

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.02.004

PAN/PDMS-GO 混合基质膜用于大豆油生产中 丙酮的回收

孟建强^{1,2}, 余波^{1,2}, 王超^{1,2}, 张琛琛^{1,2}, 刘志慧^{1,2}, 董清朔^{1,2}

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 先进分离膜材料全国重点实验室, 天津 300387)

摘要: 为了从大豆油/丙酮混合油中回收丙酮, 采用聚丙烯腈(PAN)膜作为基膜, 以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为分离层并掺入多层氧化石墨烯(GO), 制备了 PAN/PDMS-GO 混合基质膜(mixed-matrix membranes, MMMs), 并探究 GO 掺入量对复合膜的物理化学性质及溶剂回收性能的影响。结果表明: GO 表面存在大量的羟基和羧基, 在铂金(Pt)催化剂的作用下与 PDMS 交联剂的硅氢键发生反应, GO 的掺入不仅可以降低膜的水接触角, 提高对丙酮的溶解度, 还增大了 PDMS 的交联密度; 掺入适量 GO 后, PDMS 层的力学性能和热稳定性均有所提升, 表明 GO 与 PDMS 具有非常好的相容性; 随着 GO 掺入量的增加, MMMs 对丙酮的渗透通量下降, 而油截留率提高, 当 GO 质量分数为 0.07% 时, 在 1.8 MPa 的工作压力下, PAN/PDMS-GO MMMs 具有最佳的分性能, 对丙酮的渗透通量为 3.87 kg/(m²·h), 油截留率高达 100%, 展现出在工业生产大豆油中溶剂回收方面的应用潜力。

关键词: 氧化石墨烯(GO); 聚丙烯腈(PAN); 聚二甲基硅氧烷(PDMS); 混合基质膜(MMMs); 丙酮/大豆油分离
中图分类号: TQ028.8; TB324 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2026)02-0024-07

PAN/PDMS-GO mixed-matrix membrane used for acetone recovery in soybean oil production

Meng Jianqiang^{1,2}, Yu Bo^{1,2}, Wang Chao^{1,2}, Zhang Chenchen^{1,2}, Liu Zhihui^{1,2}, Dong Qingshuo^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Separation Membrane Materials, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To recover acetone from soybean oil/acetone blend, PAN/PDMS-GO mixed-matrix membranes (MMMs) were prepared using polyacrylonitrile (PAN) membranes as the base membranes, polydimethylsiloxane (PDMS) as the separator layer and were doped with multilayer graphene oxide (GO). The effects of GO doping on the physicochemical properties and solvent recovery performance of the composite membranes were investigated experimentally. The results showed that GO doping not only reduced the water contact angle of the membranes and increased the solubility of acetone, but also increased the crosslink density of PDMS. This is due to the presence of a large number of hydroxyl and carboxyl groups on the surface of GO, which reacted with the silicon hydrogen bonding of the PDMS cross-linker in the presence of a platinum (Pt) catalyst. The mechanical properties and thermal stability of the PDMS layer were improved after GO doping, indicating that GO has excellent compatibility with PDMS. As the GO doping increased, the permeation flux of MMMs to acetone decreased while the oil retention increased. When the mass fraction of GO doped was 0.07%, the PAN/PDMS-GO MMMs exhibited the best separation performance at an operating pressure of 1.8 MPa, with a permeation flux of 3.87 kg/(m²·h) to acetone and an oil retention rate of 100%, demonstrating the potential for application in solvent recovery in industrial production of soybean oil.

Key words: graphene oxide (GO); polyacrylonitrile (PAN); polydimethylsiloxane (PDMS); mixed matrix membrane (MMMs); acetone/soybean oil separation

收稿日期: 2024-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(22075206)

通信作者: 孟建强(1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子复合膜及混合基质纳米复合膜。E-mail: jianqiangmeng@tiangong.edu.cn

植物油能够提供大量人体无法自行合成的必需脂肪酸,这些脂肪酸只能从食物中获取^[1]。目前产量最高的3种油料分别为大豆、菜籽、葵籽,其中大豆占比高达78%^[2]。溶剂浸出法具有出油率高、豆粕残油率低、生产效率高优点,已成为大豆油生产的主流工艺^[3]。然而,浸出工艺生产的食用油存在无法避免的溶剂残留问题^[4]。而目前工业采用的溶剂是以六碳烷烃为主要成分的“6号溶剂”,其能在人体内积蓄,对神经系统和造血系统有巨大损害,甚至有致癌作用^[5]。目前已有研究将丙酮和醇类等作为替代溶剂^[6],其中丙酮由于具有低沸点、低毒性、生态友好等优势最具发展前景^[7]。溶剂浸出法得到的混合油含有质量分数为70%~75%的溶剂和25%~30%的油,因此,在精炼之前进行溶剂回收是很有必要的^[8]。

