

# 抗污染 PVDF-CTFE 膜耦合亲水改性研究

王晨宇<sup>1,2</sup>, 吕晓龙<sup>1,2\*</sup>, 谷杰<sup>1</sup>, 任凯<sup>1,2</sup>, 刘子强<sup>1</sup>, 刘超<sup>1</sup>

(1. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津工业大学

材料科学与工程学院, 生物化工研究所, 天津 300387;

2. 膜材料与膜应用国家重点实验室, 天津膜天膜科技股份有限公司, 天津 300457)

**摘要:** 通过本体改性或表面改性提高膜的亲水性可以减轻膜污染。然而, 本体改性中加入的亲水物质过多会导致膜发生溶胀, 造成膜的拉伸强度降低; 接枝大分子的表面改性可能会引起膜表面堵孔, 造成膜通量降低。本文将适量本体改性和小分子表面改性 2 种方法耦合对膜进行亲水化改性, 有望打破单一改性方法中存在的局限性来更好的提高膜的抗污染性能。首先使用葡甲胺对聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯(PVDF-CTFE)膜进行本体改性, 之后使用小分子牛磺酸对本体改性后的 PVDF-CTFE 膜进行表面改性。结果表明, 相较于单一本体改性膜, 本体-表面耦合改性法所制备的膜的水接触角由  $91.5^\circ$  降至  $41.8^\circ$ , 膜表面亲水性得到了很大的提升, 且 BSA 过滤通量得到了明显提高。相较于单一表面改性膜, 通过本体-表面耦合改性法所制备膜的纯水通量由  $3\ 394\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$  提升至  $4\ 743\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。本体-表面耦合改性法使 2 种改性方法产生协同效应, 有效提升纯水通量和亲水性以及抗污染性能。

**关键词:** PVDF-CTFE; 葡甲胺; 牛磺酸; 本体改性; 表面改性

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0123-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.014

近年来, 随着膜分离技术的广泛应用, 膜污染问题也日益受到人们的关注。在膜应用过程中, 膜污染容易导致膜通量下降并降低膜的使用寿命<sup>[1-2]</sup>。为了提高膜的抗污染性能, 通常采用提高膜表面亲水性的方法。然而, 单一亲水化改性方法存在一定的局限性, 如何更有效提高膜的抗污染性能仍是一个迫切需要解决的问题。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种综合性能优异的成膜材料, 在膜领域得到了广泛的应用和研究<sup>[3-4]</sup>, 但其表面能较低, 且其分子链上的 C-F 键能较大, 难

以进行亲水化接枝改性。聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(PVDF-CTFE)保留了 PVDF 材料的优异的机械强度和良好的成膜性能<sup>[5]</sup>, 且由于 C-Cl 键的键能  $328\text{ kJ/mol}$  小于 C-F 键能  $486\text{ kJ/mol}$ , 因此 C-Cl 键的存在为 PVDF-CTFE 在温和的条件下进行亲水化接枝改性提供了活性位点<sup>[6]</sup>。

常见的 PVDF-CTFE 亲水化改性方法有本体改性和表面接枝改性等<sup>[7-8]</sup>。本体改性能够将亲水性物质引入膜基体内或在聚合物分子链上引入特定的亲水官能团<sup>[9]</sup>或者分子链段<sup>[10]</sup>来提高膜的亲

收稿日期: 2023-12-05; 修改稿收到日期: 2024-02-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3810504)

第一作者简介: 王晨宇(1999-), 男, 河南新乡市人, 硕士研究生, 研究方向为膜制备。\* 通讯作者, E-mail: 13920286131@163.com

引用本文: 王晨宇, 吕晓龙, 谷杰, 等. 抗污染 PVDF-CTFE 膜耦合亲水改性研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 123-129.

Citation: Wang C Y, Lyu X L, Gu J, *et al.* Study on hydrophilic modification of anti-pollution PVDF-CTFE membrane coupling[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 123-129.

