

应用研究

PVDF 层析膜的制备及在胶体金试纸的应用

卞庆东^{1,2}, 李永晖^{1,2}, 汪朝晖^{1,2}, 周 玥^{1,2}, 汪效祖^{1,2*}, 崔朝亮^{1,2*}

- (1. 南京工业大学 化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211800;
2. 南京工业大学 国家特种分离膜工程技术研究中心, 南京 211800)

摘要: 免疫层析技术常用硝酸纤维素(NC)膜,但其被国外垄断且易燃、稳定性差,而聚偏氟乙烯(PVDF)具有化学稳定性好、蛋白吸附强的优点. 以 PVDF 为膜材料,聚乙烯吡咯烷酮(PVPK90)、聚乙二醇(PEG600)为添加剂,二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,采用蒸汽诱导相转化法制膜. 研究了添加剂 PEG600 用量、蒸汽诱导时间、蒸汽温度对膜结构、孔径、接触角及蛋白吸附量的影响;采用不同种类的表面活性剂对 PVDF 膜改性,通过动态接触角、毛细流动时间、蛋白吸附量对膜进行测试,并制备成试纸条. 结果表明:当制膜条件为质量分数 2% PEG600、蒸汽诱导时间 20 min、蒸汽温度 50 °C 时,膜的孔径约为 7.4 μm 、接触角为 85.1°、蛋白吸附量为 22.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;用甲基椰油酰基牛磺酸钠(CMT)改性后,PVDF 膜的毛细流动时间为 199 s,蛋白吸附量达到 75.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,且试纸条有显色能力.

关键词: PVDF 膜; 蒸汽诱导相转化法; 表面涂覆改性; 侧流免疫层析

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0070-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.008

侧流免疫层析技术是现场即时检测的主要技术之一,具有结果显示快速、设备成本低、操作简单、高特异性、在不同环境条件下可以长期稳定保存以及方便携带等独特优势^[1]. 目前基于侧流免疫层析技术的试纸条所使用的固相载体膜材料主要是硝酸纤维素膜,要求其具有微米级大孔径,毛细流动时间和蛋白结合能力^[2]. 但硝酸纤维素是一种易燃易爆的物质,在生产、加工、包装、运输、销售和在使用过程中都有一定的危险性,因此寻找新材料替代硝酸纤维素作为固相载体膜是一件有意义的工作. 聚偏氟乙烯(PVDF)是一种应用广泛的高分子材料,具有良好的化学稳定性和较高的机械强度. PVDF 膜已广

泛应用于超滤(UF)、微滤(MF)、膜生物反应器(MBR)、膜蒸馏(MD)等领域^[3]. 此外,PVDF 膜在免疫印记等生物学上也有一定的应用^[4]. 由于 PVDF 膜的高蛋白质吸附能力使得其能够牢固地结合胶体金标记的抗体或抗原,从而提高检测的灵敏度和准确性,这是其他材料所不具备的优势. 同时,其良好的机械性能保证了试纸在使用过程中的稳定性和耐用性.

本工作以 PVDF 为膜基质材料,采用蒸汽诱导相转化法(VIPS)制膜,研究添加剂、蒸汽时间和蒸汽温度对 PVDF 膜结构、接触角及蛋白吸附量的影响,并使用不同种类的表面活性剂对 PVDF 膜进行

收稿日期: 2024-06-27; 修改稿收到日期: 2024-08-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3810502); 国家自然科学基金项目(22078146)

第一作者简介: 卞庆东(2001-),男,江苏徐州人,硕士生,从事膜材料研究. * 通讯作者,汪效祖, E-mail: wangxiaozu@163.com; 崔朝亮, E-mail: zcui@njtech.edu.cn

引用本文: 卞庆东,李永晖,汪朝晖,等. PVDF 层析膜的制备及在胶体金试纸的应用[J]. 膜科学与技术,2025,45(1):70—77,91.

Citation: Bian Q D, Li Y H, Wang Z H, et al. Preparation of PVDF chromatographic membrane and its application to colloidal gold test paper[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 70—77, 91.

亲水改性,应用于侧流免疫层析试纸。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

材料:PVDF, $M_w = 600\ 000$, 法国阿科玛公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVPK90), $M_w = 360\ 000$, 上海旭硕生物科技有限公司; 聚乙二醇(PEG600), $M_w = 600$, 北京沃凯生物科技有限公司; 二甲基乙酰胺(DMAc), 纯度 99.8%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; PBS 缓冲液, 0.01 mol/L, pH = 7.2 ~ 7.4, 北京索莱宝科技有限公司; 牛血清蛋白(BSA), 纯度 98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 兔抗羊 IgG, 纯度 99%, 上海吉至生化科技有限公司; 胶体金标记的羊抗人 IgG, 纯度 99%, 上海吉至生化科技有限公司; 甲基椰油酰基牛磺酸钠, 纯度 35%, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 表面活性剂 S9, 纯度 99%, 上海源叶生物科技有限公司; 聚氧乙烯十二烷基醚硫酸钠, 纯度 70%, 上海九鼎化学科技有限公司; 吐温 20, 纯度 99%, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 吐温 60, 纯度 99%, 上海麦克林生化科技股份有限公司; BCA 试剂盒, 纯度 99%, 上海碧云天生物技术股份有限公司; 纯水, 实验室自制。