传统溶剂回收方法如双效蒸发法和蒸汽汽提法,该方法耗时长且能耗高。与之相比,膜分离技术具有操作温度温和、能耗低、安全易操作等诸多优点,是一种较为理想的替代方法^[9]。以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为分离层的复合膜,因其对有机溶剂的耐受性好、油截留率高等优点被广泛关注^[2,10-13]。PDMS的交联反应有3种,其中,乙烯基封端PDMS与聚甲基氢硅氧烷(PMHS)在Pt催化剂作用下发生的硅氢加成反应具有易于控制、无副产物产生等优点,最具使用潜力。然而,纯PDMS膜的性能受限于渗透性和选择性之间此消彼长的权衡关系^[14]。通过结合聚合物膜的理想特性和填料的高选择性或渗透性制备的混合基质膜表现出比纯聚合物膜更加优异的分选性能^[15]。孙艳芝等^[10]以氮气氛围下400℃处理过的碳纳米管(CNTs)为填料,掺入到PDMS中,然后刮涂在聚偏氟乙烯(PVDF)膜的表面,制备了CNTs-PDMS/PVDF混合基质膜(mixed-matrix membranes, MMMs),在1.8 MPa工作压力下,对质量分数为25%的大豆油/正己烷混合油的截留率为96.91%,渗透通量为4.09 kg/(m²·h)。Cai等^[11]以ZMS-5沸石为填料掺入到PDMS中,涂覆在PVDF膜表面,制备了沸石填充的PDMS/PVDF膜,该膜在1.7 MPa压力下对质量分数为25%的大豆油/正己烷混合油的截留率为96.1%,通量为2.52 kg/(m²·h),与未掺入沸石的PDMS/PVDF膜相比,油截留性能显著提高。

聚合物与无机填料的相容性差是制约MMMs大规模应用的关键点,选择表面带有可以与聚合物发生反应或形成氢键的基团的填料,是一种很好的解决办法^[9]。多层氧化石墨烯(GO)是一种堆叠二维纳米材料,片层间距为0.78 nm,可以起到尺寸筛分的作用,同时其表面含有大量含氧官能团,如羟基和羧基^[17],而羟基和羧基在铂金催化剂的作用下,可以与PMHS的硅氢键

发生反应^[18]。

本研究利用端乙烯基PDMS与PMHS的硅氢加成反应实现PDMS的交联固化,将掺入GO的PDMS/正己烷溶液和PMHS按比例混合后,涂覆在PAN基膜上,制备出PAN/PDMS-GO混合基质膜,探究GO表面的羟基、羧基与PMHS的反应对PDMS与GO相容性的影响,分析GO掺入量对膜物理化学性质以及对混合油溶剂回收性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂: PAN($M_w = 150\ 000$),上海泰坦科技股份有限公司;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无纺布,奥斯龙公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、正己烷,均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;丙酮(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司;乙烯基封端的PDMS(DY-V401-1000),山东大易化工有限公司;铂金(Pt)催化剂、加成型硅胶抑制剂,上海中子星化工科技有限公司;PMHS,陶氏有机硅(上海)有限公司;GO,苏州碳丰石墨烯科技有限公司;大豆油,嘉里粮油(天津)有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器: Elcometer 4340型自动涂膜机,英国易高公司;Regulus 8100型冷场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;AVANCE AV 400MHz型液体核磁共振波谱仪(NMR),德国布鲁克公司;NEXSA型X射线光电子能谱仪(XPS)、Nicolet iS 50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔公司;DSA 100型动态接触角测试仪,德国克吕士公司;JBDL-2000N型高温电子拉力试验机,扬州市精博试验机械有限公司;STA449F3型热重分析仪,德国耐驰公司;死端膜性能测试装置,实验室自制。

1.2 PAN基膜的制备

将PAN粉末加入到DMF中,在70℃下机械搅拌6 h,然后在室温条件下静置12 h以上,以脱除气泡,从而得到质量分数为15%的均相溶液。使用自动涂膜机将PAN溶液刮涂在无纺布上,操作台的温度设置为25℃,涂膜速率为2 cm/s,刮刀间隙为200 μm。涂覆好的PAN膜在去离子水中相转化,用去离子水冲洗以完全去除溶剂,60℃下鼓风干燥2 h,得到PAN基膜。

1.3 PAN/PDMS-GO混合基质膜的制备

将15 mg的GO分散在285 g正己烷中,冰水浴超声处理1 h后,加入12.5 g PDMS,继续超声处理1 h;加入0.425 g Pt催化剂、0.125 g抑制剂,冰水浴条件下继续搅拌10 min;随后加入2.5 g PMHS,继续搅拌3 min,