水性. Kong 等<sup>[11]</sup>使用葡甲胺对 PVDF-CTFE 本体进行亲水化接枝改性,将大量羟基引入到膜孔道内, PVDF-CTFE 膜亲水性得到了明显的提高,但亲水性基团添加量过多会导致膜在水中溶胀<sup>[12]</sup>,机械性能大幅降低. 表面接枝改性是通过化学反应在膜表面引入羟基<sup>[13]</sup>、羧基<sup>[14]</sup>以及磺酸基<sup>[15]</sup>等极性基团,提高膜表面亲水性及抗污染性能. 表面改性的改性物不易脱落,稳定性较好,广泛应用于膜的亲水化改性<sup>[16]</sup>. Davenport 等<sup>[17]</sup>采用表面接枝改性的方法,使用聚多巴胺将溴基团固定在膜表面,将聚磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯接枝在膜表面,提高了 PVDF 膜的亲水性,但会在一定程度上产生堵孔现象. 为了解决堵孔问题,本课题组尝试通过使用小分子改性物对膜表面进行亲水化改性. Ma 等<sup>[18]</sup>通过表面接枝反应将小分子化合物二乙烯三胺接枝在 PVDF-CTEF 膜表面上,解决了大分子接枝改性带来的堵孔导致的通量下降等不利现象,且机械强度没有劣化,抗污染性能得到明显提升. 但是表面接枝反应发生在膜表面,改性物难以深入至膜孔道内,膜的纯水通量仍不能得到较大的提高. 现有对 PVDF-CTFE 膜亲水化改性的方法可能会对膜通量或机械强度造成负面影响,仍需要开发一种效果更好的亲水化改性方法提高膜的抗污染性能.

鉴于单一的本体改性和表面改性方法存在的优缺点,笔者通过使用适量葡甲胺对 PVDF-CTFE 进行本体接枝改性,再利用本体改性后 PVDF-CTFE 分子链中未完全反应的 C-Cl 键活性位点与牛磺酸的氨基进一步发生亲核取代反应,将  $\text{SO}_3^-$  基团引入至 PVDF-CTFE 膜表面上,期望本体-表面耦合改性法能够产生一定的协同作用,弥补单一改性方法可能会造成膜拉伸强力劣化或通量下降的缺陷,使 PVDF-CTFE 膜的抗污染性能得到较大的提升.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(YT026,  $M_w = 890 \sim 900$  kDa, CTFE 共聚比例为 10%~15%),山东东岳化工有限公司;  $N'$ ,  $N$ -二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,韩国三星综合化学公司;聚乙二醇(PEG6000),葡甲胺( $N$ -MG),牛磺酸(TA),氢氧化钠(NaOH),牛血清白蛋白(BSA),均为分析纯,天津开瑞斯精细化工有限公司;无水乙醇,分析

纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;去离子水,实验室自制.

### 1.2 膜的本体改性

将 PVDF-CTFE、聚乙二醇 6000、 $N$ ,  $N$ -二甲基乙酰胺以质量比 22 : 18 : 60 的比例混合制备铸膜液, 80 °C 下搅拌至均相后,完全脱泡完毕后进行纺丝,所制备的 PVDF-CTFE 中空纤维膜用自来水冲洗,完全去除残留在膜内的溶剂和添加剂后,在去离子水中保存备用,命名为 M0. 将葡甲胺按一定比例添加到铸膜液中, 80 °C 下搅拌至均相后,完全脱泡完毕后进行纺丝,其中,按照 PVDF-CTFE、聚乙二醇 6000、 $N$ ,  $N$ -二甲基乙酰胺、葡甲胺以质量比 22 : 18 : 58 : 2 的铸膜液配比制备的 PVDF-CTFE 本体改性膜,命名为 M1.

### 1.3 膜的表面改性

将 M0 置于 pH 值为 13、浓度为 2 mol/L 牛磺酸溶液中, 80 °C 的反应温度下加热反应 12 h 后,用去离子水冲洗以备使用,命名为 M2. 80 °C 的反应温度下将 M1 膜置于浓度为 2 mol/L pH 值为 13 的牛磺酸水溶液中反应 12 h,然后用去离子水洗涤以备使用,制备的膜命名为 M3.

### 1.4 膜的表征

使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-alpha X, United Kingdom)对中空纤维膜原膜和改性膜表面的化学元素原子百分含量进行定性半定量分析.

使用冷场发射扫描电子显微镜(SEM, Regulus 8100, Japan)探测膜断面的微观结构,并通过特征 X 射线能谱仪(EDS)对其进行元素点扫分析.

使用全自动接触角测量仪(WCA, KRUS DSA30s, Germany)对中空纤维膜的润湿性进行表征,测试水接触膜表面 2 s 后的水接触角,对每个样品重复测试 5 次,将数据的平均值作为最终结果.

使用电子单纤强力仪(YG061F/PC, 莱州电子仪器有限公司)测试中空纤维膜的力学性能,重复测试 5 次后,将数据的平均值作为最终结果.

使用固体表面 Zeta 电位仪(SURPASS-3, Anton Paar GmbH, Austria)的测试膜表面荷电性质.

