去离子水和1.5 mL过氧化氢,最后在80℃下反应15 min,结束反应。将反应液多次离心洗涤后干燥,最终得到GO粉末。

1.3 GO-VTES粉末的制备

取0.5 g GO分散于60 g乙醇中,升温至60℃后加入4 g VTES和1 mL氨水,在60℃恒温搅拌反应24 h^[10-12]。反应结束后用去离子水多次离心

洗涤然后干燥,得到的粉末记为 GO-VTES。

1.4 GO-PAA 粉末的制备

取 0.7 g GO-VTES 分散在去离子水中,加入 0.2 g 过硫酸铵,再分别加入 0.6、1.0、2.0、3.0、4.0 mL 和 5.0 mL 的丙烯酸,在 65 °C 下反应 4 h,用去离子水多次离心洗涤后干燥,即可制备得到不同接枝量的 GO-PAA 粉末,分别记为 GO-PAA0.6、GO-PAA1、GO-PAA2、GO-PAA3、GO-PAA4 和 GO-PAA5。反应流程图如图 1 所示。

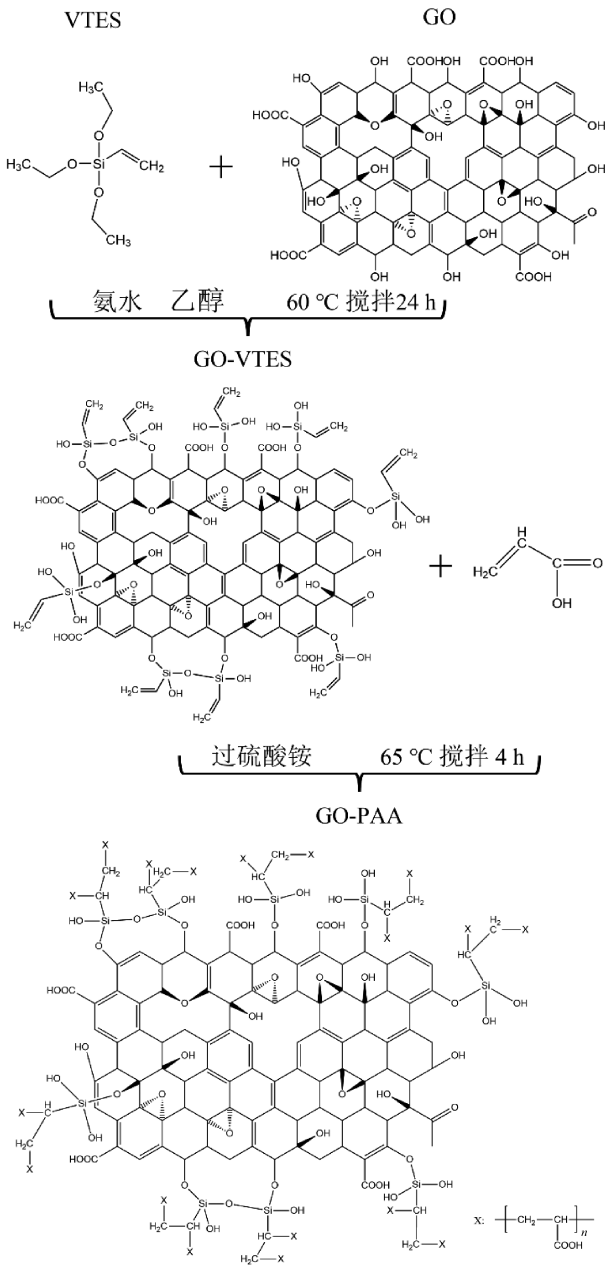


图 1 制备 GO-PAA 的反应流程图

1.5 GO-PAA 纳滤膜的制备

用孔径为 0.22 μm 的聚偏二氟乙烯(PVDF)膜作为支持膜,将 5 mg GO-PAA 分散在 200 mL 去

离子水中,在 0.1 MPa 的压力下抽滤制得 GO-PAA 纳滤膜,在染料分离实验前均对 GO-PAA 膜进行 10 min 的预压实验。

1.6 测试与表征

1.6.1 分离膜性能的测试

以 25 mg/L 的染料溶液为测试对象,在 0.1 MPa 压力下测试膜的分离性能。将染料溶液抽滤 30 min 后收集滤液,多次实验取平均值,使用式(1)计算水通量:

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

其中:J 为水通量,L/(m²·h);V 为透过膜收集的渗透液体积,L;A 为膜的有效过滤面积,m²;t 为过滤时间,h。

在每次抽滤实验时测定进料液和渗透液的质量浓度,用式(2)计算截留率:

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

其中:R 为截留率,%;C_f 为进料液的质量浓度,mg/L;C_p 为渗透液的质量浓度,mg/L。

1.6.2 GO-PAA 粉末的表征

用红外光谱仪对样品 GO、GO-VTES 和 GO-PAA 进行红外表征,用 X 射线光电子能谱仪收集样品 GO、GO-VTES 和 GO-PAA 的光电子结合能谱,用热重分析仪在 N₂ 氛围下对样品 GO-VTES 和 GO-PAA 进行热重表征,用纳米粒度分析仪测试 GO-PAA 的粒径。