即可得到含有 0.10% (质量分数) GO 的 PDMS-GO 涂覆溶液。用内部尺寸为 5 cm × 5 cm 的聚四氟乙烯框架将 PAN 基膜固定在玻璃板上。使用实验室自制的水平调节装置,将固定好的 PAN 基膜在鼓风烘箱中调整至水平状态备用。取 2 mL PDMS-GO 涂覆溶液浇铸在 PAN 基膜表面,然后在 60 °C 下烘 30 min 以去除正己烷,再将温度升至 120 °C 热固化 2.5 h。GO 的掺入量以 PDMS 与 PMHS 质量之和计算,将所制备的 MMMs 命名为 PAN/PDMS-X% GO, 其中 $X = 0.01, 0.04, 0.07, 0.10$ 。此外,采用同样的配比在聚四氟乙烯模具上制备了自支撑的 PDMS 均质膜和 PDMS-X% GO MMMs。

为了验证通过 GO 表面基团与硅氢键反应从而提高填料与聚合物相容性的可行性,取 30 mg GO 和 15 g 正己烷加入到烧杯中,超声处理 1 h,然后向烧杯中加入 1 g PMHS,磁力搅拌 10 min;将 0.01 g Pt 催化剂分散于 4 g 正己烷中磁力搅拌 10 min。将 Pt 催化剂溶液缓慢加入到烧杯中,在室温下磁力搅拌 10 min;将混合溶液在 60 °C 下烘 30 min,再将温度升至 120 °C 加热 2.5 h,将得到的产物命名为 PMHS-GO。

1.4 测试与表征

(1) 红外光谱 (FTIR): 采用傅里叶变换红外光谱仪来表征复合膜和 GO 表面化学结构。

(2) 核磁共振波谱 ($^1\text{H NMR}$): 将 PMHS-GO 蒸干溶剂后,固化前进行取样,以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂,使用液体核磁共振波谱仪对 PMHS 和 PMHS-GO 的结构进行表征,通过 $^1\text{H NMR}$ 计算反应前后 PMHS 上硅氢键的含量。

(3) 光电子能谱 (XPS): 在 PMHS-GO 固化后,使用 X 射线光电子能谱仪测定样品的化学成分和键合特性。

(4) 断面形貌: 采用冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察 MMMs 断面的形貌。

(5) 亲水性: 采用动态接触角测试仪测试在室温下复合膜表面与 2 μL 水滴的接触角。

(6) 溶胀度: 将自支撑的 PDMS-GO 混合基质膜烘干后称重,然后分别浸入丙酮和甲苯中 72 h,以保证达到溶胀平衡,然后快速用滤纸将其表面液体擦干称重^[9]。PDMS 膜的溶胀度 (M_{SD}) 计算公式为:

$$M_{\text{SD}} = (M_{\text{wet}} - M_{\text{dry}}) / M_{\text{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_{wet} 为溶胀后膜的质量; M_{dry} 为干膜质量。

(7) 力学性能: 使用拉力试验机测试自支撑的 PDMS-X% GO 膜的拉伸强度。

(8) 热稳定性: 采用热重分析仪表征不同 GO 掺杂量的 PDMS 的热稳定性,升温程序为在氮气氛围下,

以 10 °C/min 的升温速率,将温度从 25 °C 升至 1 200 °C。

(9) 渗透分离性能: 使用实验室自制的死端膜性能测试装置对膜的渗透性与分离性能进行了测试。进料液为 25% (质量分数) 的大豆油/丙酮溶液,磁力搅拌速率为 800 r/min,有效膜面积为 $2.75 \times 10^{-4} \text{ m}^2$,测试温度为 25 °C。测试前,将膜浸泡在待测液中 12 h,然后在 2.4 MPa 下稳压 1 h,在 1.8 MPa 下进行测试。膜的分离性能采用通量和截留率 2 个参数评价:

$$J = \frac{m}{A \times t} \quad (2)$$

$$R = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (3)$$

式中: J 为渗透通量 ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); m 为渗透液质量 (kg); A 为膜有效面积 (m^2); t 为渗透液收集时间 (h); R 为截留率 (%); 在 60 °C 下对混合油和渗透液溶剂蒸发 5 h,分别计算出进料液、渗透液中油的质量浓度 C_p 和 C_f 。