### 1.5 膜的纯水通量和抗污染性能测试

使用内压法测试 PVDF-CTFE 中空纤维膜的纯水通量. 将 PVDF-CTFE 中空纤维膜安装在实验室自制的中空纤维膜纯水通量测试装置中,在 0.200 MPa 下 20 min 后,调节进出口阀门使得进、出口压力分别为 0.102 MPa 和 0.098 MPa,在该压

力下稳定 10 min 后,记录得到大约 10 g 水的质量以及时间,并量取中空纤维膜的长度,膜的通量由公式(1)<sup>[19]</sup>计算.

$$J=\frac{V}{A\cdot t\cdot p}\tag{1}$$

式中: $J$  为膜的纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ ;  $V$  为一定时间内收集的去离子水的体积, $\text{L}$ ;  $A$  为有效膜的面积, $\text{m}^2$ ;  $t$  为时间, $\text{h}$ ;  $p$  为测试压力, $\text{MPa}$ .

将膜装在实验室自制测试装置上,使用去离子水预压完成后,将去离子水换为 1 000 mg/L 的牛血清白蛋白水溶液,记录每运行 5 min 得到的水的准确质量,并量取中空纤维膜的长度,并通过公式(1)计算通量,记录运行时间 1 h 之内的 BSA 溶液通量.

2 结果与讨论

2.1 葡甲胺本体改性对膜性能影响

本体接枝改性中,反应单体葡甲胺的添加量对 PVDF-CTFE 膜的纯水通量和拉伸强力的影响如图 1 所示. 随着 PVDF-CTFE 本体改性中葡甲胺添加量的逐渐增加,改性膜的纯水通量逐渐增大,这是由于葡甲胺分子中含有大量的羟基,大量羟基引入到膜孔道表面<sup>[11]</sup>,PVDF-CTFE 膜通量得到了明显的提高. PVDF-CTFE 本体改性中葡甲胺添加量在 2.0 % (质量分数,下同) 以内时,膜的拉伸强力没有发生明显的变化,随着葡甲胺添加量进一步提高到 3.0 % 时,膜的拉伸强力发生明显下降,这是因为亲水性基团过多的引入,使膜材料在水中发生溶胀现象,导致膜的拉伸强力大幅降低. 因此,综合图 1 中葡甲胺添加量对 PVDF-CTFE 膜纯水通量和拉伸强力的影响结果,本体改性所用的亲水添加剂葡甲胺

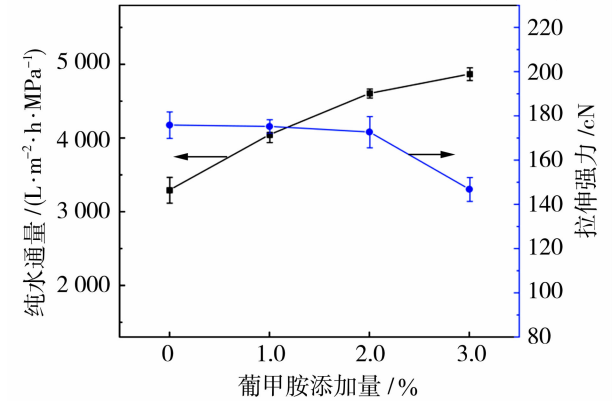


图 1 葡甲胺添加量对膜纯水通量和拉伸强力的影响

的添加量为 2.0 % 时,PVDF-CTFE 膜既能保持较好的拉伸强力,又能较好提高 PVDF-CTFE 膜通量.

2.2 牛磺酸表面改性对膜性能影响

使用 2.0 % 葡甲胺进行本体改性后,为了充分利用 PVDF-CTFE 膜中未完全反应的 C-Cl 键活性位点,使用小分子牛磺酸对本体改性后的 PVDF-CTFE 膜进行表面改性,来更好地提高膜的抗污染性能.

为了表征牛磺酸在膜表面的接枝情况,利用 XPS 对 PVDF-CTFE 本体改性膜和其改性膜的表面元素进行了分析. 图 2 中,用各元素原子百分含量与 C 元素原子百分含量的比值表征膜表面接枝反应程度,即 N/C 表征牛磺酸中 -NH<sub>2</sub> 的接枝量,Cl/C 代表在 C-Cl 活性位点发生反应的量,F/C 比表征 C-F 键被破坏的程度. 同时,Cl/F 代表了 Cl 和 F 的竞争反应,即 Cl 和 F 元素的相对反应程度. 由图 2 可以看出,随着牛磺酸浓度的增加,N/C 逐渐上升,Cl/C 逐渐下降,说明牛磺酸的接枝量逐渐增大,且 Cl/F 逐渐下降,表明在该反应中,主要以 C-Cl 活性位点主导进行反应,而不是以 C-F 为主要接枝位点. 当牛磺酸浓度为 2 mol/L 时,Cl/F、Cl/C 达到最低点,N/C 达到最高点,说明牛磺酸通过 C-Cl 键进行亲核取代反应程度最大. 而由图 3 可得,随着牛磺酸浓度的增加,膜的拉伸强力没有发生较大的变化,维持在 165 cN 左右,这是由于膜的拉伸强力主要与膜孔结构有关,而表面改性不会对膜孔结构造成较大的影响,因此膜的拉伸强力没有明显的下降. 但膜的断裂伸长率逐渐下降,由最初的 102 % 逐渐下降到 24 %,这是因为在碱性环境中,随着牛磺酸浓度的提高导致牛磺酸中的氨基加剧

