

SA 改性 CS/PVDF 共混膜的制备及其 抗污染性能研究

李芊芊¹, 房平^{1*}, 温璐², 胡张凡¹, 杨森¹, 李喜龙¹, 周玉祥¹

(1. 西安工程大学 城市规划与市政工程学院, 西安 710048; 2. 中原油田分公司技术监测总站, 西安 710048)

摘要: 聚偏氟乙烯(PVDF)由于其良好的化学性能被认为是废水处理的合适膜材料,但 PVDF 膜自身的疏水性,使膜的抗污染性能变差进而影响废水处理效果。将 PVDF 粉末、无水氯化锂(LiCl)、壳聚糖(CS)以及溶剂 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)以一定的比例共混,制备出 CS/PVDF 多孔膜,再将海藻酸钠(SA)附着在共混膜上,得到 SA-CS/PVDF 超滤膜,并考察了其抗污染性能。结果表明,涂覆质量分数 0.5% SA 的 CS/PVDF 膜性能最优,相较于只添加质量分数 5% LiCl 的 PVDF 膜,水通量提高了 845.2 L/(m²·h)、牛血清蛋白(BSA)截留率提高了 23.6 个百分点、接触角下降了 36.2%;不可逆污染率达到 13.2%,比纯膜降低了 31.9 个百分点,可逆污染率为 38.4%,比纯膜提升了 9.5 个百分点。说明改性 CS/PVDF 共混膜的亲水性提升,抗污染性能增强。

关键词: 聚偏氟乙烯; 改性膜; 壳聚糖; 海藻酸钠; 抗污染性

中图分类号: TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0099-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.010

聚偏氟乙烯(PVDF)因其优异的化学稳定性被广泛用作膜分离材料^[1-2]。但其固有的疏水特性易引发膜污染,具体表现为污染物在膜表面或孔道内的不可逆吸附导致水通量显著衰减^[3]。近年来,膜表面改性成为提升 PVDF 膜亲水性与抗污染性能的有效途径。Zhao 等^[4]通过聚丙烯酸(PAA)与聚氮丙啶交联剂(Sac-100)的协同作用,构建了具有荷负电的亲水涂层,使改性膜接触角由未改性时的 96.2°降至 39°,显著提升了油-水分离过程中膜的抗污染性能。Li 等^[5]创新性地运用响应面法(RSM)优化多巴胺(DA)自聚合条件,成功制备 DA/PVDF 复合膜,其接触角由原膜的 69°降低至 33.9°。王茜

慧等^[6]采用一步沉积法将双醛羧甲基纤维素(DCMC)与聚乙烯亚胺(PEI)共沉积于 PVDF 膜表面,获得的 DCMC/PEI 改性膜对牛血清蛋白(BSA)截留率达 93%,通量恢复率(FRR)提升至 96.8%,展现出优异的“高截留-易清洗”双功能特性。武成远等^[7]则通过“表面沉积-接枝”多级改性策略,在 PVDF 膜表面构建了具有刚柔协同效应的抗污染界面层:三聚氰胺(MEL)刚性分子链形成致密底层(表面粗糙度降低 23.6%),而葡萄糖(GLU)柔性链通过醛基/羟基的动态水合作用形成外层防护,使不可逆 BSA 污染阻力占比降至 2.5%,并揭示了分子链构象对污染物黏附动力学的调控机制。壳聚

收稿日期: 2025-02-22; 修改稿收到日期: 2025-04-02

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2024SF-YBXM-573); 西安市科技计划项目(23GXFW0023)

第一作者简介: 李芊芊(2000-),女,陕西咸阳人,硕士研究生,主要从事水处理膜材料与技术方面研究。* 通讯作者, E-mail: 469493@qq.com

引用本文: 李芊芊,房平,温璐,等. SA 改性 CS/PVDF 共混膜的制备及其抗污染性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 99-106.

Citation: Li Q Q, Fang P, Wen L, et al. Preparation and anti-fouling performance study of SA-modified CS/PVDF blended membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 99-106.