仪器: 高精度平板刮膜机, HLKGM3125, 苏州圣肯自动化科技有限公司; 恒温恒湿培养箱, HWS-50, 上海品致测控技术有限公司; 场发射扫描电子显微镜, HITACHI S-4800, 日本日立公司; 接触角测定仪, DropMeterA-100P, 宁波海曙迈检测科技有限公司; 孔径分布测定仪, GaoQ-PSMA-10, 南京高谦功能材料有限公司; 酶标仪, Thermo Scientific™ Multiskan™ FC, 美国赛默飞公司。

1.2 膜的制备与改性

膜制备: 称取一定比例的 PVDF、溶剂、添加剂置于烧瓶中, 于 60 °C 油浴锅中机械搅拌 12 h, 直至铸膜液澄清透明, 然后 60 °C 脱泡 10 h。取适量脱泡后的铸膜液倒在洁净的玻璃板上, 并用台式涂膜机刮膜(刮刀厚度为 250 μm)。将恒温恒湿培养箱设置相应的实验温度并用加湿装置使箱内保持相对湿度为 90%, 由于箱内体积相对于液膜足够大, 涂膜后的玻璃板放入箱内后几乎不会造成湿度变化, 然后将铸膜液放置在一定温度的蒸汽中进行相转化, 用纯水浸泡洗涤 24 h, 干燥得到 PVDF 平板膜。

膜改性: 准确称取一定量的不同表面活性剂溶解于 PBS 缓冲溶液中, 配置成质量分数为 1.0% 的

改性溶液。将 PVDF 膜裁剪成膜条, 浸泡在上述溶液中。然后, 在 37 °C 下恒温孵育 180 min。最后, 将膜置于 37 °C 烘箱中干燥 24 h, 干燥后将膜密封保存, 备用。

1.3 膜表征与性能测试

1.3.1 FE-SEM 分析

用 SEM 观察制备的 PVDF 干膜的表面和断面形貌, 其中样品的断面在液氮中冷冻淬断, 所有样品进行喷金处理。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

通过傅里叶变换红外光谱仪分析 PVDF 膜中存在的官能团。测定过程将膜裁剪成一定大小固定在样品架上, 并通过衰减全反射(ATR)模式以 4 cm^{-1} 的分辨率累积扫描 32 次, 记录 525 ~ 4 000 cm^{-1} 范围内的光谱。

1.3.3 孔径分布测试

采用气-液置换法测试 PVDF 膜的孔径分布。将 PVDF 膜裁剪成方形膜片, 将其放入异丙醇(表面张力为 22.6 dyne/cm)中浸泡至完全润湿, 之后放入组件中, 氮气作为工作气体, 压力范围设置为 0 ~ 0.6 MPa, 经仪器测试并计算孔径分布。

1.3.4 接触角测试

用接触角仪测定去离子水(水滴大小为 3 μL) 在膜表面的接触角。

1.3.5 毛细流动时间测试

将膜裁剪为 1 cm 宽, 5 cm 长的膜条, 把膜条垂直浸入纯水 5 mm 位置将其固定, 并在膜条开始接触纯水时计时, 当纯水迁移到膜面 4 cm 位置时结束计时, 实验在室温(25 °C)常压下进行。记录时间为毛细流动时间。

1.3.6 蛋白吸附测试

用模型蛋白 BSA 评价其膜结合能力。BSA 标准溶液配制: 使用 PBS 缓冲液配制质量浓度为 0.5 mg/mL 的 BSA 溶液, 经过逐级稀释后, 得到质量浓度为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mg/mL 的系列标准溶液。将每个样品切成一定大小的膜条, 放入 BSA 溶液(0.5 mg/mL)中, 37 °C 下孵育 5 h, 使用 BCA 蛋白试剂染色后, 在 562 nm 处用酶标仪测其吸光度, 并用标准曲线计算出样品的蛋白吸附量。

2 结果与讨论

2.1 添加剂用量对膜性能的影响

相转化法制备膜的结构和性能受多种因素影

响,添加剂是决定膜结构的主要因素之一,通过促进孔的形成,改善孔的连通性和引入亲水性,在膜结构的形成中起至关重要的作用^[5]. PVDF 材料为强疏水性,而层析为胶体金试纸的前提条件,故加入质量分数为 4% 的 PVPK90 以进行亲水改性. 在此基础上使用 PEG600 作为添加剂进行 PVDF 膜的制备,考察 PEG600 用量对 PVDF 膜结构与性能的影响. 具体的实验原料配比与制膜工艺参数如表 1 所示.

由图 1 可知,当 PEG600 质量分数为 2% 时,膜

表面孔径最大,且开孔数量最多;PEG600 质量分数增加到 4% 时,膜表面孔径变小,开孔数量减少;当 PEG600 质量分数继续增加到 6% 时,膜表面孔径较 PEG600 质量分数为 4% 时增大. 由于铸膜液的组成不同,随着弱非溶剂 PEG600 的含量增大,其热力学稳定性降低,液膜越容易在蒸汽中固化. 因此,当 PEG600 含量较低时,相分离主要在纯水浸泡阶段,而当 PEG600 含量较高时,相分离主要是在蒸汽诱导阶段,导致了膜的孔径有所不同. 膜断面均呈现蜂窝状结构,具有较好的连通性.