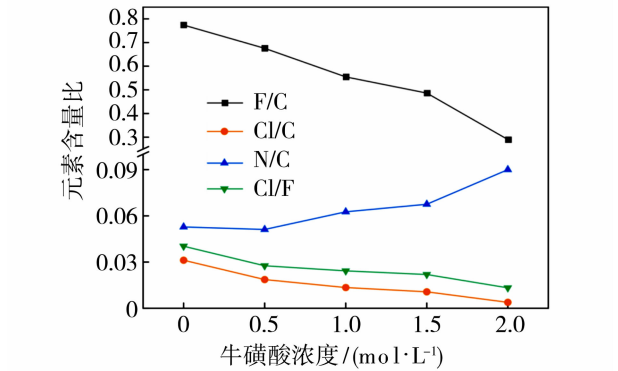


图 2 牛磺酸浓度对膜表面元素原子百分含量比影响

Fig. 2 Effect of taurine concentration on the atomic percentage ratio of elements on the surface of membrane

PVDF-CTFE 中 VDF 链段的消去反应程度,刚性 C=C 的生成使断裂伸长率逐渐下降. 当牛磺酸浓度达到 2 mol/L 时,膜的断裂伸长率为 24%,继续提升牛磺酸浓度至 2.5 mol/L 会导致膜发生严重脆化而不能测试和使用,因此不宜继续提高牛磺酸的反应浓度.

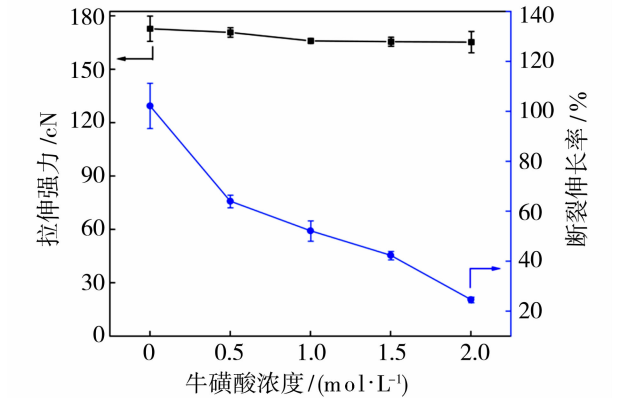


图 3 不同牛磺酸浓度下膜的机械性能  
Fig. 3 Mechanical properties of membranes at different taurine concentrations

由图 4 可得 PVDF-CTFE 本体改性膜 M1 的水接触角随着牛磺酸浓度的增加逐渐降低. 当牛磺酸浓度达到 2 mol/L 时,水接触角由 91.5°降低至 41.7°,显著提升了膜表面的亲水性.

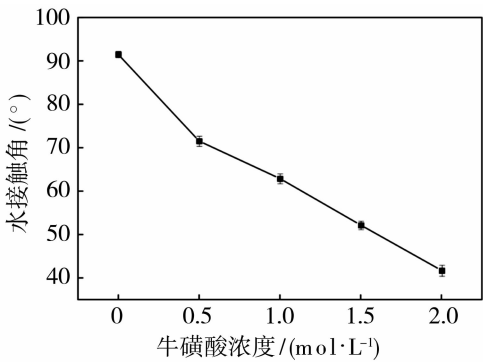


图 4 不同牛磺酸浓度下膜的水接触角  
Fig. 4 Water contact angle of membrane at different taurine concentrations

综上所述,牛磺酸浓度为 2 mol/L 时具有较好的表面亲水化改性效果. 在此条件下,牛磺酸通过氨基与 PVDF-CTFE 膜中 C-Cl 键反应接枝在膜表面,既可以使 PVDF-CTFE 中空纤维膜保持良好的拉伸强力,膜的亲水化改性效果也相对较好,又不会导致膜过脆而无法使用.

2.3 改性方法对膜表面亲水性和 Zeta 电位的影响

通过 XPS 对改性前后的膜表面元素含量进行测试分析,探究不同改性方法中牛磺酸在膜表面的接枝情况. XPS 测试膜表面元素原子百分含量的结果见表 1.