1.6.3 纳滤膜的表征

用 X 射线衍射仪对 GO、GO-VTES 和 GO-PAA 膜进行测试,并用布拉格方程计算出样品的层间距。用场发射扫描电子显微镜观察 GO-PAA 纳滤膜的表面和截面形貌;用接触角测试仪对纳滤膜进行水接触角的表征,用注射器将水滴滴在膜表面,5 s 后待图像稳定后即可得出水接触角的数据和图像。

2 结果和讨论

2.1 FT-IR 和 XPS 分析

GO、GO-VTES 和 GO-PAA 的 FT-IR 的谱图如图 2(a)所示。由图 2(a)可知:在 GO 的 FT-IR 谱图中,1393 cm⁻¹ 的特征峰对应于—OH^[13],1713 cm⁻¹ 和 1624 cm⁻¹ 的特征峰归因于 GO 羧基的 C=O 以及芳香族的 C=C^[14],表明 GO 的成功制备;在 GO-VTES 图谱中,1069 cm⁻¹ 和 1126 cm⁻¹

处的峰对应 Si—O—Si^[13], 768 cm⁻¹ 和 1408 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应 Si—C 和 C—H^[11]; 在 GO-PAA 的图谱中, 1722 cm⁻¹ 和 1630 cm⁻¹ 处的峰比 GO 谱图更宽, 表明 GO-PAA 比 GO 有更多的含氧基团, 证实 PAA 成功接枝到改性后的 GO 上。284 eV 和 530 eV 附近的峰归因于 C 1s 和 O 1s, 而 153 eV 和 101 eV 处的峰归因于 Si 2s 和 Si 2p(见图 2(b))。表 1 为 GO、GO-VTES 和 GO-PAA 的元

素含量数据, 从表 1 可见, GO 与 VTES 反应后, GO-VTES 中含有了硅元素, 说明 GO 被成功改性。根据表 1 中碳元素和氧元素的含量计算得到 GO-PAA 的碳氧元素含量比为 1.71, PAA 的碳氧元素含量比为 1.5, 而 GO-VTES 的碳氧元素含量比为 1.86, 这一结果表明 GO-PAA 的碳氧元素含量比在 PAA 和 GO-VTES 之间, 进一步证明丙烯酸成功接枝到 GO-VTES 上^[15-16]。

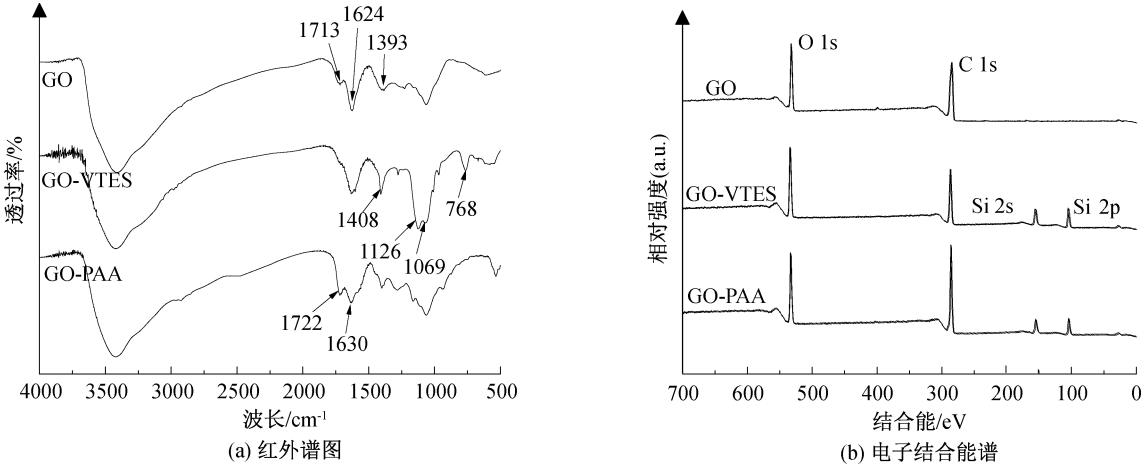


图 2 GO、GO-VTES 和 GO-PAA 的红外谱图以及电子结合能谱

表 1 GO、GO-VTES 和 GO-PAA 的元素含量			
样品	元素含量/%		
	C	O	Si
GO	67.82	32.18	0
GO-VTES	54.07	29.05	16.88
GO-PAA	53.14	31.15	15.71

2.2 热重和粒径分析

图 3(a) 为 GO-VTES 和 GO-PAA 的热重曲线。从图 3(a) 可知, 随着丙烯酸加入量的增加,

GO-PAA 的热重损失逐渐增加, 其原因是当纳滤膜中 PAA 接枝量越多时会产生更大的热失重, PAA 的接枝量随着丙烯酸加入量的增加而增加。图 3(b) 为 GO-PAA 的粒径分析图。从图 3(b) 可以看出: 随着接枝量的增加, GO-PAA 的粒径逐渐增大, 这是由于随着接枝量增加, PAA 链的长度增加、粒径也增大; 在同样的接枝量时, 溶液 pH 值的改变对粒径的影响不大, 这是因为 GO-VTES 上含有双键, 参与烯烃聚合时形成交联结构, 交联结构使得 GO 纳米片层之间的收缩受到抑制。