表 1 不同 PEG600 用量及制膜参数

Table 1 Different PEG600 dosages and membrane production parameters

PVDF 质量分数/%	PVPK90 质量分数/%	PEG600 质量分数/%	DMAc 质量分数/%	蒸汽温度/℃	蒸汽诱导时间/min
16	4	2	78	60	10
16	4	4	76	60	10
16	4	6	74	60	10

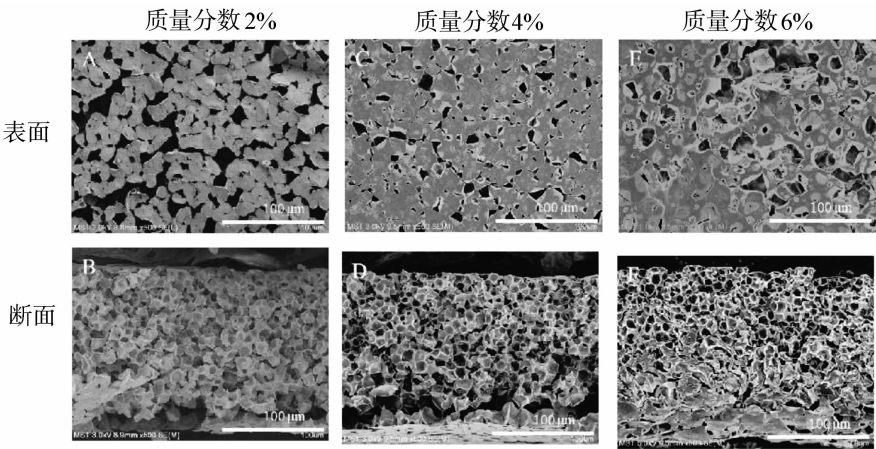


图 1 不同 PEG600 含量制备的 PVDF 膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of PVDF membranes prepared with different PEG600 contents

由图 2 可知,当 PEG600 质量分数为 2% 时,膜孔径集中在 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右;当 PEG600 质量分数为 4% 时,膜孔径减小到 $3.3\text{ }\mu\text{m}$;当 PEG600 质量分数继续增加到 6% 时,膜孔径主要分布在 $3.2\sim 3.6\text{ }\mu\text{m}$. 铸膜液体系中溶剂与非溶剂的扩散主要由体系的黏度以及界面的亲水性决定^[6]. PEG600 相对分子质量较小且亲水性较强,在低含量情况下,可以增加铸膜液与水的亲和性,提高非溶剂向内的扩散速率,促进相分离过程,形成较大的孔;虽然加入较多的 PEG600 可以增强膜界面的亲水性,有利于大孔的形成,但是 PEG600 作为聚合物的弱非溶剂,当 PEG600 含量增大时,铸膜液的黏度会越来越大,热力学稳定性变差,使得膜表面接触非溶剂更容易固

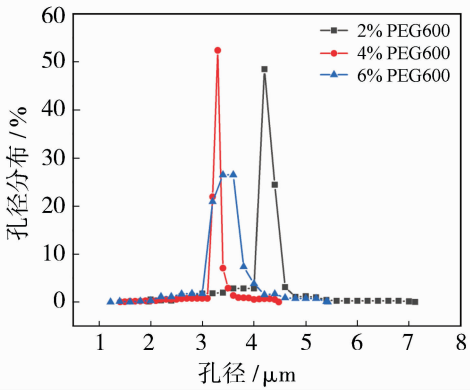


图 2 不同 PEG600 含量制备的 PVDF 膜的孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of PVDF membranes prepared with different PEG600 contents

化从而影响溶剂与非溶剂的扩散以及孔的生长,导致膜的孔径减小,故膜孔的大小受上述两个因素的影响.当 PEG600 质量分数为 4% 时,铸膜液黏度增大,使得膜孔径相对于 PEG600 质量分数为 2% 时变小,而当 PEG600 质量分数为 6% 时,膜的亲水性起主导作用,使孔径较 4%PEG600 略微增大.

由图 3(a)可知,随着 PEG600 质量分数从 2% 增加到 6%,接触角分别为 86.9°、84.1°、81.6°,PVDF 膜的接触角随着 PEG600 含量增加逐渐降低.当 PEG600 的质量分数为 2% 时,膜的蛋白吸附量最高约为 24.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;并且随着 PEG600 含量的增加,膜的蛋白吸附量出现减小的趋势.由图 3(b)可知,羟基的红外吸收峰通常位于 3 300~3 400 cm^{-1} .当 PEG600 含量增加时,羟基化合物产生缔合现象,出现 1 个宽而强的吸收峰,说明部分 PEG600 并未洗脱并留在了膜中.由于 PEG600 具有较强的亲水性,随着含量的增加,有部分 PEG600 的残留,膜的亲水性逐渐提高,导致蛋白质与膜的结

合能力下降,蛋白吸附量降低.

2.2 蒸汽诱导时间对膜性能的影响

铸膜液组成为聚合物 PVDF 质量分数为 16%,添加剂 PVPK90 和 PEG600 质量分数分别为 4%、2%,溶剂 DMAc 质量分数为 78%.确定蒸汽诱导温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,湿度为 90%,蒸汽诱导时间分别为 5、10、20 和 30 min.

由图 4 可知,在不同蒸汽诱导时间下制备的 PVDF 膜表面均可以看到大孔存在,并且随着蒸汽诱导时间的增长,膜表面的孔径逐渐增大.这是由于 VIPS 过程会诱导大孔的产生,当蒸汽诱导时间为 5 min 时,液膜相转化并未完全,将膜浸入纯水后,过快的溶剂-非溶剂扩散速率会加快液膜的固化,因此膜表面大孔的发展受到阻碍;当蒸汽诱导时间继续增加时,VIPS 过程占据主导地位,膜孔有了更多的时间发展从而形成更大的孔径.从断面结构可以看出,不同蒸汽诱导时间制备的 PVDF 膜断面均呈现出蜂窝状结构.