表 1 膜表面 XPS 测试元素原子百分含量

Table 1 Atomic percentage of elemental of the membrane surface by XPS

膜	膜表面各元素原子百分含量/%					
	F	C	O	N	Cl	S
M0	43.52	48.00	4.25	1.54	2.69	0.00
M1	38.20	49.28	7.01	2.61	1.55	0.00
M2	27.23	55.02	11.5	3.84	1.37	1.02
M3	17.34	59.78	25.53	5.38	0.23	1.74

由表 1 可得,本体-表面耦合改性膜 M3 与本体改性膜 M1 和表面改性膜 M2 相比,膜表面含有更多的 N 元素原子百分含量和 O 元素原子百分含量以及更少的 Cl 元素原子百分含量,说明本体-表面耦合改性法能够更加有效的将改性物接枝在膜表面上. 这是由于首先进行的本体改性将葡甲胺中的大量羟基引入膜表面,对之后表面改性有一定的促进作用,使更多的牛磺酸的氨基与 PVDF-CTFE 分子链中未完全反应的 C-Cl 键活性位点发生亲核取代反应接枝到膜表面.

如图 5 所示,本体-表面耦合改性膜 M3 的膜表面 Zeta 电位值低于本体改性膜 M1 和表面改性膜

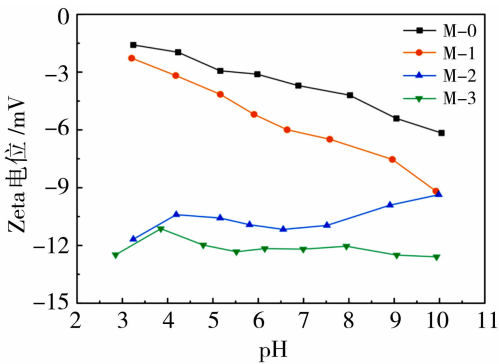


图 5 不同改性方法对膜表面 Zeta 电位的影响  
Fig. 5 Effect of Zeta potential on the surface of the membrane by different modification methods

M2,说明本体-表面耦合改性法能够更加有效的引入牛磺酸的  $\text{SO}_3^-$ ,对膜表面的荷负电性改性效果更好.如图 6 所示,本体-表面耦合改性膜 M3 的水接触角为  $41.7^\circ$ ,低于本体改性膜 M1 的水接触角  $91.5^\circ$ 和表面改性膜 M2 的水接触角  $52.1^\circ$ ,水接触角下降程度更大,说明本体-表面耦合改性法能够更好的对膜表面进行亲水化改性.

2.4 改性方法对膜纯水通量的影响

通过冷场电镜下的 EDS 元素分析仪深入到膜内部对膜孔道壁面元素原子百分含量进行点扫分析,位置如图 7 所示,选择膜断面中的大孔洞壁面进行元素点扫分析,测试结果如表 2 所示.可以看出,本体-表面耦合改性膜 M3 与本体改性膜 M1 和表面改性 M2 相比,膜孔道壁面中含有更多的 N 元素原子百分含量和O元素原子百分含量以及更少的

Cl 元素原子百分含量,说明本体-表面耦合改性法能够更加有效的将改性物接枝在膜孔道壁面上.

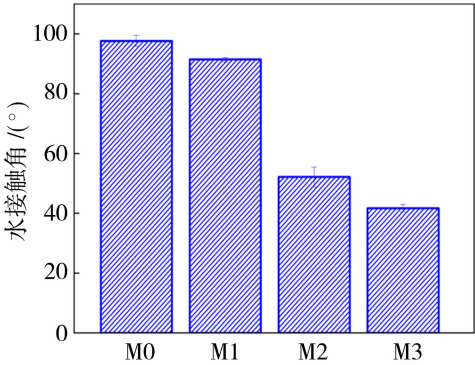


图 6 不同改性方法对膜水接触角的影响  
Fig. 6 Effect of different modification methods on membrane water contact angle

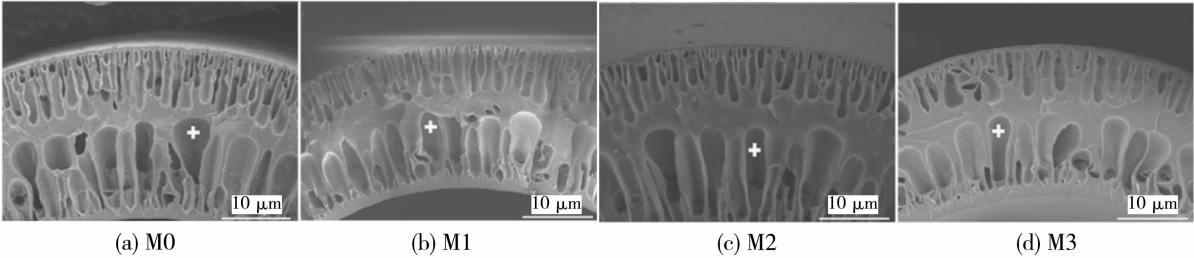


图 7 原膜及不同改性方法处理后膜断面 EDS 点扫位置  
Fig. 7 The EDS spot scanning position of the original membrane and the membrane section after treatment by different modification methods