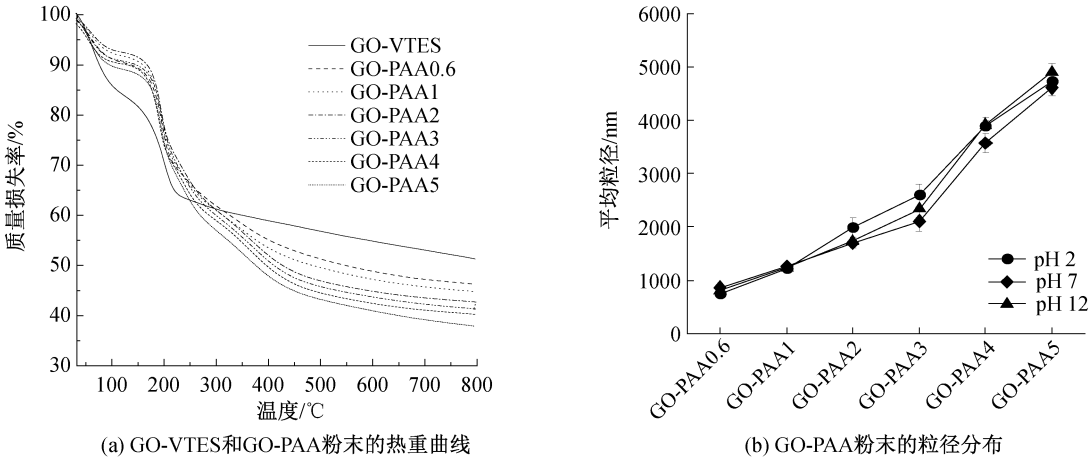


图 3 GO-VTES 和 GO-PAA 粉末的热重曲线及 GO-PAA 粉末的粒径分布曲线

2.3 纳滤膜的 XRD 分析

图 4 为纳滤膜的 XRD 曲线。从图 4(a)可见：GO 有约 11°的特征峰，根据布拉格方程可知 GO 层间距约为 0.79 nm，与文献[17]报道 GO 的层间距为(0.8±0.1)nm 吻合；接枝了 PAA 后此特征峰均向左偏移，根据布拉格方程可知此时纳滤膜的层间距增大，证实了接枝 PAA 会增大膜的层间距。图 4(b)为纳滤膜 GO-PAA0.6、GO-PAA2 和 GO-

PAA3 在 pH 值为 2、7 和 12 时的 XRD 曲线，从图中可以看出，同一种 GO-PAA 膜在不同 pH 值时特征峰没有出现偏移，纳滤膜的结构在不同 pH 值时几乎不发生变化。GO-PAA0.6、GO-PAA2 和 GO-PAA3 在干燥和 pH 值为 2、7、12 的湿润条件下的层间距见表 2，从表中可以看出，纳滤膜的层间距在不同 pH 值时变化很小，这是由于纳米片之间的交联结构抑制了纳滤膜结构的变化。

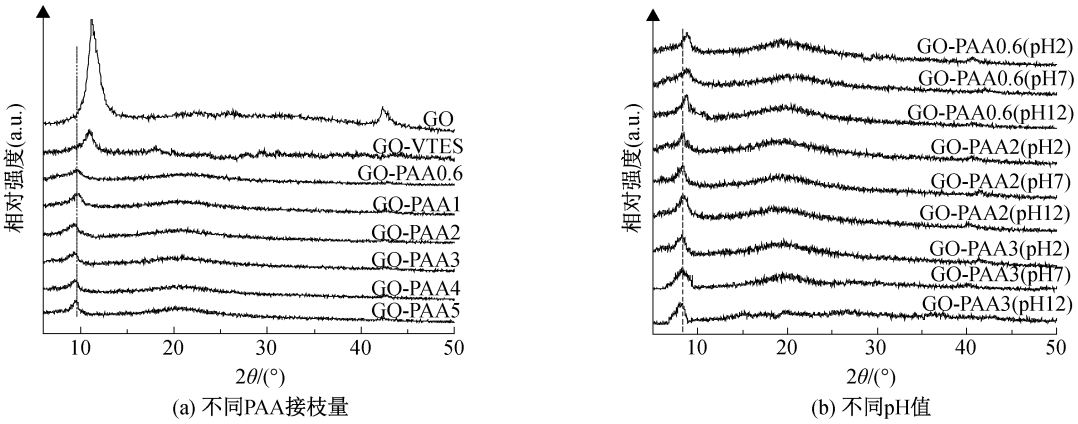


图 4 纳滤膜的 XRD 曲线

表 2 GO-PAA0.6、GO-PAA2 和 GO-PAA3 在干燥和 pH 值为 2、7、12 的湿润条件下的层间距

纳滤膜种类	干燥/Å	pH2/Å	pH7/Å	pH12/Å
GO-PAA0.6	9.30	10.16	10.05	10.05
GO-PAA2	9.48	10.42	10.56	10.37
GO-PAA3	9.58	10.96	10.75	10.76

2.4 纳滤膜的 SEM 分析

图 5 为不同 PAA 接枝量时 GO-PAA 膜的电镜图。从图 5(a)——(f)可以看出，接枝 PAA 后膜的表面更加粗糙，使得膜堆积时更加松散，利于提升膜的水通量。从图 5(g)——(i)可以看出，接枝 PAA 使膜的厚度增加，这是由于接枝的 PAA 对膜有支撑作用，更利于形成水通道。