2 结果与分析

2.1 FTIR 谱图分析

通过 FTIR 表征了 GO 和不同 PAN/PDMS-GO 混合基质膜的化学结构,如图 1 所示。

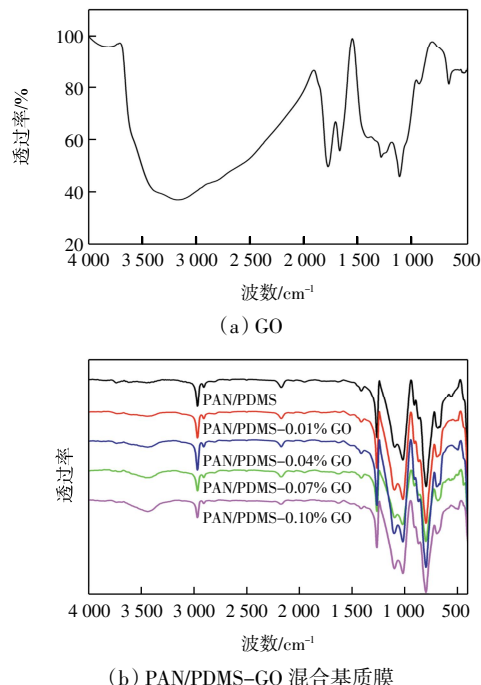


图 1 GO 和 PAN/PDMS-GO 混合基质膜的 FTIR 谱图
Fig.1 FTIR spectra of GO and PAN/PDMS-GO MMMs

由图 1 可以看出,与 PAN/PDMS 膜相比,PAN/PDMS-GO 膜在 3 300~3 600 cm^{-1} 处出现了新的峰,为 GO 上的羟基峰,且随着 GO 掺入量的增加,峰的强度逐渐增大。理论上,GO 上丰富的官能团会在 PDMS 的交联固化反应中参与反应,但是在图 1 中未能观察到

GO 与 PDMS 之间反应的红外特征峰,这可能是由于 GO 的掺入量较少,未达到 FTIR 的检测精度或被附近的高强度峰屏蔽。

2.2 ^1H NMR 谱图分析

本文对 PMHS 和 PMHS-GO 的 ^1H NMR 谱图进行了对比,以求证 GO 是否会参与反应,结果如图 2 所示。图 2 中 PMHS 分子链中的氢有 2 种:一种是硅氢键的氢,化学位移 $\delta = 4.7$;另一种是硅甲基的氢,化学位移 $\delta = 0.2$,且 2 种氢的比例为 1:3。使用 MestReNova 软件对 2 种氢对应的峰进行积分,PMHS 的 2 种氢对应的峰面积比为 1:3,而 PMHS-GO 的 2 种氢对应的峰面积比为 1:3.4,这表明硅氢键发生了反应而被消耗。

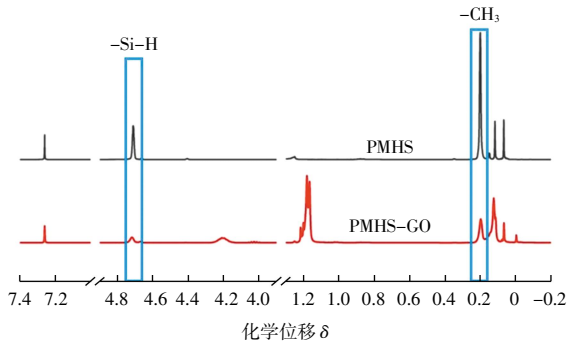
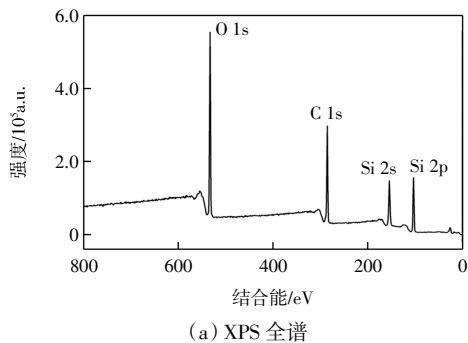


图 2 PMHS 与 PMHS-GO 的 ^1H NMR 谱图

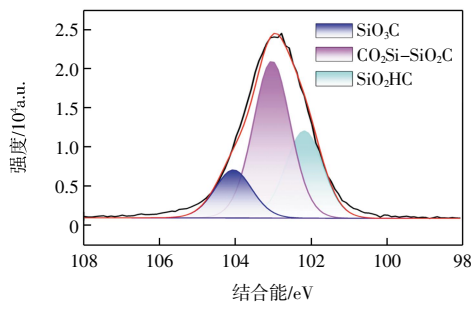
Fig.2 ^1H NMR spectra of PMHS and PMHS-GO

2.3 XPS 谱图分析

PMHS-GO 的 XPS 谱图如图 3 所示。



(a) XPS 全谱



(b) Si 2p 谱图

图 3 PMHS-GO 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of PMHS-GO

由图 3 可知,在 PMHS-GO 中,硅氢键之间反应形成的 $\text{CO}_2\text{Si-SiO}_2\text{C}$ 贡献了约 53% 的含 Si 元素的键,未反应的硅氢键贡献了约 28%,其余约 16% 是由羟基和羧基与硅氢键反应形成的 SiO_3C 贡献的^[19]。由此证明,在交联固化的过程中,GO 表面的官能团能够参与反应,从而提高了聚合物 PDMS 与无机填料 GO 之间的相容性^[20]。