表 2 原膜和改性膜孔道壁面元素原子百分含量

Table 2 The atomic percentage of elemental on the membrane pore wall of modified membrane

膜	膜孔道壁面各元素原子百分含量/%					
	F	C	O	N	Cl	S
M0	31.90	52.41	6.38	1.37	7.94	0.00
M1	26.81	55.78	9.57	4.47	3.37	0.00
M2	26.69	57.78	7.23	2.03	5.76	0.51
M3	23.37	55.87	10.05	6.66	2.84	1.21

如图 8 所示,本体-表面耦合改性膜 M3 相较于单一的表面改性膜 M2,纯水通量有一定的提高,弥补了单一的表面改性不能有效提高膜的纯水通量的缺点.虽然本体-表面耦合改性膜 M3 相较于单一的本体改性膜 M1 的纯水通量仅有较小程度的提高,但由图 6 可得,M3 相较于 M1 的水接触角有较大的降低,弥补了添加较少的本体改性物导致膜的亲水性不能得到较大提升的缺点.结合表 1 的 XPS 和表 2 的 EDS 结果,本体改性能够使膜表面和膜孔道壁面的亲水性得到提高,水分子能够更容易的通过膜孔道,而仅使用小分子进行表面改性无法像本体改

性那样深入到膜的孔道壁面进行亲水化改性,因此,本体-表面耦合改性法制备的 PVDF-CTFE 亲水膜相较于单一改性方法能够更好提升膜的纯水通量.

2.5 改性方法对膜抗污染性能的影响

图 9 所示为不同改性方法对归一化通量的影响,可以看出,本体-表面耦合改性膜 M3 膜表现出相对较好的抗污染性能.通过测试不同改性方法对 BSA 通量衰减曲线的影响进行分析,可以显示出不同改性方法对于 PVDF-CTFE 膜抗污染性能提高的效果,测试结果如图 10 所示.膜的抗污染性能主要与膜的亲水性以及膜表面荷电性有关,结合图 5



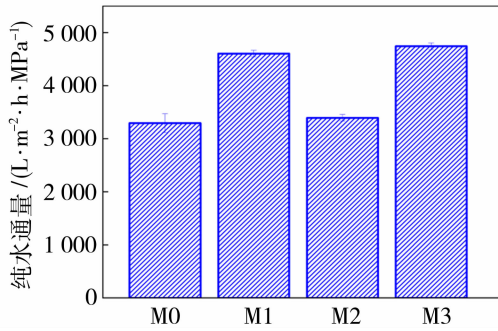


图 8 不同改性方法对膜纯水通量的影响

Fig. 8 Effect of different modification methods on membrane pure water flux

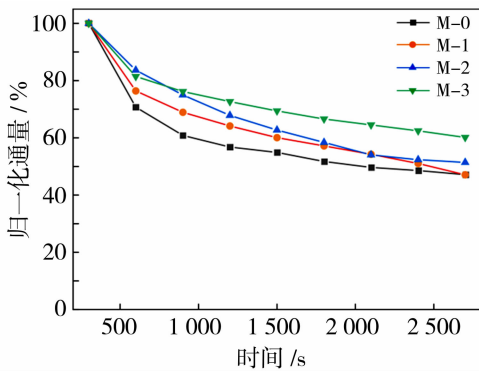


图 9 不同改性方法对归一化通量的影响

Fig. 9 Effects of different modification methods on normalized flux

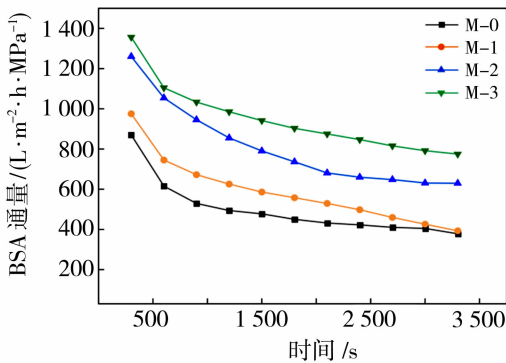


图 10 不同改性方法对 BSA 通量衰减曲线的影响

Fig. 10 Effect of different modification methods on BSA flux decay curve

中 Zeta 电位、图 6 的水接触角以及图 8 的纯水通量的结果可得,虽然本体-表面耦合改性膜 M3 和本体改性 M1 的纯水通量相近,但 M3 的膜表面引入荷负电性基团  $\text{SO}_3^-$ ,水接触角以及膜表面 Zeta 值更低,由于静电相互作用,对荷负电性污染物 BSA 具有很好的排斥效果;虽然本体-表面耦合改性膜 M3 和表面改性 M2 膜表面 Zeta 电位和水接触角相近,

