

具有“刚性-柔性”双重协同抗污染功效 PVDF膜表面微结构的设计及抗污染性能

武成远, 崔振宇*

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 采用“表面沉积-接枝”的方法将苯乙烯-马来酸酐(SMA)、三聚氰胺(MEL)和葡萄糖(GLU)3种刚柔性不同的亲水链引入聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面. 研究了接枝链刚性和柔性对抗牛血清蛋白(BSA)污染的性能及其影响规律. 结果表明, 接枝链的刚性和柔性对BSA在膜表面的黏附和膜表面污染层微观结构的影响比膜表面亲水性和荷电性的影响更显著. 刚性MEL阻碍BSA在膜表面的黏附和聚集, 柔性GLU可在增强膜亲水性的同时与MEL协同增强对BSA的排斥, 延缓其在膜表面的聚集, 从而进一步阻碍BSA在膜表面的堆积, 使不可逆阻力占比降低到仅为2.47%, “刚性-柔性”双重协同抗污染功效显著提高了膜的抗污染性能.

关键词: 中空纤维膜; 膜污染; 亲水改性; “刚性-柔性”双重协同抗污染

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0140-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.018

聚偏氟乙烯(PVDF)因具有机械强度高、热稳定性和耐化学性能好等优点, 在超滤和微滤等膜分离领域受到广泛关注^[1]. 但是由于PVDF较强的疏水性, 在水处理过程中易吸附原液中的溶质堵塞膜孔而造成膜污染. 原液中污染物种类及其在膜表面的污染过程是影响膜污染的关键因素. 探求污染物在膜表面的形成和演变过程是开发高抗污染膜的理论基础, 特别是探究膜表面不同基团的抗污染机制对PVDF膜表面改性和产品研发具有指导性意义.

目前普遍被认同的抗污染理论有空间位阻理论、表面电荷理论以及水化层理论, 这些理论虽然可以较好地解释聚乙二醇(PEG)亲水化改性疏水膜表面抵抗蛋白污染^[2]、对带有同种电荷的污染物具有

更好的抵抗^[3]的原因, 但却很难对Wei等^[4]在膜表面接枝羧基、胺基及羟基等不同亲水基团设计的不同膜表面微结构对BSA、染料的抗污染性能提升水平的不同做出合理解释. 此外, 通常认为光滑的膜表面抗污染能力更强^[5], 但Wanke等^[6]使用聚多巴胺(PDA)涂层修饰疏水性商业PVDF膜得到更加粗糙的膜表面, 膜的抗污染能力却显著提升. 上述研究结果表明, 目前的水化层、静电作用等被动抗污染机制对指导开发高抗污染膜有不完善之处, 减少污染物与膜表面的相互作用是提高抗污染性能的关键. 本课题组前期工作中通过将聚乙烯亚胺(PEI)、聚乙二醇(PEG)羟基接枝到膜表面构建了具有“分散-絮凝”作用的高抗蛋白质污染性能超滤膜, 可有

收稿日期: 2023-05-20; 修改稿收到日期: 2023-07-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22178267)

第一作者简介: 武成远(1997-), 男, 河北衡水人, 硕士生, 主要从事膜材料制备及应用研究. * 通讯作者, E-mail: cuizheyhh@163.com

引用本文: 武成远, 崔振宇. 具有“刚性-柔性”双重协同抗污染功效PVDF膜表面微结构的设计及抗污染性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 140-149.

Citation: Wu C Y, Cui Z Y. The design of surface microstructure and investigation of anti-fouling performance of a PVDF membrane with dual “rigid-flexible” synergistic anti-fouling effect[J]. Membrane Science and Technology (China), 2024, 44(2): 140-149.

效减缓污染物在膜表面的堆积,但 PEI 与 PEG 均为柔性分子链,容易造成接枝链的过度堆积,显著增加过滤阻力,从而使通量明显降低。

在膜上表面引入含有胺基的刚性物质,如三聚氰胺(MEL),MEL 刚性分子链接枝在膜表面会形成更为平坦的构象,导致膜表面更加光滑,可进一步阻碍和减缓溶质在膜表面的黏附。此外,MEL 的刚性环结构所产生的高空间位阻会在膜表面形成更为复杂的不稳定流,甚至会降低接枝链周围的流速,从而在膜表面形成较大的剪切力,不利于原液中溶质在膜表面的吸附。糖类物质在膜表面化学改性方面应用非常广泛,多羟基的糖类物质具有亲水性、生物相容性和抗凝活性,常被用于聚合物膜的化学改性以提高膜的抗污染性能。如 Dai 等^[7]通过紫外线引发,将开环糖单体甲基丙烯酸 *D*-葡萄糖酰胺乙酯(GAMA)接枝到膜表面,使聚丙烯腈(PAN)超滤膜的抗 BSA 污染性能明显提高,通量恢复率(FRR)由 28.6%提升至 93.1%;Ahmad 等^[8]使用不同浓度的壳聚糖溶液对膜进行改性,增强了膜表面的亲水性,降低了膜表面的粗糙度,FRR 由 79.4%提升至 97.1%;Xie 等^[9]将 *N*-甲基-*D*-葡萄糖胺(NMG)通过发生开环反应固定在膜表面,然后用 1,3-丙磺酸酯作为季铵化剂,将 NMG 转化为两性离子,结果显示,膜的水接触角由 71°下降到 45°,表明亲水性增加,随着亲水性的增加,蛋白质的吸附量明显减少。如上所述,糖类物质在膜表面化学改性方面应用非常广泛,尽管有许多文献使用高分子糖类来改善膜的性能,但使用高分子糖类对膜表面进行接枝很有可能发生交联反应,造成分子链的过度堆积,降低膜的渗透性能,小分子糖基分子量较小且分子链较短,可有效避免上述问题。同时,小分子糖(如葡萄糖、蔗糖或棉子糖)是天然的绿色有机物,具有低成本、来源广泛等优势。葡萄糖(GLU)成本低廉,且其分子链上带有反应活性较强的醛基(—CHO)和羟基(—OH),易进行化学反应。将以上 2 种刚柔性不同的分子链接枝在膜表面,即在 MEL 刚性分子链的外层接枝 GLU 柔性分子链,将在增强膜的亲水性的同时减弱污染物在膜表面的黏附,“刚性-柔性”双重作用协同增强对污染物的排斥,延缓污染物在膜表面的聚集。