2.5 纳滤膜的水接触角和纯水通量分析

图 6 为纳滤膜的水接触角和纯水通量分析图。从图 6(a)可以看出，随着丙烯酸加入量的增加，水接触角逐渐减小，这是由于膜的水接触角与膜的亲水性相关，PAA 具有大量亲水性的羧基基团，当 PAA 接枝量增加时膜的水接触角会减小^[18]，随着丙烯酸加入量增多，PAA 接枝量增多。从图 6(b)可以看出，随着 pH 值的增大，GO-PAA4 纳滤膜的纯水通量降低，这是因为 pH 值的增大导致纳滤膜的水通道减小，水通道的大小随着 pH 值的变化而变化。

2.6 纳滤膜对阴离子型染料的分​​离性能分析

GO-PAA 纳滤膜对阴离子染料的通量和截留率如图 7 所示。随着 PAA 接枝量的增加水通量降低，而对染料分子的截留率上升，归因于膜厚度的增加或者由于 PAA 的存在加大了水分子的跨膜阻力(图 7)。图 7(a)中在 GO-PAA1 时，对 CR(相对分子质量 696.68)的截留率为 99.97%，水通量为 87.58 L/(m²·h)；图 7(b)中在 GO-PAA4 时，对 TY(相对分子质量 695.72)有着 99.93%的截留率以及 33.44 L/(m²·h)的水通量；图 7(c)中 GO-PAA4 对 OSS(相对分子质量 350.32)在保持 99.44%的截留率时还有着 36.62 L/(m²·h)的水通量。出现上述结果的原因是：CR 为一种线性结构，分子半径大，而 TY 和 OSS 的分子半径小，所以 CR 更容易被分离膜的尺寸筛分作用所排斥。因此分离膜中需要更大的 PAA 接枝量，才能实现对 TY 和 OSS 优异的分​​离性能。

纳滤膜在不同 pH 值时对不同染料的分​​离性能如图 8 所示。从图 8(a)可见，纳滤膜的染料溶液通量随 pH 值的增加而下降。图 8(b)可以看出，在 pH 值为 2 时纳滤膜对 CR、OSS 和 TY 的分​​离性能均较差，在 pH 值为 7 和 pH 值为 12 时均具有优异的分​​离性能，其原因是纳滤膜中 GO 纳米片是一种交联状态，GO 纳米片之间的层间距几乎