糖(CS)因其表面具有大量的亲水基团,被广泛用于膜改性。添加壳聚糖不仅使膜的亲水性增强,也有良好的抗污染性能^[8-9]。海藻酸钠(SA)是一种天然多糖化合物,其特点是来源广泛、可生物降解、可再生、成本低等^[10]。本研究提出基于天然多糖的复合改性方法,将廉价的CS与PVDF共混,制备共混膜,之后,依次浸泡在CaCl₂溶液和SA中,使其在膜面交联,制得SA改性的PVDF多孔膜(SA-CS/PVDF)。利用SA和CS分子结构中的羧基、羟基、氨基等基团与水分子的相互作用,SA中的大量酯基在酸性条件下转化成羧基,电离度下降,降低了SA的亲水性,缩短了其分子链;而当pH值增加时,羧基基团解离,分子链得以伸展^[11],增强了海藻酸钠的亲水性,以及CS中的氨基在酸性溶液中质子化(-NH₃⁺)赋予膜表面正电荷,排斥带正电的污染物;通过电荷中和降低带负电污染物的稳定性,赋予改性膜出色的抗污染性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(FR904),购自上海三爱富新材料公司;无水氯化锂(LiCl),分析纯,购自天津化学有限公司;三羟基氨基甲烷(Tris)、无水氯化钙(CaCl₂),分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司;海藻酸钠(SA),分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;牛血清蛋白(BSA),购自北京奥博星生物有限责任公司;壳聚糖(CS),分析纯,购自上海士峰生物科技有限公司;无纺布,长2 m,宽0.2 m,厚0.5 mm,80 g/m²;纯水,实验室自制。

1.2 实验仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)(巩义市予华仪器有限公司),机械搅拌器(JJ-1B)(金坛区西域新瑜仪器厂),电子天平(FA-2004)(梅特勒-托利多仪器有限公司),紫外分光光度计(UV757CRT)(上海精密科学仪器有限公司),高压平板膜小试机(FM0021-HP)(厦门福美科技有限公司),功率数控超声波清洗器,接触角测量仪(DSA-100)(德国克吕士公司),发射扫描电镜(Spotlight400)(日本日立公司)。

1.3 共混膜的制备

本研究采用浸没沉淀相转化法,基于溶剂与非

溶剂的动态交换诱导相分离过程^[12]。

基膜M0的制备方法:将预干燥的质量分数5%LiCl溶解于质量分数80%DMAc中,加入质量分数15%PVDF,在60℃磁力搅拌1 h使体系均质化。再将混合液升温至80℃持续搅拌12 h,随后于60℃静置脱泡12 h。用200 μm刮刀在铺有无纺织物的玻璃上和未铺有无纺织物的玻璃上分别刮膜,经30 s溶剂蒸发后浸入25℃去离子水凝固浴完成相分离,最后经一周水洗(每日两次换水)以去除残余溶剂。

A组膜的制备方法:在LiCl/DMAc体系中分别引入0.1%~0.6%梯度质量分数的CS,含5%LiCl的DMAc溶剂可实现CS的均匀分散^[13-17],再加入15%的PVDF,后续制膜步骤与M0膜制备方法一样,得到6张壳聚糖改性的膜。将用CS改性的PVDF膜命名为A组膜,添加质量分数为0.1%~0.6%CS的改性膜分别命名为A1~A6。

C组膜的制备方法:将A组膜浸泡在质量分数4%CaCl₂溶液中6 h,使膜充分吸收CaCl₂溶液,由于SA中的Na⁺可以被Ca²⁺取代^[18],从而在羧基和钙离子之间形成配位键。当Ca²⁺过量时,会形成多聚体结合成簇,形成完全交联的海藻酸钙,形成非常紧密的超分子键,这种结构的锚定性非常好。大量文献都使用了质量分数为4%CaCl₂的溶液作为交联剂^[19-20],这样可以最大限度地将游离羧酸残基固定在交联的三维网络结构中。用去离子水冲洗表面多余的CaCl₂溶液,再将其浸泡在质量分数分别为0.25%~1.25%的SA溶液中15 s,取出后在玻璃板上静置,在空气中反应1 h,冲洗表面的SA,将膜浸泡在去离子水中一周,得到5张膜,期间早晚换水,待用。将SA/CS共混改性后的PVDF膜命名为C组膜,浸泡质量分数分别为0.25%~1.25%SA溶液的改性膜分别命名为C1~C5。

1.4 膜的表征

1.4.1 膜的性能实验

膜的纯水通量是评估膜性能的重要指标。本实验采用三联高压平板膜小试机(FM0021-HP)测量膜的纯水通量。首先在料液桶中添加足够的纯水,然后将膜切割成长约12 cm、宽约7 cm的长方形,并在0.2 MPa下预压30 min。设置进水压力为0.4 MPa,出水稳定后,使用量筒收集50 mL的透过液,重复3次,并分别记录收集透过液的时间和水温。对于相同配方的膜,测量3次,并求取平均值得到最