2.4 SEM 图分析

PAN/PDMS-GO 混合基质膜的断面形貌如图 4 所示。

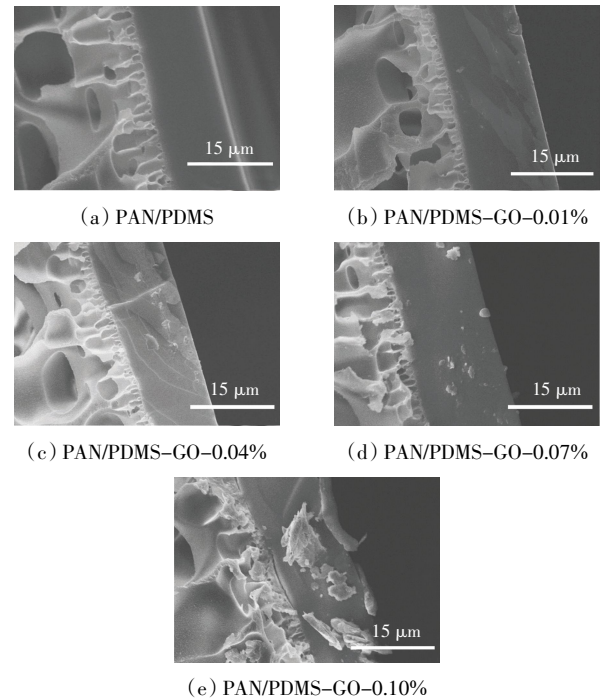


图 4 PAN/PDMS-GO 混合基膜膜的断面 SEM 图像

Fig.4 Cross-sectional SEM images of PAN/PDMS-GO MMMs

由图 4 可知,所有膜的 PDMS 分离层的厚度为 7~9 μm ,且与 PAN 基膜结合较好。当 GO 的掺入量(质量分数)为 0.01% 时,其在膜中的分布比较均匀,未发现明显的团聚现象;当掺入量提高至 0.04% 和 0.07% 时,观察到少量的团聚现象;而当掺入量继续提高到 0.10% 时,则出现更加明显的团聚。这是因为 GO 表面存在大量的羟基、羧基、环氧基等基团,这些极性基团的存在使 GO 在非极性的正己烷中分散性较差^[21]。

2.5 亲水性分析

对比水滴与 PAN/PDMS-GO 混合基质膜表面接触第 10 s 和 30 s 时的动态水接触角,其结果如图 5 所示。

由图 5 可知,与水滴接触 10 s 时,随 GO 质量分数增加,PAN/PDMS-GO 膜的水接触角从 102.2° 减小到 90.8°,而接触 30 s 时,水接触角从 98.3° 降低到 83.2°。