不变,PAA 链的伸展和收缩状态会改变纳米片层间距之间的纳米通道,在碱性环境中纳米通道变小,而在酸性环境中纳米通道呈现打开状态^[19-20],

纳滤膜的截留效果,不仅是静电斥力的作用,也是由于 PAA 链在不同 pH 值下构型转变所形成的尺寸筛分作用。

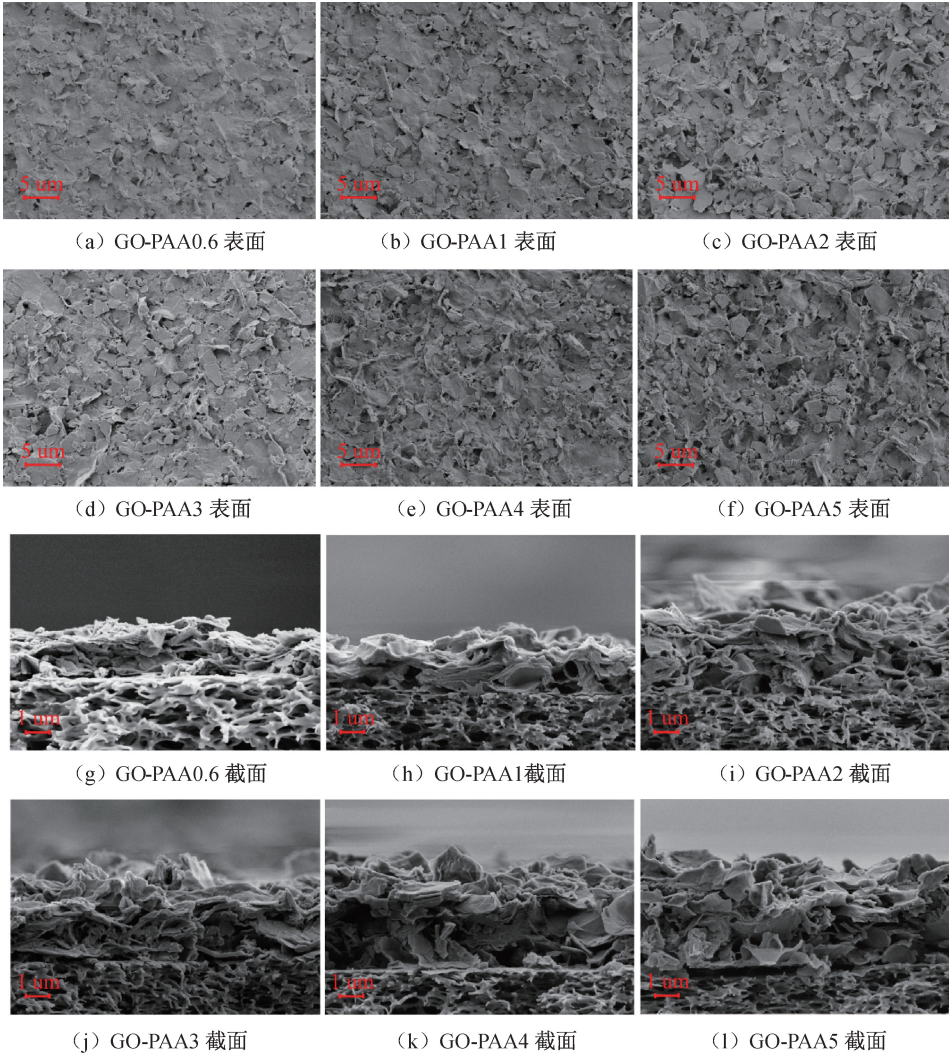


图 5 不同 PAA 接枝量时 GO-PAA 膜的表面电镜图及截面电镜图

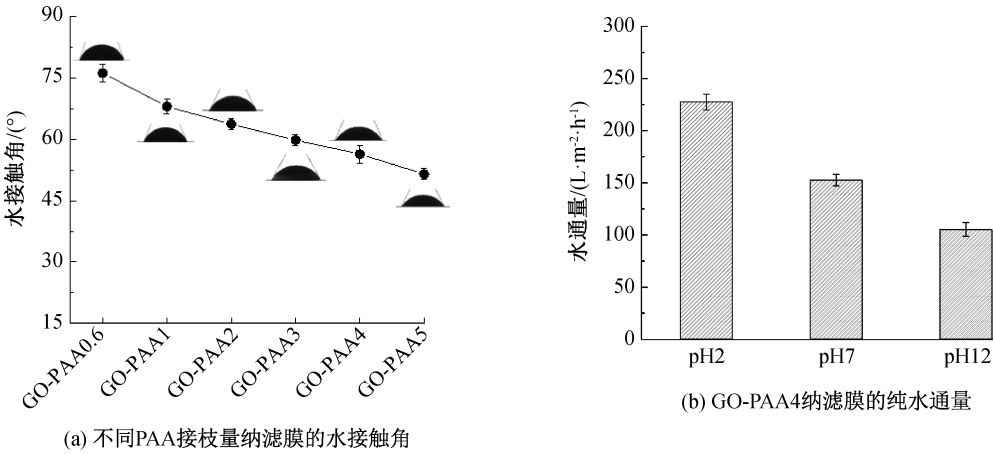


图 6 纳滤膜的水接触角和纯水通量

图 9 为不同 pH 值时 GO-PAA 纳滤膜的结构示意图,从图中可以看出,不同 pH 值时 PAA 链的

伸展状态不同,所以纳滤膜的层间通道大小也不同。图 9(a)为 pH 值低于丙烯酸解离常数时羧基发生

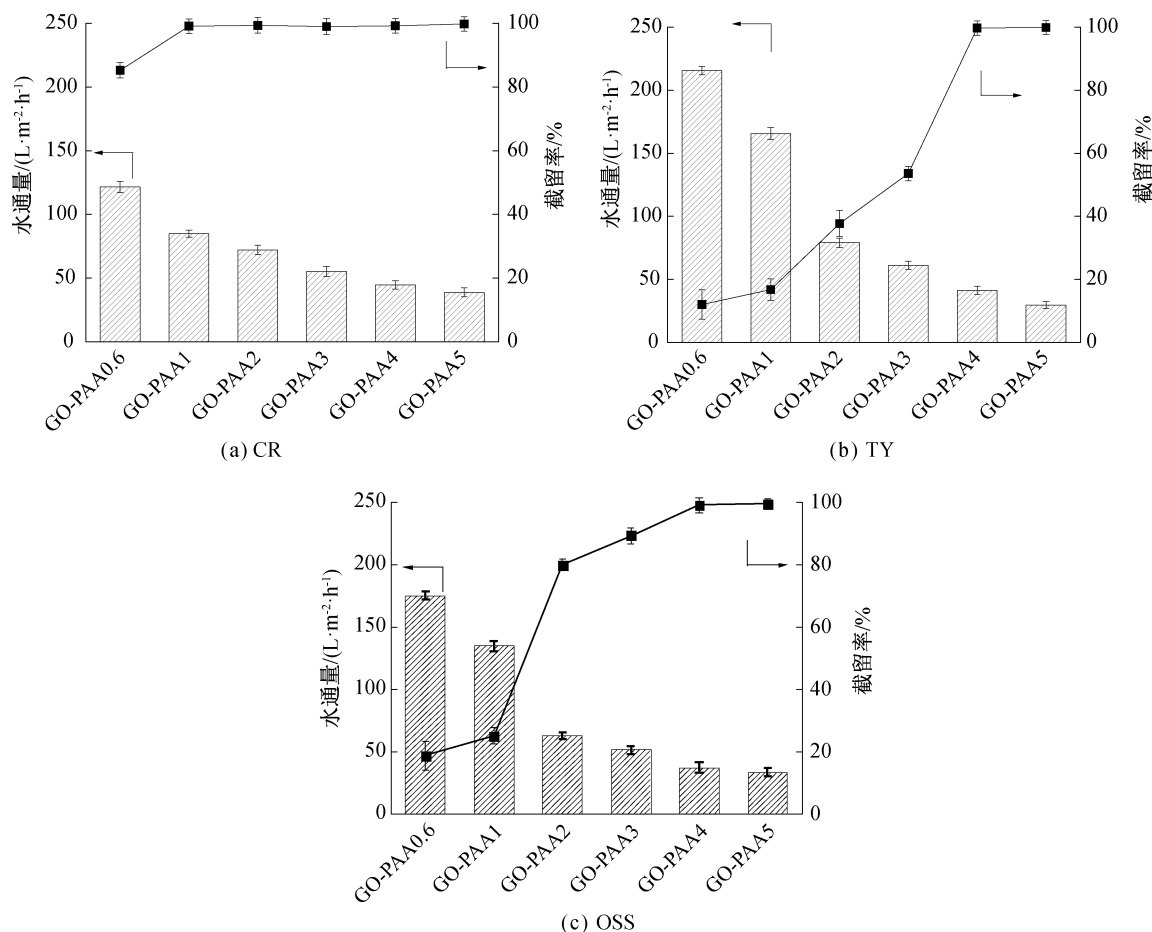


图 7 纳滤膜在 pH7 时对阴离子型染料的水通量和截留率

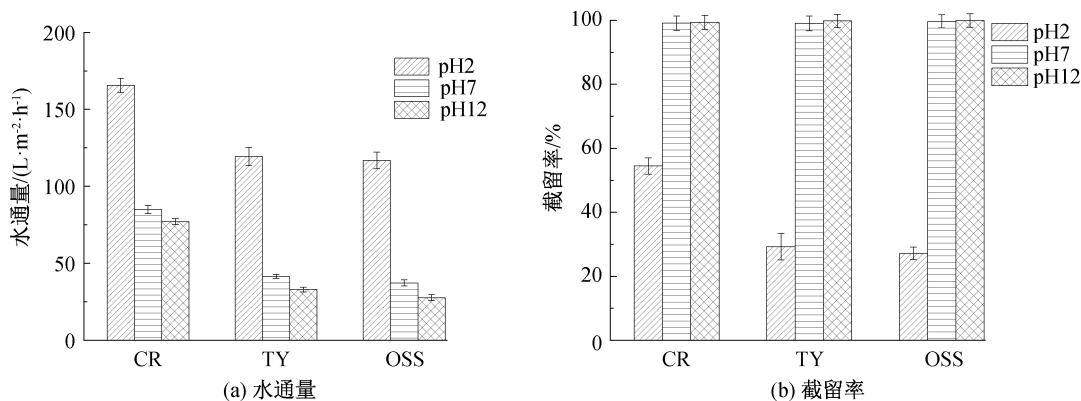


图 8 纳滤膜在不同 pH 值时对阴离子型染料的水通量和截留率

质子化,此时羧酸根和羧基的比值为 $10^{-1.7}$,羧酸根的比例极少,膜表面电荷损失严重,PAA 分子链收缩,道南效应减弱,不利于染料分子的截留。图 9 (b)和图 9(c)为 PAA 链在高 pH 值条件下呈现伸展状态,此时羧酸根和羧基的比值分别为 $10^{3.3}$ 和 $10^{8.3}$,膜表面带电荷量显著增加,会明显提高对阴离子型分子的排斥性能^[13]。

2.7 纳滤膜对阳离子型染料的分离性能分析

GO-PAA 对阳离子型染料的分离性能如图 10

所示。由图 10(a)和图 10(b)可见:纳滤膜 GO-PAA3 对 CV(相对分子质量 407.98)和 Rh B(相对分子质量 479.02)的分离效果均能达 99% 以上,并且对 CV 溶液和 Rh B 溶液的水通量分别高达 $235.67 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $134.56 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。图 10(c)显示:纳滤膜 GO-PAA1 对 BR(相对分子质量 401.30)的分离效果达 99% 以上,水通量为 $207.80 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。其原因是纳滤膜自身带负电荷,而阳离子型染料极易与带负电荷的纳滤膜产生静电吸附作