基于上述分析,笔者选用牛血清蛋白(BSA)作为污染物,采用“表面沉积-接枝”的方法将 MA、MEL 和 GLU 3 种刚柔性不同的亲水性链引入

PVDF 膜表面,研究了接枝链刚性和柔性抗 BSA 污染性能的影响规律,以期高抗污染膜的开发提供借鉴思路。

1 实验部分

1.1 实验材料

材料:PVDF,内蒙古三爱富万豪氟化工有限公司;SMA,嘉兴华雯化工有限公司;三乙二醇(TEG)、三乙酸甘油酯(GTA)、BSA,上海阿拉丁试剂有限公司;冰醋酸,上海麦克林生化科技有限公司;三乙胺(TEA)、三聚氰胺(MEL)、4-二甲胺吡啶(DMAP)、葡萄糖(GLU),国药集团化学试剂有限公司;实验过程中使用的去离子水由实验室制得。

仪器:中空纤维膜纺丝机(自制);冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,Regulus 8100,日本 Hitachi 公司);衰减全反射傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet iS50,美国赛默飞世儿科技有限公司);膜渗透性能测试装置(自制);Zeta 电位测试仪(SurPASS,澳大利亚 Anton Paar);接触角测定仪(JYSP-180,德国);X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, 美国)。

1.2 PVDF/SMA 中空纤维超滤膜的制备

采用热致相分离技术(TIPS)制备了 PVDF/SMA 中空纤维超滤膜的过程如文献[10]所述。首先,将 PVDF(质量分数 20%)、SMA(质量分数 4%)、GTA(质量分数 76%)加入到溶解釜中,在 160 °C 下以转速为 80 r/min 进行混合搅拌 1 h 得到均匀的铸膜液,然后以 80 °C 的 TEG 为芯液,经螺杆挤出、凝固浴冷却、卷绕收集以及萃取得到 PVDF/SMA 中空纤维膜,命名为 M1。

取长度约为 250 mm 的 M1 并将其两端用细棉线扎紧,浸入含有 2% 的三聚氰胺水溶液中,在 65 °C 下反应 1.5 h 取出洗净并保存,记为 M2。

取长度约为 250 mm 的 M2 并将其两端用细棉线扎紧,浸入含有 8% 葡萄糖的水和酒精质量比 1 : 1 混合溶液中,在 65 °C 反应 4 h 取出洗净并保存,记为 M3(反应过程见图 1)。

1.3 膜微结构表征

1.3.1 冷场发射扫描电镜测试(SEM)

通过冷场发射扫描电镜(FE-SEM, Hitachi Regulus 8100, 日本)表征中空纤维膜外表面和截面形貌。在制备横截面样品时,所有待测样品均需要在液氮中进行淬断,并在干燥器中干燥。在测量之前,

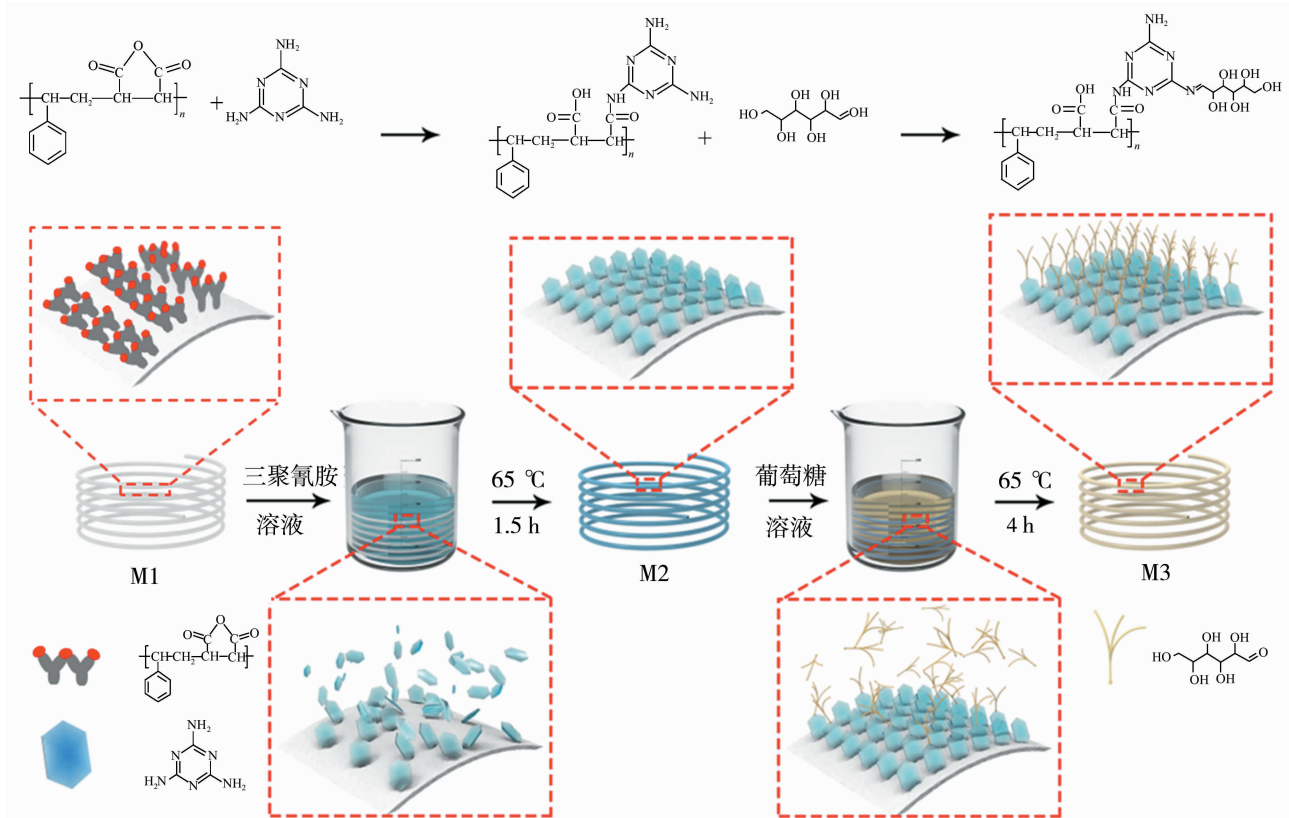


图 1 膜表面改性过程

Fig. 1 Reaction principle and preparation process of modified membranes

所有样品均需通过溅射装置(SCD 005, BAL-TEC, 中国)在真空状态下喷金 15 s。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱测试(FTIR)

利用傅里叶变换红外光谱法(FTIR, Nicolet iS50, 美国)对反应前后中空纤维膜表面官能团变化情况进行表征。测试的光谱范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 1 cm^{-1} 。所用待测样品在测试前均需充分烘干, 避免水分残留影响测试精度。