但 M3 具有更高的纯水通量,膜孔道亲水性的提高能够更容易形成水合层,更有效的防止污染物与膜表面直接接触,减少 BSA 在膜表面的吸附,因此在图 10 中,本体-表面耦合改性膜 M3 相对于单一的本体改性膜 M1 和单一的表面改性膜 M2 具有更好的抗污染性能。

### 3 结论

针对本体改性中加入的亲水物质过多造成膜的拉伸强力降低,以及接枝大分子的表面改性造成膜通量降低,导致抗污染性能得不到有效提高的问题,提出了使用适量葡甲胺本体改性和使用小分子牛磺酸表面改性,将 2 种改性方法相结合制备抗污染 PVDF-CTFE 膜耦合膜,并对比了单一改性方法和耦合改性方法对膜性能的影响。结果表明,耦合改性方法避免了单一改性的缺陷,产生了较好的协同作用,膜的水接触角由  $97.7^\circ$  降至  $41.8^\circ$ ,亲水性得到了较大的提高,且在不影响膜拉伸强力和纯水通量的同时提高了对荷电负性污染物的抗污染性能,是一种更好的提升 PVDF-CTFE 膜亲水性以及抗污染性能的有效方法。

### 参考文献:

- [1] Guan Y, Qing I, Chen W, *et al.* Interaction between humic acid and protein in membrane fouling process: A spectroscopic insight[J]. *Water Res*, 2018, 145: 146—152.
- [2] Geng C, Fan L, Niu H, *et al.* Improved anti-organic fouling and antibacterial properties of PVDF ultrafiltration membrane by one-step grafting imidazolei-functionalized graphene oxide[J]. *Mater Sci Eng, C*, 2021, 131: 112517.
- [3] Kang G, Cao Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes — A review [J]. *J Membr Sci*, 2014, 463: 145—165.
- [4] Zhang Q, Zhang S, Zhang Y, *et al.* Preparation of PVDF/PVC composite membrane for wastewater purification[J]. *Desalination Water Treat*, 2013, 51(19/20/21): 3854—3857.
- [5] Sousa R, Kundu M, Goren A, *et al.* Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) (PVDF-CTFE) lithium-ion battery separator membranes prepared by phase inversion[J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(110): 90428—90436.
- [6] 孙煜珂, 吕晓龙, 孔 晓, 等. 聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯膜亲水化改性方法探究[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(5): 47—53.

- [7] Koh J, Kim Y, Park J, *et al.* Nanofiltration membranes based on poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)-graft-poly(styrene sulfonic acid) [J]. Polym Adv Technol, 2008, 19(11): 1643–1648.
- [8] Liu F, Abed M, Li K. Hydrophilic modification of P(VDF-co-CTFE) porous membranes[J]. Chem Eng J, 2011, 66(1): 27–35.
- [9] Kharraz J, An A. Patterned superhydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes for membrane distillation: Enhanced flux with improved fouling and wetting resistance[J]. J Membr Sci, 2020, 595: 117596.
- [10] Zheng S, Lu X, Wu C, *et al.* Study on the reconstruction of crystalline polymer porous membrane pore channels via confined-region swelling effect[J]. Sep Purif Technol, 2022, 293: 121090.
- [11] Kong X, Sun Y, Lu X, *et al.* Facile preparation of persistently hydrophilic poly(vinylidene fluoride-co-trifluoro-chloroethylene) membrane based on in-situ substitution reaction[J]. J Membr Sci, 2020, 609: 118223.
- [12] Zhu K, Zhang S, Luan J, *et al.* Fabrication of ultrafiltration membranes with enhanced antifouling capability and stable mechanical properties via the strategies of blending and crosslinking[J]. J Membr Sci, 2017, 509: 116–127.
- [13] Di Vincenzo M, Barboiu M, Tiraferri A, *et al.* Polyol-functionalized thin-film composite membranes with improved transport properties and boron removal in reverse osmosis[J]. J Membr Sci, 2017, 540: 71–77.
- [14] Hu Q, Zhou F, Lu H, *et al.* Improved antifouling performance of a polyamide composite reverse osmosis membrane by surface grafting of dialdehyde carboxymethyl cellulose (DACMC) [J]. J Membr Sci, 2020, 620: 118843.
- [15] Wang F, Zhu H, Zhang H, *et al.* Effect of surface hydrophilic modification on the wettability, surface charge property and separation performance of PTFE membrane[J]. J Water Process, 2015, 8: 11–18.
- [16] Sun C, Feng X. Enhancing the performance of PVDF membranes by hydrophilic surface modification via amine treatment[J]. Sep Purif Technol, 2017, 185: 94–102.
- [17] Davenport D, Lee J, Elimelech M. Efficacy of antifouling modification of ultrafiltration membranes by grafting zwitterionic polymer brushes [J]. Sep Purif Technol, 2017, 189: 389–398.
- [18] Ma R, Lu X, Kong X, *et al.* A method of controllable positive-charged modification of PVDF-CTFE membrane surface based on C-Cl active site[J]. J Membr Sci, 2021, 620: 118936.
- [19] Ming Y, Zhang Y, Sun S, *et al.* Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling[J]. J Membr Sci, 2019, 575: 50–59.