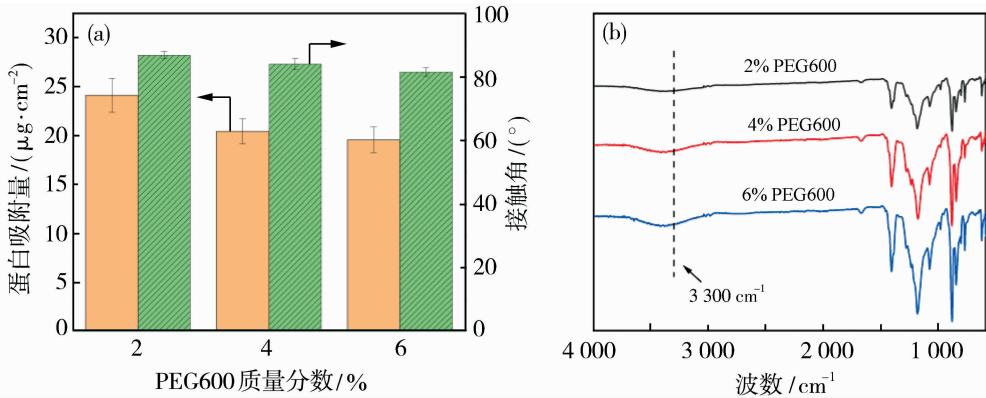


图 3 不同 PEG600 含量制备的 PVDF 膜的蛋白吸附量和接触角(a)以及红外谱图(b)

Fig. 3 Protein adsorption capacity and contact angle (a) and FTIR spectra (b) of PVDF membranes prepared with different PEG600 contents

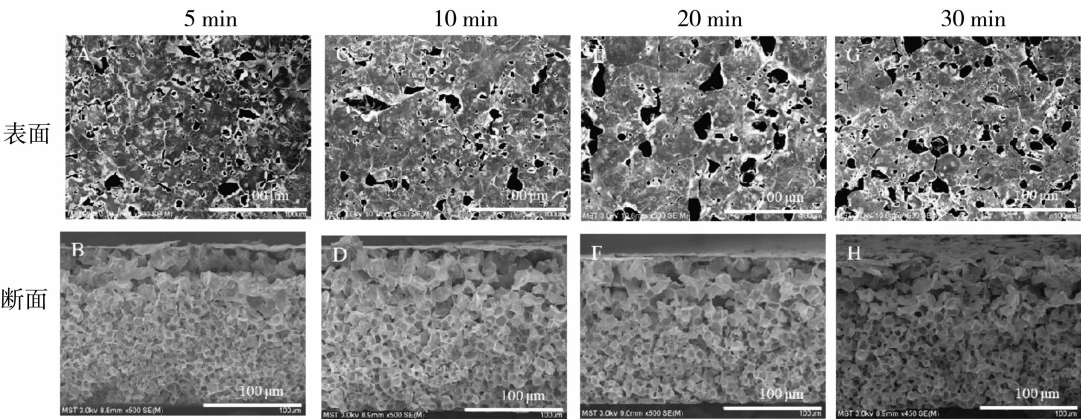


图 4 不同蒸汽诱导时间制备的 PVDF 膜的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of PVDF membranes prepared with different steam induction times

由图 5 可知,蒸汽诱导时间为 5 min 时制备的 PVDF 膜孔径最小,分布在 3.5~4.2 μm 之间;当蒸汽诱导时间增加到 20 min 时,膜孔径最大,孔径分布在 4.5 μm 左右;蒸汽诱导时间继续增加到 30 min,膜的孔径反而减小.在蒸汽诱导相转化过程中,会出现两种相互竞争的传质现象:(1) 由于水与 DMAc 的吸湿性与互溶性,水会流入液膜;(2) DMAc 与水会挥发离开液膜^[7].当蒸汽诱导的时间较短时,蒸汽中的水含量较多,水汽从高化学势向低化学势转移,且 DMAc 为高沸点溶剂,所以液膜吸水为主要传质过程.随着诱导时间的增加,水进入铸膜液有利于聚合物贫相的发展,使得膜表面的孔径增大且孔的数量增多;但是当时间超过某一临界值时,铸膜液表面形成一层肉眼可见的水膜,这时溶剂和水从铸膜液中蒸发而不是吸水,溶剂与水的挥发起主导作用,导致界面处铸膜液中的聚合物浓度增大,这有利于聚合物聚集形成致密表面,故膜的孔径呈现减小的趋势^[8-9].