终的纯水通量,计算公式为式(1)。

$$J_w = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中: J_w 是纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V 是透过液体积, L ; A 是膜有效面积, m^2 ; t 是渗透时间, h 。

BSA 截留率测试:将 1 g/L 的 BSA 溶液倒入料液桶中,事先润洗小试机,在进液压力 0.4 MPa 下,待出水稳定后,收集一定体积的透过液,并记录其时间、温度等。每个配比的膜测量 3 张,取 3 次测量的平均值作为最终的 BSA 通量 J_p ,在 280 nm 的波长下测量透过液的吸光度,重复 3 次,取平均值,以吸光度为纵坐标,BSA 浓度为横坐标,绘制 BSA 溶液的标准曲线并调整标准曲线方程为 $y = 0.4705x - 0.0036$ ($R^2 = 0.9997$)。按照 BSA 标准曲线拟合公式求取浓度,截留率 R 的计算公式为式(2)。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_i}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 是 BSA 的截留率,%; C_p 是 BSA 透过液质量浓度, g/L ; C_i 是 BSA 的初始质量浓度, g/L 。

通量恢复率(FRR)是指过滤 BSA 溶液后的膜经过简单物理清洗,再次测试纯水通量(J_0),与膜初始的纯水通量 J_w 的比值。FRR 越高,表示膜的防污染性能越好。FRR(%)的计算公式为式(3)。

$$FRR = \frac{J_0}{J_w} \times 100\% \quad (3)$$

通量衰减率(R_t)是指膜被污染的程度,也被称为总污染率,代表膜抗污染能力的好坏。 R_t 值越高,膜污染越严重,抗污染性能越差。计算公式为式(4)。

$$R_t = \frac{J_w - J_b}{J_w} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R_t 是通量衰减率,%; J_w 是膜起始纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; J_b 是 BSA 通量, $L/(m^2 \cdot h)$ 。

可逆污染率(R_r)是指膜污染后通过物理或化学清洗可以恢复部分的通量。可逆污染率越高,说明膜具有更好的恢复性和较强的抗污染性能。 R_r 的计算公式为式(5)。

不可逆污染率(R_{ir})是指膜受到污染后通过物理或化学清洗无法恢复的通量占比。不可逆污染率越高,说明膜的可恢复性越差,且防污能力较差。其计算公式为式(6)。

$$R_r = \frac{J_0 - J_b}{J_w} \times 100\% \quad (5)$$

$$R_{ir} = \frac{J_w - J_0}{J_w} \times 100\% \quad (6)$$

式中: R_r 是膜的可逆污染率,%; J_0 是膜清洗后的通量, $L/(m^2 \cdot h)$; J_b 是膜过滤 BSA 通量, $L/(m^2 \cdot h)$; R_{ir} 是膜的不可逆污染率,%; J_w 是膜起始纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$ 。

1.4.2 膜的孔隙率测定

膜的孔隙率(ϵ)是表征膜结构特性的重要指标之一。本实验使用称重法来确定膜的孔隙率。将在玻璃板上刮的膜样品统一裁剪成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大小,将膜表面的水分用纸擦干称重,记为湿重,然后将其自然晾干后称重,记为干重。同种配比的膜测量 3 张,其平均值为最终孔隙率。利用式(7)计算膜的孔隙率。

$$\epsilon = \frac{\frac{m_w - m_d}{\rho_w} - \frac{m_d}{\rho_p}}{\frac{m_w - m_d}{\rho_w} + \frac{m_d}{\rho_p}} \times 100\% \quad (7)$$

式中: ϵ 是膜孔隙率,%; m_w 是膜湿重, g ; m_d 是膜干重, g ; ρ_w 是水密度,为 0.998 g/cm^3 ; ρ_p 是 PVDF 的密度,约为 1.765 g/cm^3 (FR904PVDF 包装显示)。

1.4.3 膜的平均孔径测定

膜的平均孔径(r_m)也是反映膜结构特征的一个重要参数。实验采用过滤测试法计算平均孔径,在过滤测试中,假设膜孔为均匀的圆柱形直孔,当液体在压力差作用下通过膜孔时,其流动符合泊肃叶定律,利用式(8)进行计算。