PDMS 是高度疏水的,图5 结果表明,含有大量亲水基团的 GO 的掺入提高了 PDMS 膜的表面润湿性^[2]。

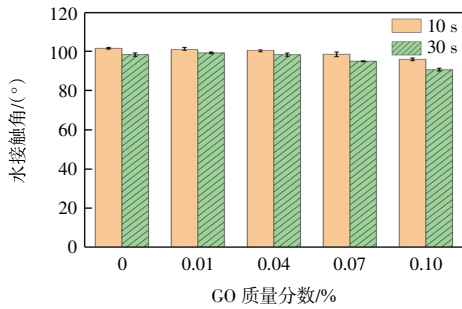


图 5 PAN/PDMS-GO 混合基质膜的水接触角

Fig.5 Water contact angle of PAN/PDMS-GO MMMs

2.6 溶胀度分析

通过甲苯溶胀实验表征了自支撑的 PDMS-GO 膜交联密度的变化^[19],结果如图 6 所示。

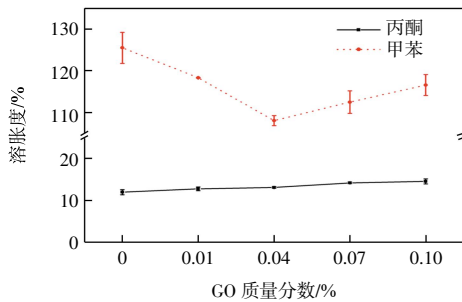


图 6 自支撑的 PDMS-GO 膜的溶胀度

Fig.6 Swelling dergee of independently supported PDMS-GO membranes

由图 6 可以看出,随着 GO 掺入量(质量分数)从 0 增加到 0.04%,掺有 GO 的混合基质膜在甲苯中的溶胀度明显下降。这归因于 GO 表面的羟基和羧基在 Pt 催化剂的作用下与 PMHS 的硅氢键发生反应^[17],使聚合物膜的交联密度提高。随着 GO 质量分数从 0.04% 增加到 0.10%,PDMS 膜在甲苯中的溶胀度增加,这可能是由于多层氧化石墨烯的层间结构使得 PDMS 内部的空隙增多所导致的^[23]。而随着 GO 质量分数从 0.01%增加到 0.10%,PDMS 在丙酮中的溶胀度也略有增加,从 11.91%增加到 14.50%。这不仅是 GO 层间空隙的影响,丙酮属于极性溶剂,随着含有大量极性基团的 GO 的掺入量增加,PDMS 对极性溶剂的亲水性提高,对丙酮的溶解度增大,从溶解-扩散的角度分析,这可能有利于提高丙酮在聚合物膜中的渗透性。

2.7 力学性能分析

不同 GO 掺入量的 PDMS-GO 混合基质膜的力学性能如图 7 所示。

由图 7 可知,GO 的掺入使膜的拉伸强度有了大幅度的提升。随着 GO 掺入量的增加,PDMS-GO MMMs

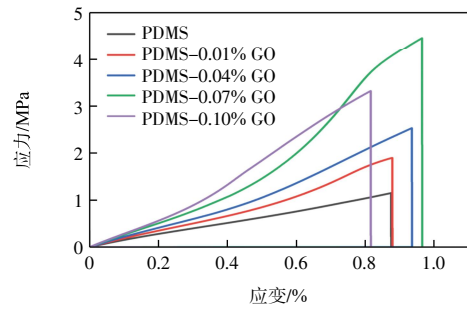


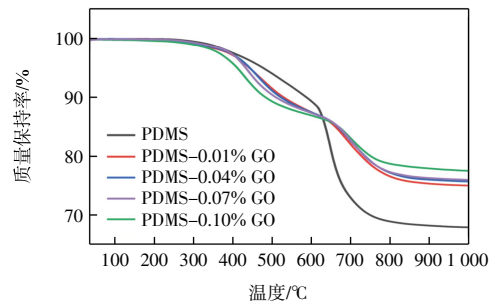
图 7 PDMS-GO 混合基质膜的拉伸和断裂性能

Fig.7 Tensile fracture properties of PDMS-GO MMMs

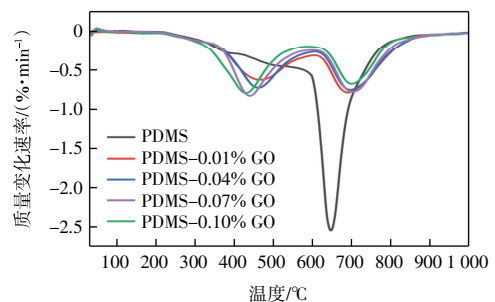
膜的拉伸强度增大,断裂伸长率增大,当 GO 的质量分数为 0.07%时,膜的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值。GO 对拉伸强度的贡献尤其明显,PDMS-0.07% GO 膜的拉伸强度为 4.46 MPa,是 PDMS 膜的 3.7 倍。膜力学性能的提升主要归因于 2 个因素:一是 GO 表面的羟基和羧基与硅氢键反应发生化学交联;二是 PDMS 主链由 Si-O 单元组成,而 GO 表面存在大量的极性官能团,在范德华力的作用下形成物理交联^[24],交联密度的提高会导致拉伸强度的增大^[22-24]。当 GO 掺入量提高到 0.10%时,膜的拉伸强度和断裂伸长率急剧下降。结合膜断面 SEM 图像分析,这可能是 GO 的团聚导致在膜拉伸过程中产生应力集中而断裂^[23]。

2.8 热稳定性分析

GO 对 PDMS 膜的热稳定性同样有着显著影响。不同 GO 掺入量的 PDMS-GO 混合基质膜的 TGA 曲线和 DTG 曲线如图 8 所示。



(a) TGA 曲线



(b) DTG 曲线

图 8 PDMS-GO 混合基质膜的热稳定性

Fig.8 Thermal stability of PDMS-GO MMMs

由图 8 可以看出, PDMS 的热分解分为 2 个阶段: 第 1 阶段是 PDMS 端基与侧链的分解; 第 2 阶段是 PDMS 主链的受热分解^[22,24]。第 1 阶段热分解的起始温度随着 GO 掺入量的增加而降低, 这可能是由于 GO 的降解所导致的。当进一步加热时, 纯 PDMS 第 2 阶段热分解的起始温度为 645 °C, 随着 GO 掺入量的增加, 第 2 阶段热分解的起始温度分别为 648.9、654.8、659.5、660.3 °C, 说明 PDMS 主链的热分解温度随着 GO 掺入量的增加而升高。热稳定性的提高同样归因于 GO 与 PDMS 之间的化学交联与物理交联, 交联密度的提高使硅氧烷链的刚性增强, 阻碍了 PDMS 主链的降解^[22,24]。PDMS-GO 混合基质膜力学性能和热稳定性的提升, 证明 GO 与 PDMS 具有非常好的相容性。