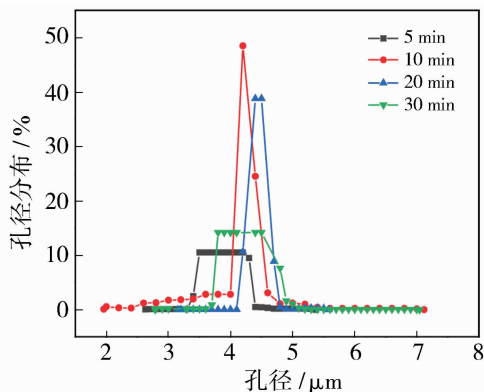


图 5 不同蒸汽诱导时间制备的 PVDF 膜的孔径分布

Fig. 5 Pore size distribution of PVDF membranes prepared with different steam induction times

由图 6 可知,在蒸汽诱导时间分别为 5、10、20 和 30 min 时制备的 PVDF 膜接触角并无明显差别;膜的蛋白吸附量在 25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 左右,蒸汽诱导时间对其影响不大.这是由于膜接触角的大小主要由膜本身材料性质以及表面粗糙度决定,而不同蒸汽诱导时间制备的膜材料本身并无不同;此外,由电镜图可知,膜表面较为光滑,粗糙度差别不大,故接触角无明显差异.对于相同材料的大孔膜来说,断面结构相似,膜的蛋白吸附量受到孔径大小的影响,膜的孔径越大,膜表面的可接触面积越小,故蛋白吸附量变小;同理,膜的孔径越小,相应的蛋白吸附量变大.由图 5 可知,膜的孔径虽然有所差别,但主要分布在

3.5~4.5 μm 之间,分布区间较窄,故蛋白吸附量无明显区别.

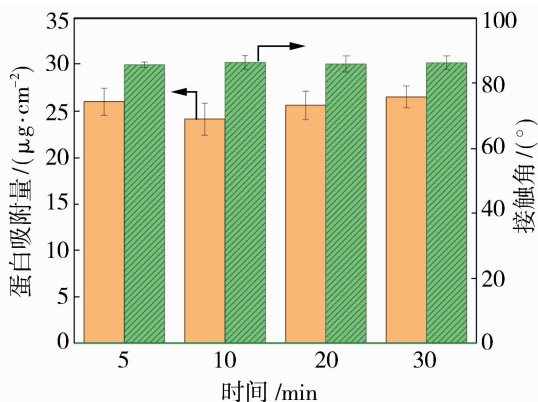


图 6 不同蒸汽诱导时间制备的 PVDF 膜的蛋白吸附量和接触角

Fig. 6 Protein adsorption capacity and contact angle of PVDF membrane prepared with different steam induction time

2.3 蒸汽诱导温度对膜性能的影响

蒸汽温度会影响膜的结构与性能,蒸汽温度不同,空气中的水汽含量不同,膜相分离过程的传质速率也会变化.铸膜液组成不变,湿度为 90%,分别在 40、50、60 和 70 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸汽诱导 20 min 制备 PVDF 膜,考察蒸汽温度对 PVDF 膜结构和性能的影响.

由图 7 可知,膜表面均具有较大的孔径,且随着蒸汽温度的升高,膜表面开孔数量减少.从膜的断面结构可以看出,均呈现蜂窝状结构.这是由于在较低的温度下,水汽含量少,传质速率较慢,相分离过程较为缓慢,故有足够的时间促进膜表面孔结构的产生,从而导致膜表面形成较多的孔;较高的温度下水汽含量多,传质过程接近于 NIPS,相分离发生在早期从而导致膜表面更加致密^[10].

由图 8 可知,蒸汽温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时制备的膜孔径最大,主要分布在 9.5~10.5 μm 之间;当蒸汽温度提高到 70 $^{\circ}\text{C}$ 时制备的膜孔径最小,主要分布在 4.0 μm 以下.随着蒸汽诱导温度的升高,膜孔径逐渐减小,这与电镜观测结果一致.

由图 9 可知,不同温度下制备的膜,接触角并无明显变化.此外,随着蒸汽温度的升高, PVDF 膜的蛋白吸附量逐渐升高;当温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,膜的蛋白吸附量最高为 32.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.如图 7 所示,膜表面粗糙度变化并不大,故接触角无明显变化.随着蒸汽温度升高, PVDF 膜的孔径逐渐减小,膜的实际可用表面积逐渐增加,因此膜对蛋白质的吸附能力增

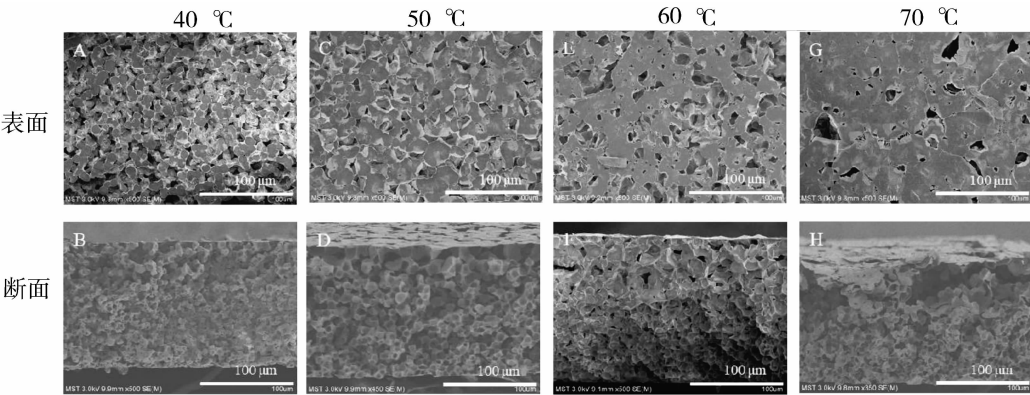


图 7 不同蒸汽诱导温度制备的 PVDF 膜的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of PVDF membranes prepared at different steam induced temperatures