1.3.3 X 射线光电子能谱测试(XPS)

通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, 美国)表征中空纤维膜外表面的元素组成和化学结构变化, 测试范围为 $0 \sim 1\,300\text{ eV}$ 。

1.3.4 膜表面 Zeta 电位测试

利用电动分析仪(SurPASS, 澳大利亚 Anton Paar)对中空纤维膜外表面 Zeta 电势进行表征。以氯化钾电解液(0.001 mol/L)作为测试背景, 使用 HCl(0.1 mol/L)和 NaOH(0.1 mol/L)调节 pH 值, 测试 pH 值范围为 $3 \sim 10$, pH 值每间隔 1 个单位测试 3 个值, 最后求平均值。

1.3.5 膜的接触角(WCA)测试

采用悬滴法, 利用接触角测试仪(JYSP-180, 德

国)测定中空纤维膜外表面的亲水性。首先, 将待测膜样品沿同一方向用双面胶固定在载玻片上。测试过程中, 保持膜横截面始终正对测试仪的画面采集摄像头, 然后调整仪器出水体积, 将约 $1\text{ }\mu\text{L}$ 去离子水滴在中空纤维膜外表面上, 水滴与膜表面的标准水平线之间的内角角度值即为水接触角(WCA), 并在 300 s 内记录水接触角。每组膜样品测试 5 次, 最后计算取平均值。

1.4 膜的渗透和抗污染性能测试

1.4.1 渗透性能测试

在室温条件下, 采用实验室自制的中空纤维膜测试装置, 通过“外压”和“错流过滤”的方式来测试膜的渗透性能, 在 0.1 MPa 压力条件下进行测试, 每隔 10 min 记录 1 次渗透液体积。每个膜样品测试 3 次以计算平均值。膜的渗透通量按公式(1)计算:

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

式中: J 代表 0.1 MPa 下膜的纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 代表一定时间内膜的纯水渗透体积, L ; A 代表所测试膜的有效面积, m^2 ; Δt 测试纯水通量所用的时间, h 。

1.4.2 抗污染性能测试

在室温条件下,采用实验室自制上述装置测试膜在 BSA 溶液中污染后的通量恢复值. 先将膜在 0.15 MPa 压力下预压 10 min,然后在 0.1 MPa 压力下测试膜的最初纯水通量 [J_0 , L/(m² · h)]. 10 min 读取 1 次数值,读取 4 次取平均值.

然后在 0.1 MPa 压力下测试膜在 BSA 溶液中的通量 [J_1 , L/(m² · h)],10 min 读取 1 次数值,读取 4 次取平均值.

然后将膜在 0.1 MPa 压力下冲洗 40 min,再一次测量纯水通量 [J_2 , L/(m² · h)]. 通过公式(2)计算通量恢复率(FRR,%):

$$FRR=\frac{J_2}{J_0}\times 100\%$$
 (2)

1.4.3 过滤阻力计算

根据达西公式进行阻力计算,其中 R_m 为膜自身阻力(m⁻¹), R_{ir} 为不可逆阻力(m⁻¹), R_r 为可逆阻力(m⁻¹). R_m 和 R_{ir} 可由公式(3)、(4)计算:

$$R_m=\frac{\Delta p}{\mu J_0}$$
 (3)

$$R_{ir}=\frac{\Delta p}{\mu J_2}-R_m$$
 (4)

在测定膜的本体阻力和不可逆阻力后,利用对污染物溶液的过滤通量,可根据公式(5)计算出吸附在膜表面通过水力清洗去除的污染物造成的可逆污染 R_r .

$$R_r=\frac{\Delta p}{\mu J_1}-R_{ir}$$
 (5)

式中: Δp 代表跨膜压差(Pa); μ 代表过滤料液黏度(Pa · s).

2 结果与讨论

2.1 膜表面化学组成

FTIR 用于推测膜外表面发生的化学反应. 如图 2(a)所示,在 1 780 和 1 850 cm⁻¹处能观察到 M1 上的酸酐特征峰^[11]. 由于 GTA 是 PVDF 的稀释剂同时又是 SMA 的溶剂,因此在“PVDF/SMA/GTA”体系的降温过程中,只有 PVDF 发生热致相分离,而 SMA 仍然溶于 GTA 中,在后续乙醇萃取时,SMA 发生非溶剂致相分离,因此 SMA 会沉积在已经发生热致相成型的 PVDF 膜表面及本体孔的内表面. 接枝 MEL 后,膜 M2 在 1 780 和 1850 cm⁻¹处的酸酐特征峰消失,1 560 和 1 650 cm⁻¹处分别出现了酰胺的 C=O 和 C-N 的特征峰^[12], 3 350 cm⁻¹位置出现-NH₂ 的特征峰,这不仅证明 MEL 成功接枝在膜表面,也证明膜表面引入的 MEL 仍有一定数量未反应的伯胺官能团(-NH₂). 再经 GLU 接枝后,膜表面伯胺基团被进一步消耗,因此膜 M3 在 1 560 cm⁻¹附近与酰胺 C=O 特征峰重叠的-NH₂ 弯曲振动峰减弱,3 350 cm⁻¹处-NH₂伸缩振动峰减弱,在 1 713 cm⁻¹处出现 C=N 的特征峰^[13-14],进一步证实 GLU 与 MEL 未反应的伯胺基发生反应而成功接枝在膜表面.

XPS 用来进一步验证膜表面元素组成变化. 如图 2(b)所示,可以观察到表面结合能分别为 285.92、400.49、532.29、688.62 eV 处所对应的 C、N、O、F 4 个元素特征峰. 表 1 为膜表面各元素含量,由于 SMA、GLU 均不含有 N 元素,只有 MEL 含有 N 元素,因此修饰后的膜表面的 N 元素含量以