## Study on hydrophilic modification of anti-pollution PVDF-CTFE membrane coupling

WANG Chenyu<sup>1,2</sup>, LYU Xiaolong<sup>1,2</sup>, GU Jie<sup>1</sup>, REN Kai<sup>1,2</sup>,  
LIU Ziqiang<sup>1</sup>, LIU Chao<sup>1</sup>

- (1. State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Process, School of Materials Science and Engineering, Institute of Biochemical Engineering, Tiangong University, 300387, China;
2. State Key Laboratory of Membrane Materials and Membrane Applications, Tianjin Motimo Membrane Technology Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Membrane fouling can be mitigated by improving the hydrophilicity of the membrane through bulk modification or surface modification. However, too many hydrophilic substances added to the bulk modification will cause the membrane to swell, resulting in a decrease in the tensile strength of the membrane. Surface modification of grafted macromolecules may cause pore plugging on the membrane surface and reduce membrane flux. In this paper, the hydrophilic modification of the membrane is carried out by coupling the two methods of bulk modification and small molecule surface modification, which is

(下转第 139 页)

## Study on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of polyethyleneimine-modified polyamide thin-film composite reverse osmosis membrane

CHEN Fangzheng<sup>1</sup>, CUI Wanxiang<sup>1</sup>, ZHUANG Linjia<sup>1</sup>, ZHAO Kejun<sup>1</sup>,  
WANG Jinjia<sup>1</sup>, HUANG Hai<sup>2</sup>, YU Sanchuan<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Zheneng Natural Gas Co., Ltd., Hangzhou 310008, China;

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

**Abstract:** Traditional carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) separation membranes are subject to the “Trade-off” effect, which makes it difficult to realize the simultaneous improvement of permeability and separation selectivity. In this study, polyethyleneimine (PEI) was selected as amine-based carrier molecules and loaded onto the surface of commercial polyamide (PA) composite reverse osmosis membrane by electrostatic deposition to prepare composite PEI-PA membrane for the facilitated transport of CO<sub>2</sub>. The influences of membrane fabrication and separation process conditions on the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of the obtained PEI-PA membrane were systematically investigated. The study of membrane preparation showed that the CO<sub>2</sub> permeability of the composite membrane increased with the concentration of PEI in a certain range. And the amine groups in the PEI modified layer had ideal transport activity of CO<sub>2</sub> at the neutral pH. Under the optimal modification conditions (2.0% mass fraction of PEI with molecular mass of 1 800 g/mol, pH=7), the CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of the composite membrane could reach 96.9 GPU and 90.0, which were 37.8% and 22.4% higher than unmodified membranes, respectively. Separation performance test showed that the CO<sub>2</sub> permeation increased with the pressure in a certain range. But it would approach saturation and become lower in growth proportion than N<sub>2</sub>, resulting in attenuation of the CO<sub>2</sub> permeation ratio and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity. Besides, the increase of gas temperature and flow rate significantly increased N<sub>2</sub> permeation, resulting in selectivity decline. Above results verify the feasibility of transforming reverse osmosis membranes into CO<sub>2</sub> separation membranes, which provides a reliable basis for industrial scale-up practice.

**Key words:** carbon dioxide; facilitated transport; polyethyleneimine; membrane separation

(上接第 129 页)

expected to break the limitations of a single modification method and better improve the anti-fouling performance of the membrane. In this paper, meglumine was first used to modify the bulk of the polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene (PVDF-CTFE) membrane, and then the surface of the modified PVDF-CTFE membrane was modified by small molecule taurine. The results show that compared with the single bulk modified membrane, the water contact angle of the membrane prepared by the bulk-surface coupling modification method is reduced from 91.5° to 41.8°, the hydrophilicity of the membrane surface is greatly improved, and the filtration flux of BSA is significantly improved. Compared with the single surface modified membrane, the pure water flux of the membrane prepared by the bulk-surface coupling modification method increased from 3 394 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa) to 4 743 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa). The bulk-surface coupling modification method enables the two modification methods to produce a synergistic effect, which can effectively improve the pure water flux, hydrophilicity and anti-fouling performance.

**Key words:** PVDF-CTFE; meglumine; taurine; bulk modification; surface modification