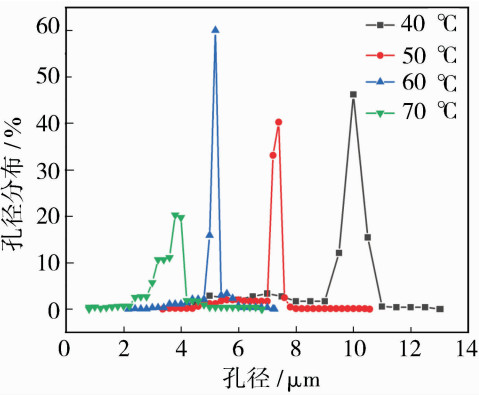


图 8 不同蒸汽诱导温度制备的 PVDF 膜的孔径分布

Fig. 8 Pore size distribution of PVDF membranes prepared at different steam induced temperatures

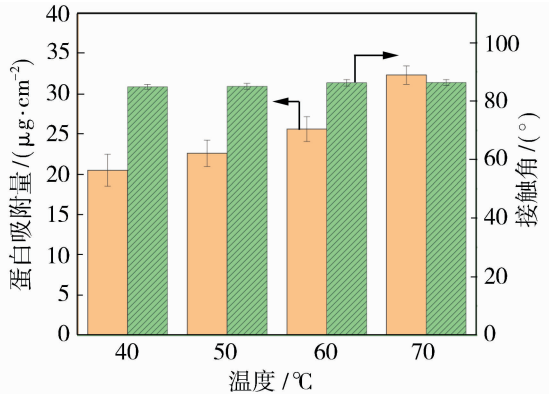


图 9 不同蒸汽诱导温度制备的 PVDF 膜的蛋白吸附量和接触角

Fig. 9 Protein adsorption capacity and contact angle of PVDF membranes prepared at different steam induced temperatures

强^[11],这与 2.2 中结果阐述相同。

2.4 PVDF 膜改性以及试纸条的制备

商品硝酸纤维素膜的性能参数为平均孔径为 8

μm,毛细流动时间为 140 s,蛋白吸附量为 110 μg/cm²。

由上述研究,确定以 PEG600 质量分数为 2%,湿度为 90%,蒸汽诱导温度为 50 °C,蒸汽诱导时间为 20 min 作为制膜条件. 分别使用阴离子型表面活性剂:甲基椰油酰基牛磺酸钠(CMT)、聚氧乙烯十二烷基醚硫酸钠(AES),非离子型表面活性剂:吐温 20(Tween-20)、吐温 60(Tween-60)、以及两性离子表面活性剂:表面活性剂 S9 (Tetronic1307)对 PVDF 膜进行改性,然后将结合垫、样品垫、PVDF 膜、吸水纸依次粘贴在 PVC 底板上装配成免疫层析试纸条。

由图 10 可知,使用 Tween-60 改性的 PVDF 膜接触角变化最小,在 3 s 左右膜的接触角仅降低至 66°;使用 CMT 和 Tween-20 改性的 PVDF 膜接触角变化相似,在 3 s 接触角分别降低至 18°和 0°;使用 S9 和 AES 改性的 PVDF 膜接触角随时间变化最大,分别在 0.71 s 和 1.05 s 降低至 0°。

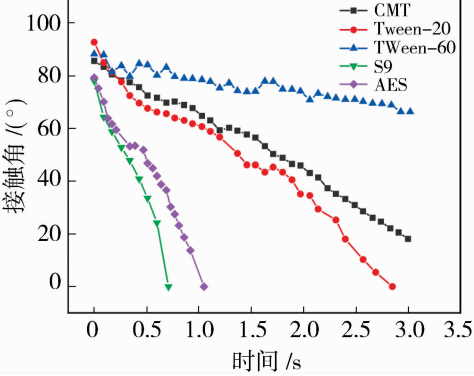


图 10 不同表面活性剂改性 PVDF 膜的接触角

Fig. 10 Contact angle of PVDF membrane modified by different surfactants

由图 11 可知,使用表面活性剂 S9 和 AES 改性后 PVDF 膜的毛细流动时间较短,纯水分别在 90 s 和 121 s 左右就可以层析到膜面 4 cm 处,而使用 Tween-60 改性的 PVDF 膜毛细流动时间最慢为 263 s,这与接触角随时间变化的结果一致。