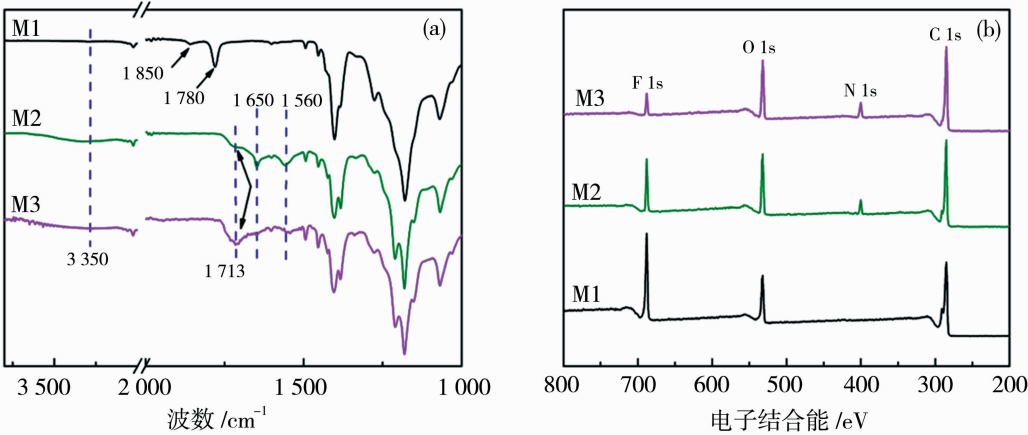


图 2 (a)膜的 FTIR 谱图; (b)膜表面的 XPS 宽扫描光谱
Fig. 2 (a) FTIR spectra of membranes; (b) XPS wide-scan spectra of membrane surface

及 O/N 原子数目比值(O/N 比)可以反映出膜外表面所含物质的变化. M2 在 400. 49 eV 处出现 N 元素的特征峰,表明 MEL 成功接枝在 M1 上. 膜表面的元素含量如表 1 所示,M3 的 O/N 比低于 M2 的 O/N 比,即膜表面的 N 元素相对含量减少,O 元素相对含量增加,表明 GLU 成功接枝在 M2 上. XPS 分析结果与 FTIR 一致.

为了进一步确定膜表面官能团变化,对 M2、M3 的 C 1s 核心峰进行高分辨拆分. 结果如图 3 所

示,可以看出,M2 在 284. 55、285. 87、288. 01 和 290. 52 eV 出现的峰,分别对应着 C—C、C—N、C=O 和 C—F. 相比于 M2,M3 在 285. 25、288. 01 eV 处的 C—N、C=O 峰减小,在 286. 25 eV 处出现 C=N 新峰^[12, 15],表明三聚氰胺上的一NH₂ 与葡萄糖上的醛基发生了席夫碱反应. 这与红外的分析结果一致.

2.2 膜形貌结构

图 4 为膜污染前(a)、污染 60 min 后(b)和清洗

表 1 膜表面的元素含量

Table 1 Elements of membrane surface

种类膜	C 原子百分比/%	N 原子百分比/%	O 原子百分比/%	F 原子百分比/%	O/N 原子数目比值
M1	71. 68	0	14. 28	14. 04	—
M2	69. 31	6. 23	15. 87	8. 58	2. 55/1
M3	72. 15	5. 45	18. 63	3. 77	3. 42/1

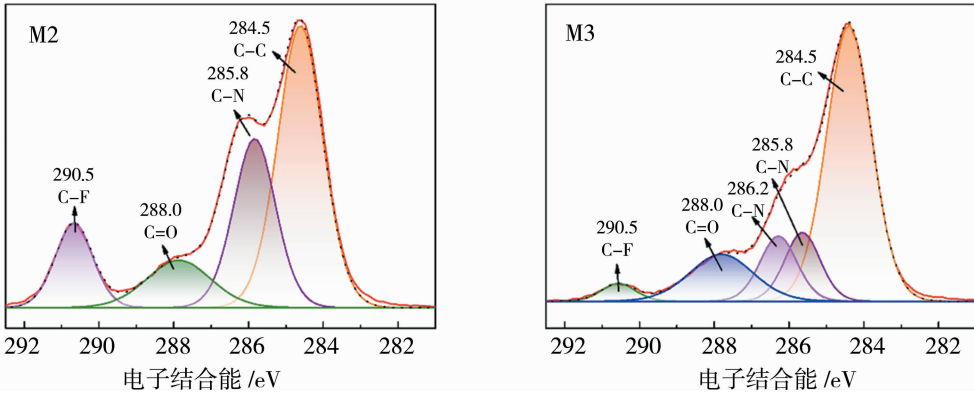


图 3 M2,M3 的 C 1s 谱

Fig. 3 The C 1s spectra of M2, M3

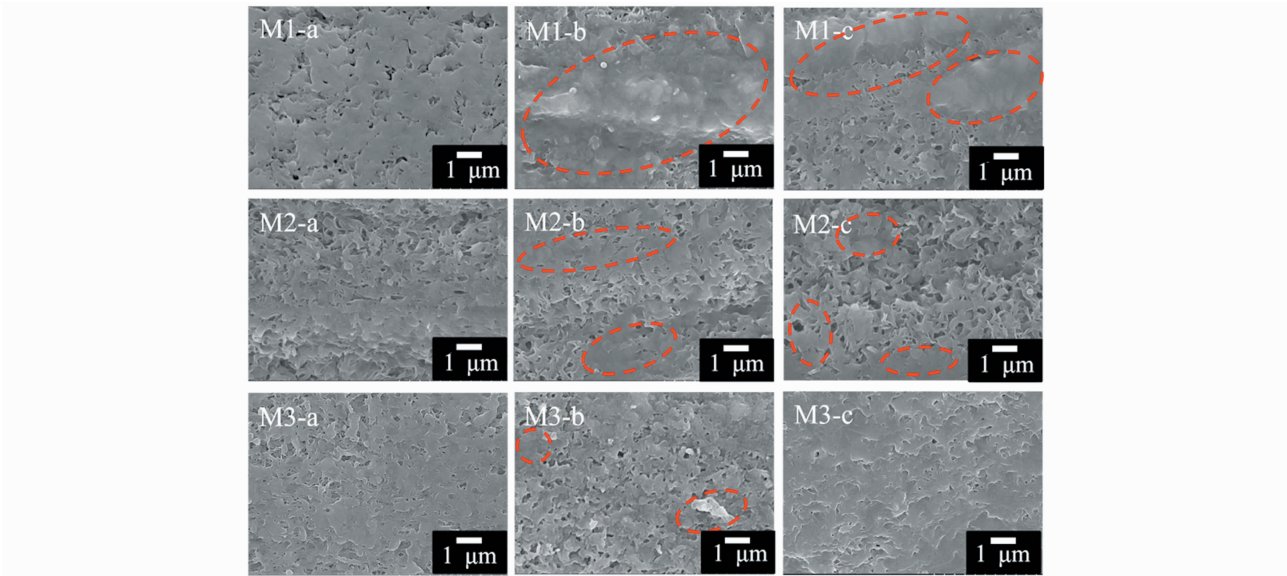


图 4 (a)污染前,(b)BSA 污染后和(c)清洗后膜的外表面形貌

Fig. 4 The morphology of the top surface for the membranes, (a) before fouling, (b) after BSA fouling, (c) after cleaning

后(c)的表面形貌. 可以看到经 BSA 污染后膜表面黏附很多污染物,堵塞了大部分膜表面孔. M2 经水清洗后膜表面污染物的残留量少于 M1 膜,但是可以看出仍有一些污染物残留在膜表面,无法通过简单的水清洗去除. M3 清洗后表面几乎与污染前相差无几,观察不到污染物. 这表明污染物在 M3 膜表面的黏附程度最弱,可认为 BSA 对 M3 造成的污染几乎是可逆污染,通过简单的水清洗过程就可几乎完全除去吸附在 M3 表面的 BSA.