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon) \times 8\eta l Q}{\epsilon \times A \times \Delta p}} \times 100\% \quad (8)$$

式中: r_m 是膜平均孔径, nm ; ϵ 是膜孔隙率,%; A 是膜有效过滤面积, m^2 ; Δp 是操作压力, MPa ; η 是常温下水黏度, $8.9 \times 10^{-4}\text{ Pa} \cdot s$; l 是膜厚度, m ; Q 是单位时间通量, m^3/s 。

1.4.4 接触角测试

使用型号为 DSA-100 的接触角测量仪测试膜的水接触角,一般接触角越小代表膜的亲水性越好。将待测膜样品裁剪至一定大小,自然晾干后平整固定在接触角测量仪上,每次滴加 $10\text{ }\mu\text{L}$ 水,记录 60 s 内纯水接触角动态变化。在每张膜的不同位置测量 5 次,取 5 次结果的平均值作为这张膜的接触角。同一配比的膜测量 3 张,取 3 张膜的平均值为该配比膜的接触角。

1.4.5 场发射扫描电镜测试

将在玻璃板上刮的膜样品切割成统一尺寸,进行干燥。将干燥后的膜经过液氮脆断,使用导

电胶将样品黏附在样品盘的表面和四周,对其进行喷金,然后使用场发射扫描电子显微镜(SEM,Spotligh400)观察膜的表面和截面微观结构。

2 结果与讨论

2.1 膜的形貌、孔结构、孔隙率和平均孔径的变化

PVDF 膜微观结构的扫描电镜图如图 1 所示。

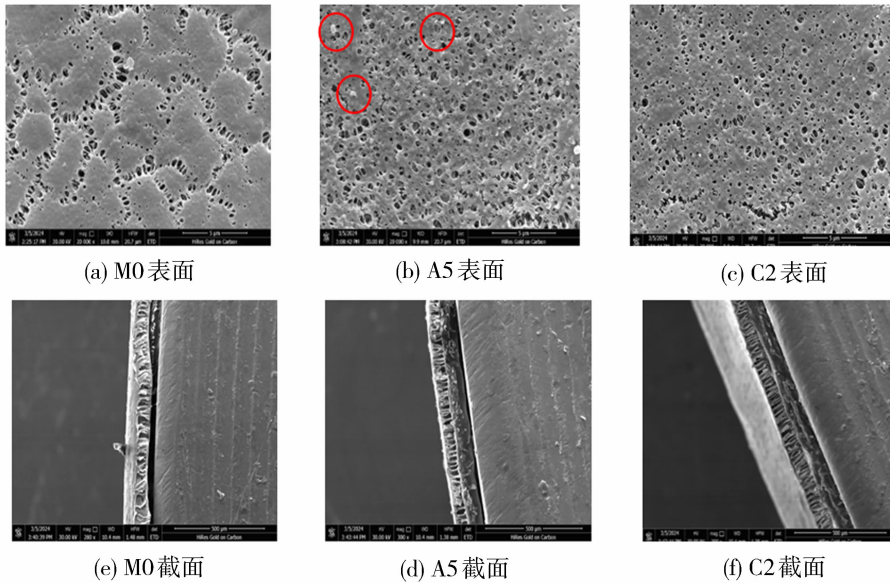


图 1 基膜及改性 PVDF 膜的扫描电镜图片

Fig. 1 SEM images of several PVDF membranes

从图 1 可以看出,纯膜的表面较为光滑。CS 可以均匀分散在含有 5%LiCl 的 DMAc 中,这是因为 Li⁺ 作为强极性阳离子可破坏 CS 分子内或分子间氢键网络,同时通过 LiCl-DMAc 络合物的形成降低体系黏度(从 145 mPa·s 降至 82 mPa·s)。而 DMAc 作为极性非质子溶剂,为体系提供高极性环境,CS 分子中的大量羟基和氨基基团能够与 PVDF 链段及溶剂形成氢键作用,延缓溶剂与非溶剂的交换速率,作为有机大分子 CS 的结构和高比表面积促进了 PVDF 分子链的局部有序排列,在 PVDF 结

晶过程中充当核位点,加速成核过程,诱导 β 晶型生成,影响宏观相分离行为,最终表现为形成更均匀的孔隙结构同时提升膜表面的亲水性。C 组膜经过 SA 改性后,SA 中的羧基与 PVDF 的氟化基团通过偶极-偶极相互作用增强界面结合力,构建了致密的聚电解质复合层。从图 1 中可以看出,C2 膜孔径明显变小。