2.9 溶剂回收性能

本文通过测试 PAN/PDMS-GO 混合基质膜对质量分数为 25% 的大豆油/丙酮混合油的渗透性能与油截留性能来反映其对溶剂的回收性能, 结果如图 9 所示。

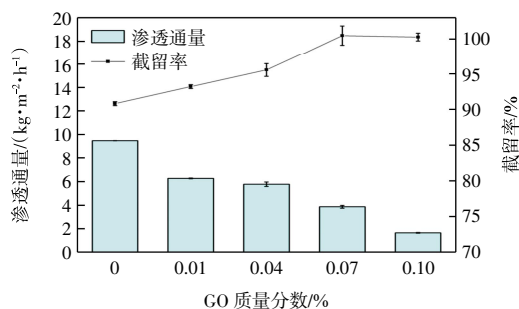


图 9 PAN/PDMS-GO MMMs 的丙酮渗透通量与油截留率

Fig.9 Acetone permeate flux and oil retention of PAN/PDMS-GO MMMs

由图 9 可以看出, 随着 GO 质量分数从 0.01% 增加到 0.07%, 膜对油的截留率从 90% 左右提高至 100%, 而渗透通量则大幅下降, 从 6.28 kg/(m²·h) 下降到 3.87 kg/(m²·h)。这可能是由于 GO 的掺入引入了大量的化学和物理交联位点, 在 PDMS 的反应固化过程中 GO 也起到交联作用, 使分离层的交联密度增大, 结构中自由体积减小, 阻碍了丙酮分子的扩散。尽管 PDMS-GO 膜对丙酮的溶解性增加, 但是其渗透性仍然受到明显抑制, 这表明扩散对渗透通量的影响更为显著^[18-19,25]。

大豆油主要成分是三酰甘油, 其相对分子质量为 639, 远大于丙酮(58)。常压下丙酮的分子动力学直径分别约为 0.5 nm 和 1.4 nm 和三酰甘油^[10]。二者的相对分子质量与分子直径差距很大, 交联密度的增加, 使较大分子渗透率的降低更为明显, 所以膜的选择性显

著增强^[26-27]。此外, 多层氧化石墨的层间距为 0.78 nm, 大于丙酮分子的直径, 但远小于三酰甘油分子的直径, 因此可以起到一定的尺寸筛分作用, 提高大豆油的截留, 并为丙酮分子提供额外的传输通道^[21]。除了交联密度的提高, GO 的团聚也是重要的因素之一。当掺入量增加到 0.10% 时, SEM 图像和拉伸测试均反映出 GO 的团聚现象。此时渗透通量再次下降, 说明团聚不仅会使 GO 提供的额外传输通道失效, 同时也占据一部分自由体积, 这严重阻碍了丙酮的扩散。

比较本文所制备 PAN/PDMS-0.07% GO MMMs 与文献中已报道膜的溶剂回收性能, 结果如表 1 所示。

表 1 膜的溶剂回收性能对比

Tab.1 Comparison of solvent recovery performance of membranes

膜	进料液质量分数/%	跨膜压差/MPa	油截留率/%	渗透通量	参考文献
PDMS-PTFMPS/PVDF	26	2.0	95	4.10*	[28]
SWNTs/PDMS	25	1.8	96.91	4.09**	[10]
ZSM-5/PDMS	25	1.7	96.10	2.52**	[11]
PDMS/PVDF	25	2.0	80	20.30*	[13]
交联 BPAPEEK	10	1.0	94	0.04*	[7]
PAN/PDMS-0.07% GO	25	1.8	100	3.87**	本文

注: 带 * 数值单位为 L/(m²·h); 带 ** 数值单位为 kg/(m²·h)。

由表 1 可知, 本文制备的 PAN/PDMS-0.07% GO MMMs 的渗透通量与文献报道的混合基质膜相近, 但对植物油的截留明显优于其他膜, 表明该膜在大豆油生产过程中的溶剂回收方面具备较好的应用前景。

3 结论

本文制备了 PAN/PDMS-GO 混合基质膜, 探究不同 GO 掺入量对复合膜物理化学性质和大豆油/丙酮混合油分离性能的影响, 结果表明:

(1) GO 表面存在大量含氧官能团, 可与 PDMS 发生化学交联和物理交联从而增大交联密度, 导致掺入 GO 的复合膜扩散过程阻力增大, 油截留率提高, 渗透通量下降。