图 5 为膜污染前(a)、污染 60 min(b)及清洗后(c)靠近上表面的截面形貌,可以看出经污染后 BSA 仅在膜上表面堆积而没有进入膜基体. M1 表面的污染物堆积最为严重,且清洗后仍有污染物残留,这表明污染物在 M1 膜表面的黏附较为严重. 与 M1 相比,M2 污染和清洗后膜表面堆积的污染物有所减少. M3 污染后表面污染物最少且经过水清洗后几乎观察不到污染物,表明在相同污染条件下 M3 膜表面形成的污染可视为可逆污染. 污染物与膜表面的黏附程度由弱到强依次为 $M3 < M2 < M1$.

2.3 膜表面 Zeta 电位和亲水性

图 6(a)为膜的 Zeta 电位与 pH 值的关系,可以看出,M1 表面的电势随 pH 值的增加而下降,整体呈现负电势,这主要是膜表面酸酐水解导致. 经与 MEL 发生接枝反应后,等电点升高到 8.54 mV,这主要归因于膜表面酸酐被消耗,且引入了一 NH_2 ,N

原子有一对孤对电子,在水溶液中能够结合电离的 H^+ 发生质子化形成带有正电荷的铵根离子 ($-\text{NH}_3^+$)^[16],因此电位总体提高. 经过接枝 GLU 反应后伯胺基被消耗,且在膜表面引入 $-\text{OH}$,电势向 0 电位点偏移. 此外,根据电荷间相互作用原理,相同电荷之间会相互排斥(BSA 的等电点为 4.7,明显低于 BSA 缓冲液的 pH 值 7.4,即 BSA 在缓冲溶液中带负电荷),膜表面负电性的增强会增强对荷负电 BSA 的排斥从而减轻膜污染,按照 Zeta 电位结果显示,应该是 M1 膜抗污染性能最好,但是事实却是 M1 膜抗污染性能最弱.

图 6(b)为膜的水接触角. 可以看出,与 M1 相比,M2 和 M3 的亲水性均有所提升,MEL 虽然带有一 NH_2 ,但是由于其结构较为稳定,导致其化学稳定性和热稳定性很高,因此其亲水性并不是很好,所以 M1 膜经接枝 MEL 后,对初始接触角的提升有限,其初始接触角由 105.2° 降低到 87.5° . 经接枝具有多羟基的 GLU 后,M3 初始接触角降低到为 76.2° ,表明其亲水性最好,这是由于膜表面亲水基团增多,进一步提升了膜表面的亲水性.

图 7 为膜表面的 AFM 图像和粗糙度,从图中可以看出,M1 膜表面有显著的脊-谷式结构,而经过 MEL 接枝改性后的 M2 膜的表面显得较为平整,表面粗糙度由 35.2 nm 明显降低到 17.1 nm,这是因为膜表面的接枝物填补了部分脊-谷式结构所

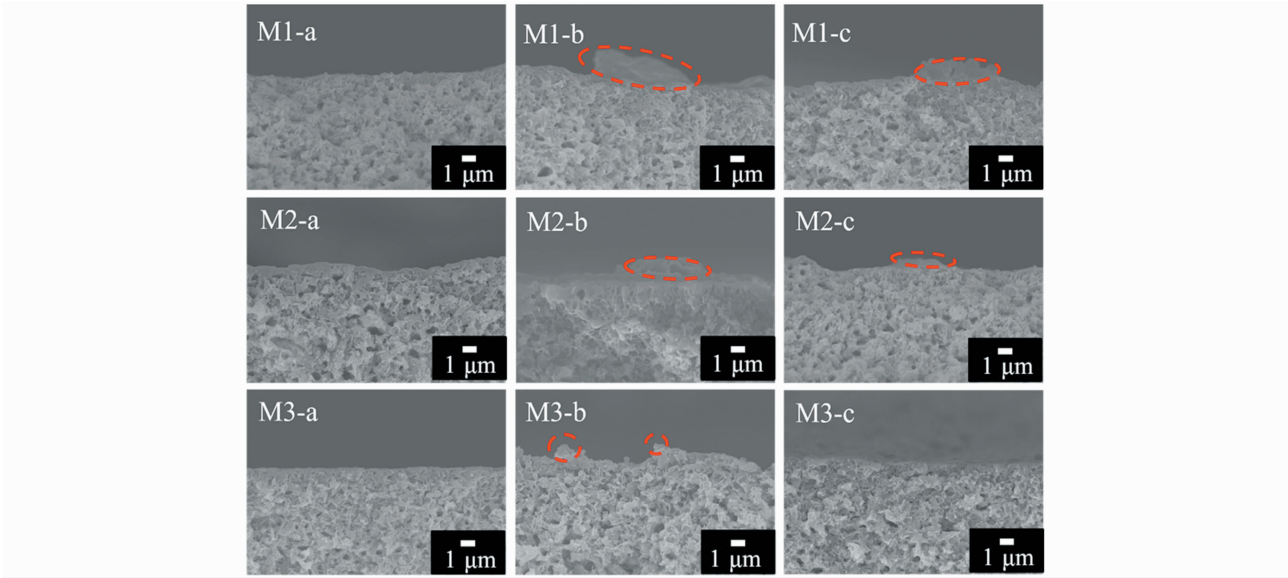


图 5 (a)污染前,(b) BSA 污染后和(c)清洗后膜靠近上表面的截面形貌

Fig. 5 The morphology for the cross-section near the upper surface for the membranes, (a) before fouling, (b) after BSA fouling, (c) after cleaning