膜的孔隙率及平均孔径如表 2 所示,纯膜 M0 的孔隙率和平均孔径最小,分别为 61.6% 和 28.2 nm。

表 1 基膜和改性膜的孔隙率和平均孔径

Table 1 The porosity and average pore size of the membrane

膜名称	孔隙率/%	平均孔径/nm	膜名称	孔隙率/%	平均孔径/nm
M0	61.6	28.2	A6	68.8	30.9
A1	72.3	28.3	C1	74.3	34.3
A2	73.6	30.3	C2	73.4	33.1
A3	69.9	31.2	C3	72.6	32.2
A4	69.8	31.3	C4	68.4	29.5
A5	75.1	36.9	C5	65.6	28.8

加入 CS 之后,共混膜的平均孔径呈现先增大后减小的趋势。当添加质量分数 0.5% 的 CS 时,A5 膜的孔隙率和平均孔径达到最大值,分别为 75.1% 和 36.9 nm。这是因为 CS 中的氨基和羟

基可与 PVDF 中的氟原子之间形成氢键,限制了 PVDF 分子链的自由活动,促使其沿特定的方向排列,从而增加了 PVDF 的结晶度。但是添加过量的 CS,膜表面及膜基体中会有 CS 团聚,堵塞膜

孔,进一步减小平均孔径和孔隙率。将 A5 膜浸泡在质量分数为 0.25%SA 的溶液中时形成的 C1 膜孔隙率和平均孔径最大,为 74.3%和 34.3 nm,比纯膜分别增加了 12.7 个百分点和 21.6%,但是相比于 A5 膜有所降低。随着 SA 浓度的增加,SA

涂层变厚,会堵塞膜孔,导致膜的孔隙率和平均孔径降低。

2.2 膜的纯水通量和 BSA 截留率

海藻酸钠和壳聚糖都含有大量的羟基,对改性膜的水通量和 BSA 截留率影响如图 2 所示。

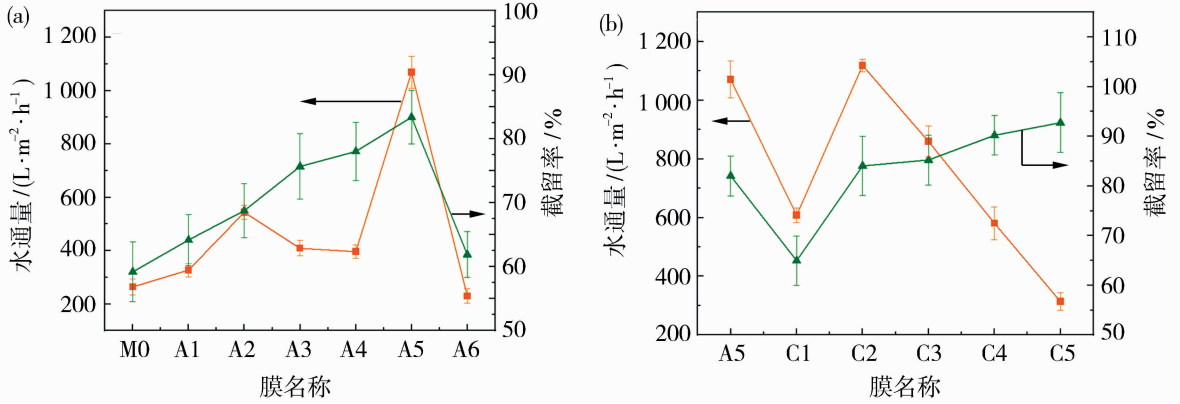


图 2 A 组(a)和 C 组(b)改性膜的水通量和 BSA 截留率变化情况

Fig. 2 The water flux and BSA rejection rate of the modified membrane Group A(a)and Group C(b)

由图 2 可知,CS 改性的 A5 膜的水通量最大,为 1 091.4 L/(m²·h),比纯膜的水通量 271.1 L/(m²·h)增加了 820.3 L/(m²·h)。当 CS 的添加量增大至 0.2%时,膜的亲水性提高,水通量增大;CS 的添加量从 0.2%增加至 0.4%时,水通量逐渐降低。这是因为膜表面及膜基体中有颗粒团聚[如图 1 (b)],减小了平均孔径和孔隙率。CS 添加量再增加至 0.5%时,加剧了 CS 的团聚,但是团聚后亲水基团增加,致使其水通量再度上升,之后由于壳聚糖团聚导致膜孔被堵塞,膜的水通量下降。SA/CS 共混改