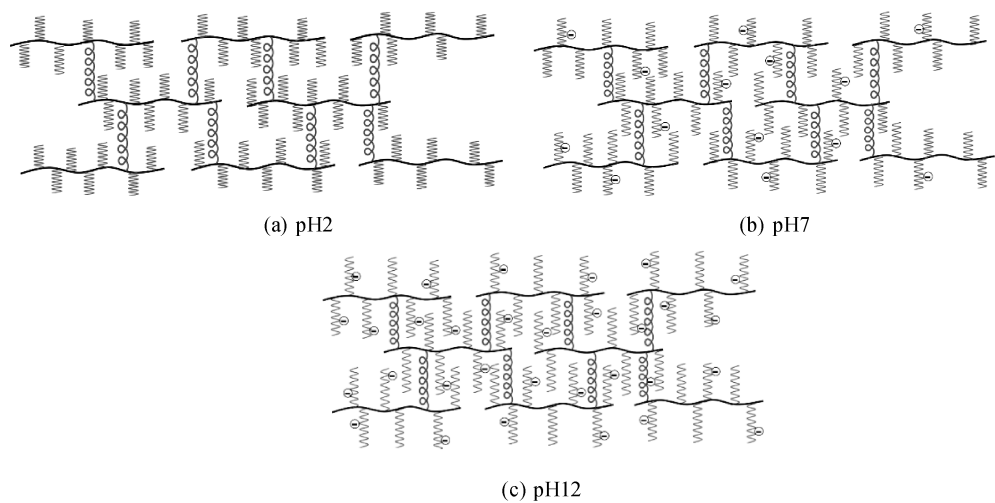


图 9 不同 pH 值时纳滤膜的结构示意图

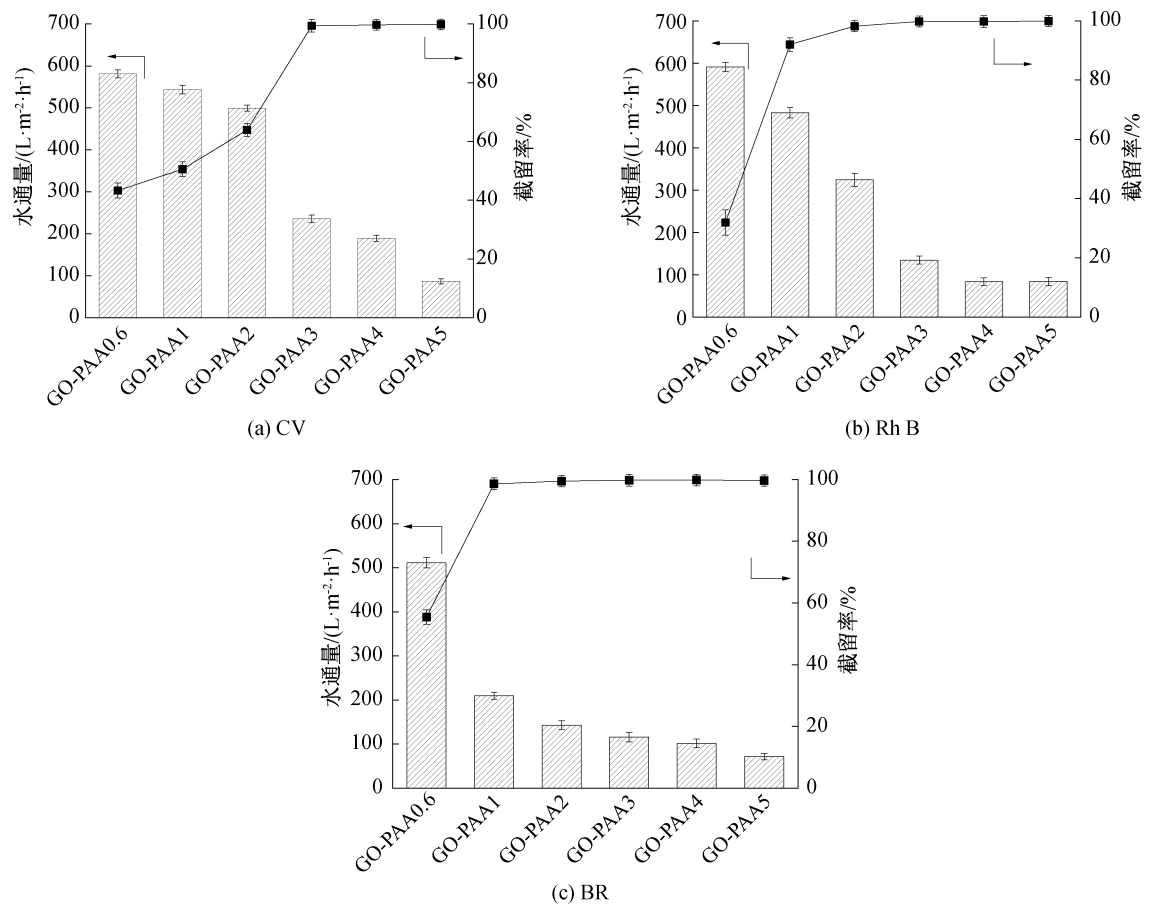


图 10 纳滤膜在 pH 值为 7 时对阳离子型染料的水通量和截留率

用,表现出对染料分子良好的吸附分离效果。

在酸性环境下纳滤膜的分离性能不佳,图 11 仅显示中性和碱性环境中纳滤膜对阳离子型染料的分离性能。从图 11(a)可见,GO-PAA 纳滤膜在 pH 值为 7 时的水通量要大于 pH 值为 12 时的水通量。图 11(b)可见,在 pH 值为 7 或 pH 值为 12 时,GO-PAA 纳滤膜对于 CV、Rh B 和 BR 三种染料均具有

十分优异分离效果,达到 98% 以上。

3 结 论

本文以 GO 为原料,用 VTES 对 GO 进行改性后接枝 PAA,制备了结构稳定的 GO-PAA 纳滤膜,探究了 PAA 的接枝量和 pH 值对染料分离性能的影响。所得主要结论如下:

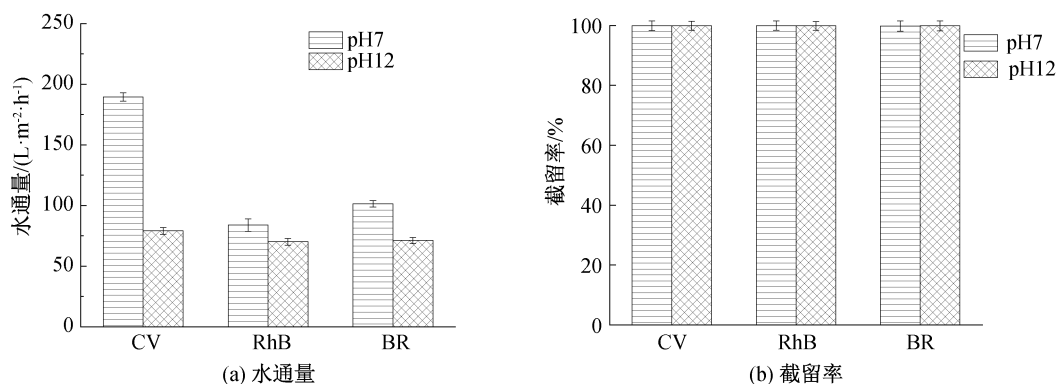


图 11 纳滤膜在不同 pH 值时对阳离子型染料的水通量和截留率

a) 在 GO-VTES 上接枝具有 pH 值响应性的 PAA 链,既增强了纳滤膜在染料分离时的道南效应,又提升了纳滤膜的尺寸筛分性能。

b) GO-PAA 纳滤膜对阴离子型和阳离子型分子都具有分离效果,对阴离子型分子的排斥分离效果达 99% 以上,对阳离子型分子主要是吸附作用。

c) GO-PAA 纳滤膜在碱性环境中分离效果优于酸性环境。

参考文献:

- [1] Liu C J, Cheng L, Zhao Y F, et al. Interfacially crosslinked composite porous membranes for ultrafast removal of anionic dyes from water through permeating adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 337: 217-225.
- [2] 李鸽,周志军,王维平,等. 纳米纤维素膜制备及其用于染料废水分离的研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(10): 48-51, 62.
- [3] Huang X, Qi X Y, Boey F, et al. Graphene-based composites[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 666-686.
- [4] 李剑锋,王煜,许召赞,等. 高稳定性氧化石墨烯净水分离膜的制备和应用进展[J]. 净水技术, 2021, 40(8): 26-31.
- [5] Deng H H, Huang J, Qin C Q, et al. Preparation of high-performance nanocomposite membranes with hydroxylated graphene and graphene oxide[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 40: 101945.
- [6] Deng H H, Zheng Q W, Chen H B, et al. Graphene oxide/silica composite nanofiltration membrane: adjustment of the channel of water permeation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 278: 119440.
- [7] Zhang Z J, Xiao X, Zhou Y H, et al. Bioinspired graphene oxide membranes with pH-responsive

nanochannels for high-performance nanofiltration[J]. ACS Nano, 2021, 15(8): 13178-13187.

- [8] Li H, Zhang J Q, Zhu L, et al. Reusable membrane with multifunctional skin layer for effective removal of insoluble emulsified oils and soluble dyes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415: 125677.
- [9] Gilje S, Han S, Wang M S, et al. A chemical route to graphene for device applications[J]. Nano Letters, 2007, 7(11): 3394-3398.
- [10] Fan Y H, Li C Z, Chen Z J, et al. Study on fabrication of the superhydrophobic sol-gel films based on copper wafer and its anti-corrosive properties[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(17): 6531-6536.
- [11] Zhang Z M, Chen L X, Li J E, et al. Preparation and characterization of highly monodisperse vinyl functionalized silica spheres by sol-gel method[J]. Advanced Materials Research, 2012, 560/561: 8-12.
- [12] 高爱环,冯钰琳,徐梦漪. 亚微米级乙烯基化二氧化硅微球的制备及表征[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(12): 627-633.
- [13] Zhu T, Teng K Y, Shi J, et al. A facile assembly of 3D robust double network graphene/polyacrylamide architectures via γ -ray irradiation[J]. Composites Science and Technology, 2016, 123: 276-285.
- [14] Wang Q Q, Lei L L, Kang X Y, et al. Preparation of the crosslinked GO/PAA aerogel and its adsorption properties for Pb(II) ions[J]. Materials Research Express, 2020, 7(2): 025514.
- [15] Kochameshki M G, Mahmoudian M, Marjani A, et al. Graphene oxide grafted poly(acrylic acid) synthesized via surface initiated RAFT as a pH-responsive additive for mixed matrix membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(12): 47213.
- [16] Han Q Q, Li W X, Zhou Z Y, et al. Graphene Oxide/Polyacrylic acid-based double network skeleton for enhanced cationic dye adsorption[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2019, 58(15): 1638-1648.

[17] Zheng S X, Tu Q S, Urban J J, et al. Swelling of graphene oxide membranes in aqueous solution; characterization of interlayer spacing and insight into water transport mechanisms[J]. ACS Nano, 2017, 11 (6): 6440-6450.

[18] 王杰, 丘晓琳, 赵烨, 等. 接枝聚丙烯酸改性聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)抗氧化膜的制备与性能[J/OL]. 复合材料学报: 1-9 [2023-05-24]. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220802.002.

[19] Colburn A, Vogler R J, Patel A, et al. Composite membranes derived from cellulose and lignin sulfonate for selective separations and antifouling aspects [J]. Nanomaterials, 2019, 9(6): 867.

[20] Yi G, Fan X F, Quan X, et al. A pH-responsive PAA-grafted-CNT intercalated RGO membrane with steady separation efficiency for charged contaminants over a wide pH range [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 422-429.

(责任编辑:张会巍)