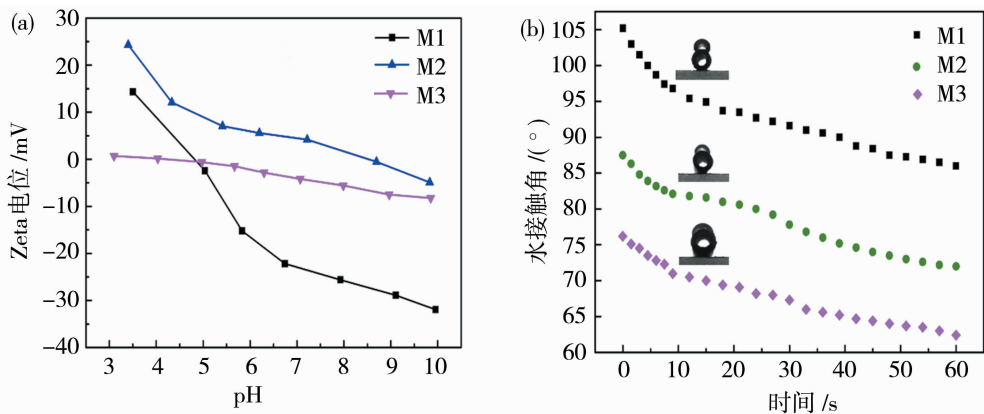


图 6 (a)膜的表面 Zeta 电位;(b)膜的水接触角
Fig. 6 (a) Zeta potential of the membranes; (b) WCA of the membranes

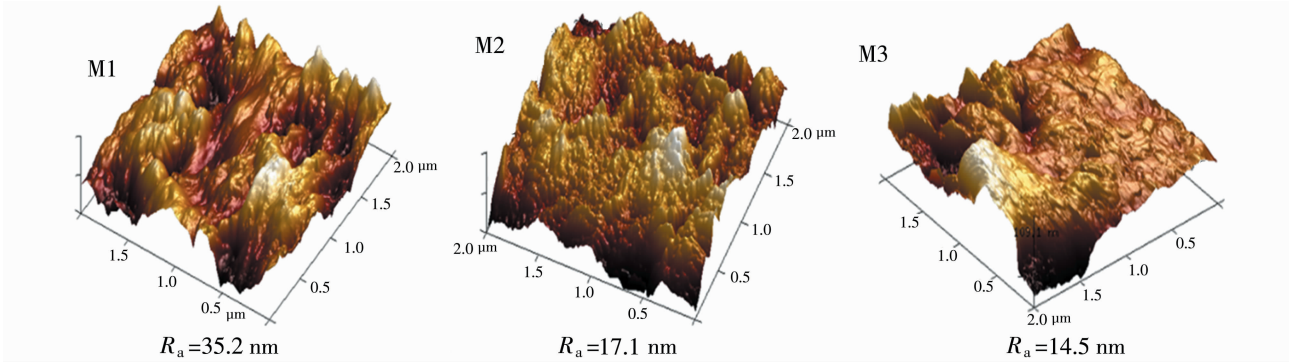


图 7 膜的 AFM 图像和粗糙度
Fig. 7 AFM images and roughness of the membranes

致, MEL 的刚性分子链在膜表面形成了更平坦的构象, 从而导致膜表面更光滑. 接枝 GLU 后, M3 膜表面粗糙度为 14.5 nm. 通常认为, 膜表面越光滑, 膜表面能越低, 污染物越不容易吸附在膜表面, 从而表现出更优异的抗污染性能^[17], 但是图中可以看出 M2 和 M3 的粗糙度相差无几, 而实验结果表明, 二者抗污染性能却有很大差别, M3 比 M2 抵抗 BSA 污染的表现要优异很多.

2.4 膜的渗透性能及抗污染性能

膜的渗透性能如图 8(a)所示. 与 M1(92.57%)相比, M2 和 M3 对 BSA 的截留率分别为 98.54% 和 99.67%, 接枝膜对 BSA 的截留率均有所提升. 随分离性能的提升, 纯水通量逐渐降低, 与 M1 [169.63 L/(m² · h)]相比, M3 的通量降低至 105.52 L/(m² · h).

图 8(b)为膜在 BSA 溶液中被污染的情况和标准纯水通量变化. 可以看出, 经 BSA 第一次污染清洗后通量恢复率分别为 55.08% (M1), 79.65% (M2), 94.34% (M3). 这表明 BSA 很容易吸附在

M1、M2 膜表面, 尤其是 M1 膜上很大一部分属于不可逆污染, 很难通过简单的水清洗除去, 上述结果与 SEM 得出的结论一致, 即抗 BSA 污染能力以 M1、M2、M3 依次增强且 M3 被 BSA 污染经水清洗后的通量恢复最高, 这证明 BSA 在 M3 膜表面的黏附程度最弱.

图 8(c)为膜经 BSA 过滤时各部分阻力占比. 可以看出, M1 的不可逆阻力比值为 21.77%, 可逆阻力比值为 51.55%. M2 的不可逆阻力占比降低为 9.75%, 可逆阻力比值相应增加到 52.58%. M3 的不可逆阻力占比降低到仅为 2.47%, 而可逆阻力增加到 57.87%, 表明 M3 膜表面的微观结构更加倾向于形成疏松的污染层, 污染物与膜表面的黏附较弱, 在一定时间内 M3 膜表面形成的污染均可视为可逆污染. 这证明 M3 膜的“刚性-柔性”双重协同抗污染功效有助于在膜表面形成疏松且与膜表面作用力很微弱的污染层.

具有弱亲水基团酸酐的 M1 膜经接枝 MEL 后, 虽然对于膜的亲水性能提高有限, 但是 MEL 刚

性链结构增大了膜与 BSA 分子间的空间位阻且使膜表面更加光滑,从而使 BSA 分子不容易黏附在膜的表面^[18],有效将通量恢复率由 55.08% 提升至 79.65%,不可逆阻力占比由 21.77% 降低至 9.75%。接枝具有多羟基结构的 GLU 后,膜表面更加亲水^[19],相邻污染物分子之间通过疏水相互作用聚集的可能性降低^[20],进一步增加了 BSA 在膜表面附着的难度,协同 MEL 的高空间位阻刚性链共

同作用,使其不容易黏附在膜表面,同时改变 BSA 在膜表面的聚集状态,使其在膜表面由团簇堆积逐步转变为疏松且与膜表面作用力很微弱的污染层,将通量恢复率提升至 94.34%,不可逆阻力占比降低至 2.47%。“刚性-柔性”双重协同抗污染功效促成了膜优异的抗污染性能,膜表面抗污染机理图以及污染层在膜表面形成过程机理分别如图 9 和图 10 所示。