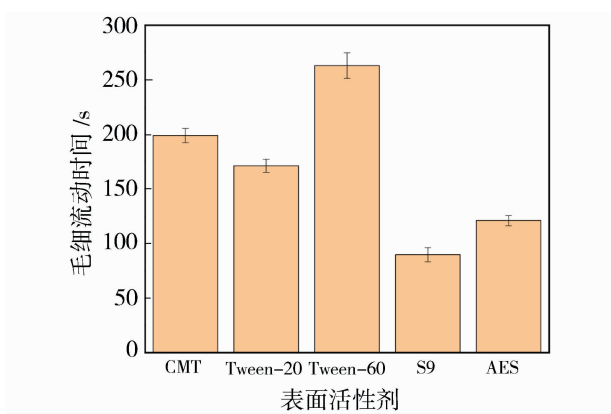


图 11 不同表面活性剂改性 PVDF 膜的毛细流动时间

Fig. 11 Capillary flow time of PVDF membrane modified by different surfactants

由图 12 可知,使用表面活性剂改性后,膜的蛋白吸附量均有所提高,使用 CMT 改性的膜蛋白吸附量最高为 75.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. 非离子型表面活性剂(Tween-20、Tween-60)与蛋白之间通过非共价作用力相结合,如疏水作用和氢键. 离子型表面活性剂在溶液中电离产生带电基团,与蛋白质带相反电荷的残基通过静电作用相互结合,阴离子表面活性剂(CMT、AES)与 BSA 带正电的残基如赖氨酸和精氨酸相结合,通过静电结合之后,表面活性剂的疏水端再与 BSA 附近的疏水位点结合^[12]. 通过对比可知,阴离子表面活性剂能够通过静电引力和疏水作用与 BSA 发生双重结合,而非离子表面活性剂则主要依赖疏水作用和较弱的分子间相互作用力,故阴离子型表面活性剂与 BSA 的结合能力更强,蛋白吸附量相较非离子型表面活性剂偏高. 此外,对于两性离子表面活性剂 Tetronic1307 来说,由于其本身较强的亲水性,使膜的蛋白吸附量并未有较大提升。

由图 13 可知,使用 CMT 和 Tween-20 改性的 PVDF 膜制备的试纸条显色;而使用其他 3 种表面活性剂改性膜制备的试纸条并不显色,这主要是由两个方面的原因造成的. 一方面,虽然使用表面活性剂改性增强了膜的蛋白吸附量,但是其吸附量并未达到胶体金试纸的显色要求;另一方面,即使蛋白吸附量达到显色要求,但表面活性剂会与胶体金试纸条中的蛋白质发生相互作用,改变其构象或活性,从

而影响显色效果. 因此, Tween-60、S9 和 AES 3 种表面活性剂与实验中使用的抗体系统并不兼容,故不适用于本体系中 PVDF 膜材料的改性。

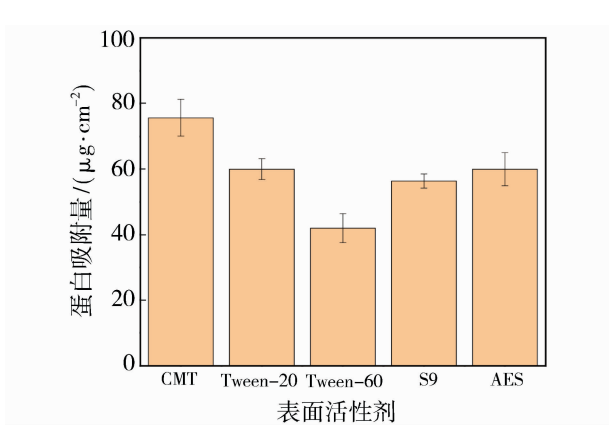


图 12 不同表面活性剂改性 PVDF 膜的蛋白吸附量

Fig. 12 Protein adsorption capacity of PVDF membrane modified by different surfactants

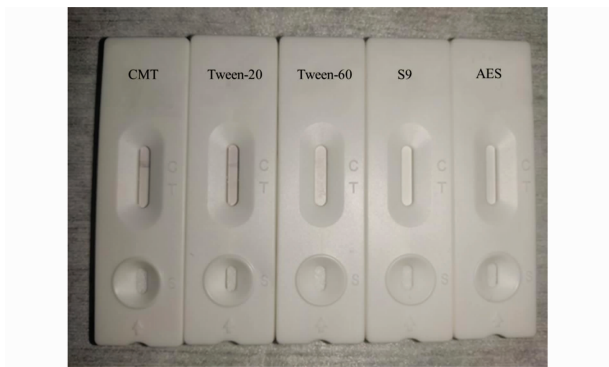


图 13 不同表面活性剂改性 PVDF 膜制备的试纸条

Fig. 13 Strip prepared by PVDF membrane modified by different surfactants

3 结论

利用 PVDF 为基膜材料,通过改变添加剂以及制膜的工艺参数来调节膜结构,采用不同表面活性剂对 PVDF 膜改性,并将其制备成试纸条,实验结果表明:

- 1) 亲水性致孔添加剂的加入使膜表面接触角略有降低;当添加剂 PEG600 质量分数为 2% 时,接触角为 86.9°,孔径最大为 4.2 μm ,蛋白吸附量为 24.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.
- 2) 采用不同蒸汽诱导时间以及蒸汽温度制备 PVDF 膜,膜表面的接触角并无明显变化,蛋白吸附量与膜孔径大小相关,当时间为 20 min,温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 时膜的孔径为 7.4 μm ,接近商品膜孔径要求,

蛋白吸附量为 $22.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

3) 使用不同表面活性剂对 PVDF 膜改性后,膜展现出层析能力且蛋白吸附量有所提高,当改性剂为 CMT 时,毛细流动时间为 199 s,蛋白吸附量最高为 $75.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$,且试纸条显色较明显。

参考文献:

- [1] Vashist S K, Lippa P B, Yeo L Y, *et al.* Emerging technologies for next-generation point-of-care testing [J]. Trends Biotechnol, 2015, 33(11):692—705.
- [2] Tang R H, Li M, Liu L N, *et al.* Chitosan-modified nitrocellulose membrane for paper-based point-of-care testing[J]. Cellulose, 2020, 27(7):3835—3846.
- [3] 耿玉秀,王 龙,郑洪领,等. 聚偏氟乙烯膜在水处理中的应用研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(1):6—9.
- [4] 张 奇,李海燕,白 钢,等. 松材线虫纤维素酶的免疫学分析[J]. 林业科学, 2007, 43(2):64—67.
- [5] 张平允,徐 超,钱 灏,等. 聚乙二醇/混合添加剂对聚偏氟乙烯(PVDF)膜结构和性能的影响[J]. 净水技术, 2022, 41(10):130—138.
- [6] 杨晓天,许振良,魏永明. 添加剂 PVP、PEG 对 PVDF/PVP(PEG)/DMAc 铸膜液扩散性质的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(2):221—226.