(2) GO 表面大量的含氧官能团增强了 PDMS 的亲水性以提高分离层对丙酮的溶解度, 有利于丙酮的扩散; 而 GO 的层间结构可以起到筛分作用, 提高膜对油的截留。

(3) 当 GO 的质量分数为 0.07% 时, PDMS 的力学性能和热稳定性显著提高, PAN/PDMS-GO 膜油截留

率达 100%,且丙酮渗透通量为 $3.87 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,在大豆油生产中丙酮回收方面展现出较大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Wang J K, Han L X, Wang D Y, et al. Stability and stabilization of omega-3 oils: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 118: 17-35.
- [2] Rangaswamy S, Kumar G S, Kuppusamy C. Membrane technology for vegetable oil processing: Current status and future prospects[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(5): 5015-5042.
- [3] Potrich E, Miyoshi S C, Machado P F S, et al. Replacing hexane by ethanol for soybean oil extraction: Modeling, simulation, and techno-economic-environmental analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118660.
- [4] Sampaio Neto O Z, Batista E A C, De Almeida Meirelles A J. The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 180: 866-875.
- [5] Toda T A, Sawada M M, Rodrigues C E C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2016, 98: 1-10.
- [6] Abdellah M H, Liu L, Scholes C A, et al. Organic solvent nanofiltration of binary vegetable oil/terpene mixtures: Experiments and modelling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 694-703.
- [7] Hendrix K, Vandoorne S, Koeckelberghs G, et al. SRNF membranes for edible oil purification: Introducing free amines in crosslinked PEEK to increase membrane hydrophilicity[J]. *Polymer*, 2014, 55(6): 1307-1316.
- [8] Li X, Cai W B, Wang T, et al. AF2400/PTFE composite membrane for hexane recovery during vegetable oil production[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 181: 223-229.
- [9] Badan Ribeiro A P, Bei N, Guaraldo Gonçalves L A, et al. The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 87(4): 514-521.
- [10] 孙艳芝, 蔡卫滨, 韩小龙, 等. 碳纳米管填充硅橡胶膜回收大豆油/正己烷混合油的溶剂[J]. *膜科学与技术*, 2012, 32(2): 80-86.
Sun Yanzhi, Cai Weibin, Han Xiaolong, et al. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by the SWNTs filled PDMS/PVDF composite membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2012, 32(2): 80-86(in Chinese).
- [11] Cai W B, Sun Y Z, Piao X L, et al. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by PDMS composite membrane [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19(4): 575-580.
- [12] Zhou H, Akram A, Semiao A J C, et al. Enhancement of performance and stability of thin-film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration using hypercrosslinked polymer additives[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 644: 120172.
- [13] Firman L R, Ochoa N A, Marchese J, et al. Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 431: 187-196.
- [14] Sandru M, Sandru E M, Ingram W F, et al. An integrated materials approach to ultrapermeable and ultraselective CO₂ polymer membranes[J]. *Science*, 2022, 376(6588): 90-94.
- [15] Knebel A, Bavykina A, Datta S J, et al. Solution processable metal-organic frameworks for mixed matrix membranes using porous liquids[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(12): 1346-1353.
- [16] Dechnik J, Gascon J, Doonan C J, et al. Mixed-matrix-membranes[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(32): 9420-9439.
- [17] Ferjani E, Mejdoub M, Roudesli M S, et al. XPS characterization of poly(methylhydrosiloxane)-modified cellulose diacetate membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 165(1): 125-133.
- [18] Xiang N, Li L, Wang H, et al. GO-enhanced PVA mixed matrix membranes for dehydration of alcohol/water mixture via pervaporation[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(36): 14612-14623.
- [19] Lue S J, Tsai C L, Lee D T, et al. Sorption, diffusion, and perm-selectivity of toluene vapor/nitrogen mixtures through polydimethylsiloxane membranes with two cross-linker densities[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 349(1/2): 321-332.
- [20] Lee C S, Moon J, Park J T, et al. Engineering CO₂-philic pathway via grafting poly(ethylene glycol) on graphene oxide for mixed matrix membranes with high CO₂ permeance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139818.
- [21] You M, Wang B F, Singh P, et al. Water and salt transport properties of the cellulose triacetate/reduced graphene oxide nanocomposite membranes[J]. *Polymer*, 2020, 210: 122976.
- [22] Nigiz F U, Hilmioglu N D. Enhanced hydrogen purification by graphene-poly(dimethyl siloxane) membrane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(5): 3549-3557.
- [23] Ketikis P, Stavriakou D, Damopoulos E, et al. The effect of graphene oxide on thermomechanical and permeability properties of poly(dimethyl siloxane) composites[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 54: 80-90.
- [24] Ozbas B, O'Neill C D, Register R A, et al. Multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50(13): 910-916.