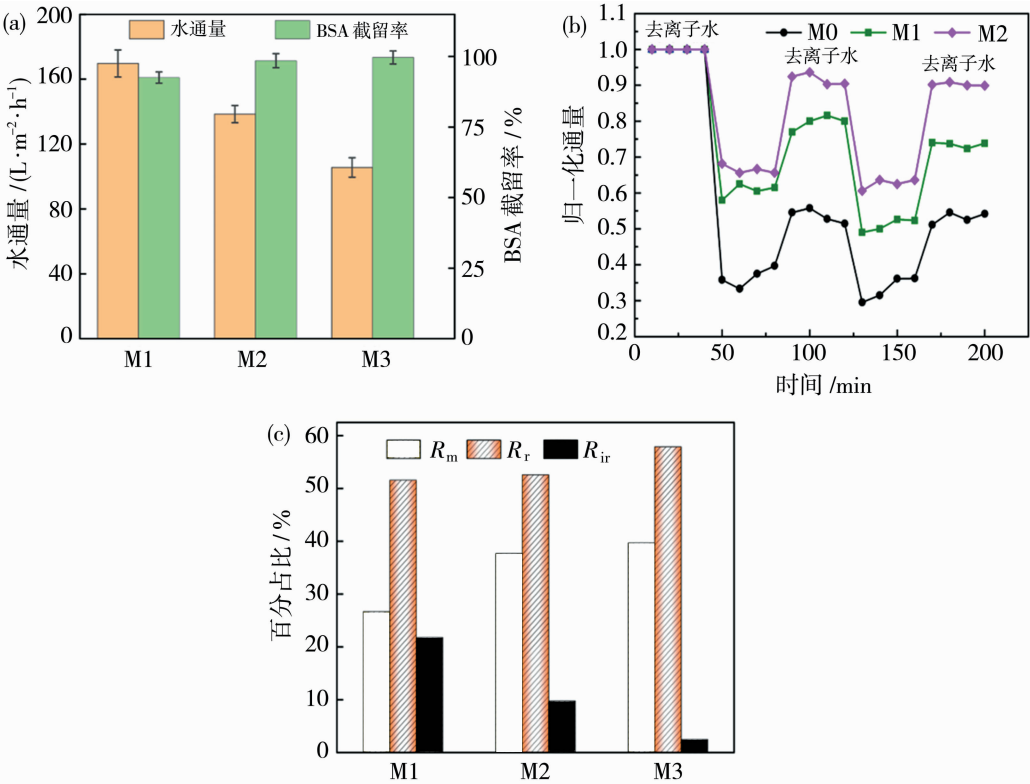


图 8 (a)膜的纯水通量和 BSA 截留;(b)膜在 BSA 溶液中不同过滤阶段的标准通量变化;(c)膜过滤 BSA 时的过滤阻力占比

Fig. 8 (a) The BSA rejection and PWF of the membranes; (b) the variation of normalized flux and fouling operation with BSA solution of the membrane; (c) the filtration resistance ratio of filtrating BSA solution for the membrane

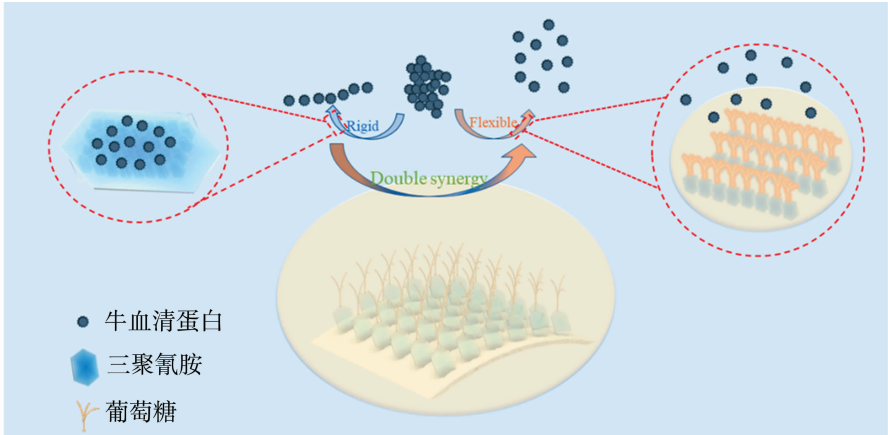


图 9 膜表面抗污染机理图

Fig. 9 The schematic diagram of anti-fouling mechanismfor the membrane surface

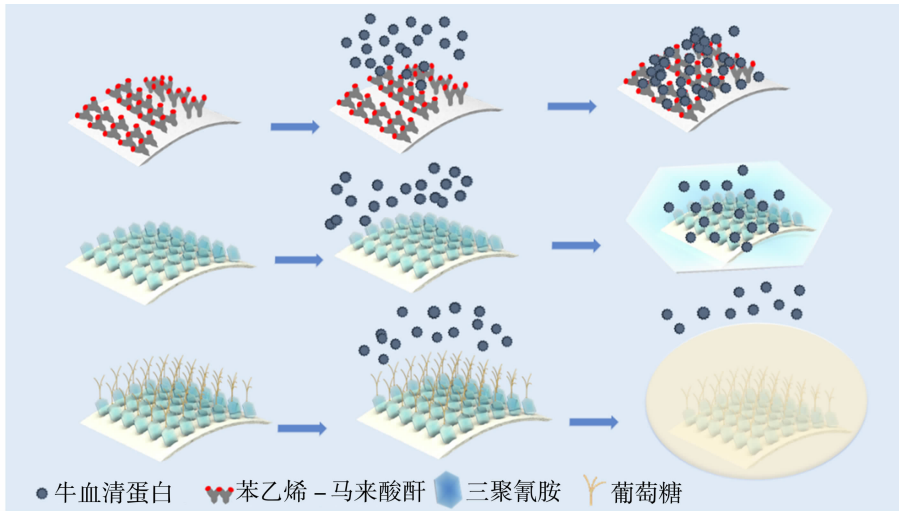


图 10 污染层在膜表面形成过程机理

Fig. 10 Schematic diagram of the formation process of fouling layer on the membrane

3 结论

通过“表面沉积-接枝”技术在平膜上表面引入 3 种不同亲水链,制备出 3 种不同抗污染性能的中空纤维超滤膜,探究了接枝链的刚柔性对 BSA 的抗污染性能及其与膜表面相互作用的规律. 结果表明, M3 具有最好的抗 BSA 污染性能,在 BSA 溶液中的通量恢复率为 94.34%,将污染过程中的不可逆阻力降低到 2.47%,即在膜表面形成的污染层均可视为可逆污染. 在膜表面内层接枝 MEL 刚性分子链可以增大膜表面的空间位阻,降低膜表面的粗糙度,使膜表面更加光滑,从而使污染物不容易黏附在膜表面,外层接枝的 GLU 增加了膜的亲水性,相邻污染物之间通过疏水相互作用聚集的可能性降低,进一步增加了污染物在膜表面附着的难度,协同 MEL 的高空间位阻刚性链共同作用,使得污染物不容易黏附在膜表面. 综上所述,“刚性-柔性”双重协同功效共同促成了其优异的抗污染性能. 本工作为膜表面微结构的设计和抗污染机理的深入研究提供了借鉴.