- [7] Abdulla A F, Roil B M, Ali A H. Improving liquid entry pressure of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by exploiting the role of fabrication parameters in vapor-induced phase separation VIPS and non-solvent-induced phase separation (NIPS) processes[J]. Appl Sci, 2017, 7(2):181—196.
- [8] 王志英,胡 冰,张佩影,等. 水蒸汽诱导时间对疏水性 PVDF 膜结构与性能的影响[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3):124—126.
- [9] 冯凯敏,王丽华,韩旭彤. 水蒸汽诱导相分离法制备聚苯并咪唑多孔膜[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(1):51—60.
- [10] Ismail N, Venault A, Mikkola J P, *et al.* Investigating the potential of membranes formed by the vapor induced phase separation process[J]. J Membr Sci, 2020, 597:117601.
- [11] Chiu R Y, Jue E, Yip A T, *et al.* Simultaneous concentration and detection of biomarkers on paper[J]. Lab Chip, 2014, 14(16):3021—3028.
- [12] Moriyama Y, Kawasaka Y, Takeda K. Protective effect of small amounts of sodium dodecyl sulfate on the helical structure of bovine serum albumin in thermal denaturation[J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 257(1):41—46.

Preparation of PVDF chromatographic membrane and its application to colloidal gold test paper

BIAN Qingdong^{1,2}, LI Yonghui^{1,2}, WANG Zhaohui^{1,2}, ZHOU Yue^{1,2},
WANG Xiaozu^{1,2}, CUI Zhaoliang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 2. National Engineering Research Center for Special Separation Membrane, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: Nitrocellulose (NC) membrane is commonly used in immunochromatography, but it is monopolised by foreign countries and is flammable and unstable. Polyvinylidene fluoride (PVDF) has the advantages of good chemical stability and strong protein adsorption. PVDF as the membrane material, dimethylacetamide (DMAc) as the solvent, polyvinylpyrrolidone (PVPK90) and polyethylene glycol (PEG600) as additives, the membranes were prepared by the vapour-induced phase separation method. The influences of additive PEG600 content, vapour induction time and vapour temperature on membranes structure, pore size, contact angle, and protein adsorption were investigated; PVDF membranes were modified using different types of surfactants, and the membranes were tested by dynamic contact angle, capillary flow time, and protein adsorption which were then prepared as test strips. The results showed

(下转第 91 页)

king membranes with high water permeation for solute-tailored selectivity[J]. Appl Surf Sci, 2023, 625: 157194.

[24] Hu R, He Y, Huang M, *et al.* Strong adhesion of graphene oxide coating on polymer separation membranes[J]. *Langmuir*, 2018, 34(36): 10569–10579.

[25] Yang L, Wang Z, Zhang J. Highly permeable zeolite

imidazolate framework composite membranes fabricated via a chelation-assisted interfacial reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(29): 15342–15355.

[26] Huang C, Zhang H, Zheng K, *et al.* Two-dimensional hydrophilic ZIF-L as a highly selective adsorbent for rapid phosphate removal from wastewater[J]. *Sci Total Environ.* 2021, 785: 147382.

Dye desalinating mebranes containing in situ grown ZIF-L particles from cross linked coating networks of catechol and polyethyleneimine

CAI Dajian¹, ZHENG Chenchen¹, LI Shiyang¹,
TU Longdou¹, XUE Lixin^{1,2}

(1. Membrane Separation and Water Science and Technology Center, School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. School of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: Membrane separation, with its high efficiency and energy-saving advantages, holds significant potential in treating wastewater and recovering resources. In this work, thin film composite (TFC) membranes were constructed by in situ grown of zinc imidazole framework microcrystalline leaves (ZIF-L) in the cross linked coating networks of polyethyleneimine (PEI) and catechol (CA) on polysulfone (PSf) ultrafiltration membranes. The effects of preparation conditions on the TFC membrane surface structures and their dye/salt separation properties were systematically investigated. The closely packed ZIF-L particles in the cross linked polymeric networks inserted selective water channels and increased surface area, and greatly enhanced the water permeability of the TFC membranes. The water permeability coefficient of the CA/PEI (ZIF-L) composite membranes obtained after optimizations reached 1 100.0 L/(m² · h · MPa), which was 10.4 times higher than that of the control CA/PEI composite membrane, with the high retention rates for Congo red (CR), Methyl blue (MB), and Direct Black 38 (DB-38) as 99.12%, 98.92%, and 99.35%, respectively, and the low retention rate of Na₂SO₄ as 1.35%, showing good separation performance as well as stability in treating dye/salt mixed solution.

Key words: ZIF-L; in-situ growth; dye/salt separation; composite membrane

(上接第 77 页)

that when the membranes was made under the conditions of 2% PEG600, steam induction time of 20 min and steam temperature of 50 °C, the pore size of the membranes was about 7.4 μm , the contact angle was 85.1°, and the protein adsorption amount was 22.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, the capillary flow time of the PVDF membranes modified with sodium methylcocoyl taurate (CMT) was 199 s, and the protein adsorption amount reached 75.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, and the test strips had the ability to develop colour.

Key words: PVDF; vapour-induced phase separation method; surface coating modification; lateral flow immunochromatography