参考文献:

- [1] Meng X R, Zhang N, Wang X D, *et al.* Dye effluent treatment using PVDF UF membranes with different properties[J]. *Desalin Water Treat*, 2014, 52 (25/26/27): 5068—5075.
- [2] Zanini S, Müller M, Riccardi C, *et al.* Polyethylene glycol grafting on polypropylene membranes for anti-fouling properties[J]. *Plasma Chem Plasma Proc*, 2007, 27(4): 446—457.
- [3] Sakata S, Inoue Y, Ishihara K. Precise control of surface electrostatic forces on polymer brush layers with opposite charges for resistance to protein adsorption[J]. *Bio-materials*, 2016, 105: 102—108.
- [4] Wei Q Q, Wu C Y, Zhang J, *et al.* Fabrication of surface microstructure for the ultrafiltration membrane based on “active-passive” synergistic antifouling and its antifouling mechanism of protein[J]. *React Funct Polym*, 2021, 169: 105068.
- [5] Lu X M, Peng Y L, Qiu H R, *et al.* Anti-fouling membranes by manipulating surface wettability and their anti-fouling mechanism[J]. *Desalination*, 2017, 413: 127—135.
- [6] Wanke D, Da Silva A, Costa C. Modification of PVDF hydrophobic microfiltration membrane with a layer of electrospun fibers of PVP-co-PMMA: Increased fouling resistance[J]. *Chem Eng Res Des*, 2021, 171: 268—276.
- [7] Dai Z W, Wan L S, Xu Z K. Surface glycosylation of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane to improve its anti-fouling performance[J]. *J Membr Sci*, 2008, 325 (1): 479—485.
- [8] Akbari A, Derikvandi Z, Mojallali Rostami S M. Influence of chitosan coating on the separation performance, morphology and anti-fouling properties of the polyamide nanofiltration membranes[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 28: 268—276.
- [9] Xie Y, Li S S, Jiang X, *et al.* Zwitterionic glycosyl modified polyethersulfone membranes with enhanced anti-fouling property and blood compatibility[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 443: 36—44.
- [10] Zhang P F, Xiang S, Wang H, *et al.* Understanding the

- multiple functions of styrene-co-maleic anhydride in fabricating polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane via coupled phase inversion process and its effect on surface infiltration behavior and membrane permeability[J]. *J Membr Sci*, 2019, 590: 117269.
- [11] Bian L, Wei Q Q, Li J X, *et al*. Hollow fiber composite membranes engineered via the combination of “anionic crosslinking and in situ biomineralization” for dye removal[J]. *Eur Polym J*, 2022, 179: 111587.
- [12] Bian L, Shen C, Song C Y, *et al*. Compactness-tailored hollow fiber loose nanofiltration separation layers based on “chemical crosslinking and metal ion coordination” for selective dye separation[J]. *J Membr Sci*, 2021, 620: 118948.
- [13] Lyu Y, Yang H C, Liang H Q, *et al*. Nanofiltration membranes via co-deposition of polydopamine/polyethylenimine followed by cross-linking[J]. *J Membr Sci*, 2015, 476: 50–58.
- [14] Chen L, Li Z, Wu G S, *et al*. Ultra-strong polyethyleneimine-graphene oxide nanocomposite film via synergistic interactions and its use for humidity sensing[J]. *Comp Part A: Appl Sci Manufact*, 2018, 115: 341–347.
- [15] Chen X, He Y, Fan Y, *et al*. Nature-inspired polyphenol chemistry to fabricate halloysite nanotubes decorated PVDF membrane for the removal of wastewater[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 212: 326–336.
- [16] Ding J C, Wu H Q, Wu P Y. Preparation of highly permeable loose nanofiltration membranes using sulfonated polyethylenimine for effective dye/salt fractionation[J]. *Chem Eng J*, 2020, 396: 125199.
- [17] Zhao X T, Zhang R N, Liu Y N, *et al*. Antifouling membrane surface construction: Chemistry plays a critical role[J]. *J Membr Sci*, 2018, 551: 145–171.
- [18] Hebbar R S, Isloor A M, Prabhu B, *et al*. Removal of metal ions and humic acids through polyetherimide membrane with grafted bentonite clay[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 4665.
- [19] Kanagaraj P, Nagendran A, Rana D, *et al*. Separation of macromolecular proteins and removal of humic acid by cellulose acetate modified UF membranes[J]. *Int J Biolog Macromolecules*, 2016, 89: 81–88.
- [20] Zhao Y J, Zhou S Y, Li M S, *et al*. Humic acid removal and easy-cleanability using temperature-responsive ZrO_2 tubular membranes grafted with poly(*N*-isopropylacrylamide) brush chains[J]. *Water Res*, 2013, 47 (7): 2375–2386.

The design of surface microstructure and investigation of anti-fouling performance of a PVDF membrane with dual “rigid-flexible” synergistic anti-fouling effect

WU Chengyuan, CUI Zhenyu

(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: This work uses the “surface deposition-grafting” method to introduce three types of hydrophilic chains with different rigid-flexible properties, namely styrene-maleic anhydride (SMA), melamine (MEL), and glucose (GLU), onto the surface of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes. The influence of the rigidity and flexibility of the grafted chains on the anti-bovine serum albumin (BSA) fouling performance was investigated. The results show that the effects of the rigidity and flexibility of the grafted chains on BSA adhesion to the membrane surface and the microstructure of the membrane surface fouling layer are more significant than the effects of the surface hydrophilicity and charge properties. Rigid MEL impedes the adhesion and aggregation of BSA on the membrane surface, while flexible GLU can synergistically enhance the rejection of BSA with MEL while enhancing the hydrophilicity of the membrane. This delays its aggregation on the membrane surface, further preventing the accumulation of BSA on the membrane surface, and reducing the proportion of irreversible fouling resistance to only 2.47%. The dual “rigid-flexible” synergistic anti-fouling effect significantly improves the anti-fouling performance of the membrane.

Key words: hollow fiber membrane; membrane fouling; hydrophilic modification; dual “rigid-flexible” synergistic anti-fouling