性的 C2 膜的综合改性效果最好,膜的水通量达到最大[1 116.3 L/(m²·h)],比纯膜的水通量增加了 845.2 L/(m²·h),比只添加了 0.5%CS 的 A5 膜水通量增加了 24.9 L/(m²·h)。这是由于 SA 和 CS 中的大量羟基被成功改性到膜表面,使得亲水性增加。C 组膜的 BSA 截留率随 SA 浓度的增大而呈现持续增加的趋势,这是由于膜孔隙率和孔径的减小。

2.3 改性膜接触角的变化

膜的接触角是评估膜亲水性的重要指标,基膜及改性膜接触角的数据列于表 2。

表 2 基膜及改性膜的接触角变化

Table 2 The water contact angle of the membranes

单位:°

M0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	C1	C2	C3	C4	C5
78.7	71.9	58.9	65.4	73.1	55.6	75.9	57.4	50.2	60.4	64.1	74.9

由表 2 可以看出,纯膜的接触角最大,为 78.7°,接近于 PVDF 的本征接触角,疏水性较强。添加 CS 后,膜接触角降低,说明 CS 可以有效地提高膜的浸润性。当 CS 的添加量为 0.5%时,膜的水接触角达到最小值,为 55.6°,比纯膜的水接触角降低了 23.1°。随着 CS 含量的增加,引入的亲水基团增强了膜表面的浸湿性。

5.4°。当 CS 质量分数稳定为 0.5%,SA 质量分数超过 0.5%之后,改性膜的接触角开始增大,证明共混膜浸泡在 SA 中可以进一步提高膜的亲水性,但随着涂覆 SA 浓度增加,膜面孔收缩,水不易渗入,导致接触角变大,影响膜的抗污染性能。

2.4 膜的抗污染性

SA/CS 共混改性的 C 组膜的水接触角随着 SA 增加呈先下降后上升的趋势,最低可下降至 50.2°。当改性膜的 CS 和 SA 质量分数均为 0.5%时,C2 的水接触角比纯膜减小了 28.5°,比 A5 膜减小了

图 3 为 CS 改性的 A 组膜的抗污染性能。从图 3 可以观察到,共混膜的 FRR 相对于纯膜均有所提升,随着 CS 的增加呈现先上升后下降的趋势,纯膜的通量恢复率最低,仅有 54.9%,A5 膜的通量恢复率最高,达到了 83.8%,比纯膜的 FRR 提高了

28.9 个百分点,这也说明了共混壳聚糖提高了 PVDF 膜的抗污染性。纯膜 M0 的 通 量 衰 减 率(R_t) 为 73.9%、可逆污染率(R_r)为 28.9%、不可逆污染率(R_{ir})为 45.1%,该膜的污染最严重。随着 CS 的增加 A 组共混膜的通量衰减率和不可逆污染率呈现先下降后上升的趋势,可逆污染率呈现先上升后下降的趋势,整体变化趋势不大。当 CS 的添加量为 0.5% 时,改性膜的抗污染能力最强,此时 R_t 最小,为 56.4%,比纯膜降低了 17.5 个百分点,不可逆污染率为 16.2%,比纯膜降低了 28.9 个百分点,可逆污染率为 40.2%,比纯膜增加了 11.3 个百分点。

壳聚糖之所以能够提升膜的抗污染性能,是因为壳聚糖分子链上广泛分布的羟基(-OH)和氨基(-NH₂)等官能团,赋予了其卓越的亲水性,显著减弱了膜表面与 BSA 之间的相互作用力。然而,尽管壳聚糖在提高抗污染性能方面表现出色,但并不意味着添加量越多越好。实际上,过量的壳聚糖添加可能会带来一系列负面影响,其中最显著的是团聚现象。当壳聚糖的质量分数超过 0.5% 时,分子间的相互作用增强,导致其在铸膜液中的分散性变差,形成大小不一的团聚体。这些团聚体会影响膜的均匀性和结构完整性,进而可能降低膜的机械强度和通过性。更重要的是,团聚现象还会破坏壳聚糖在膜中的均匀分布。因此,在制备壳聚糖共混膜时,必须精确控制壳聚糖的添加量。

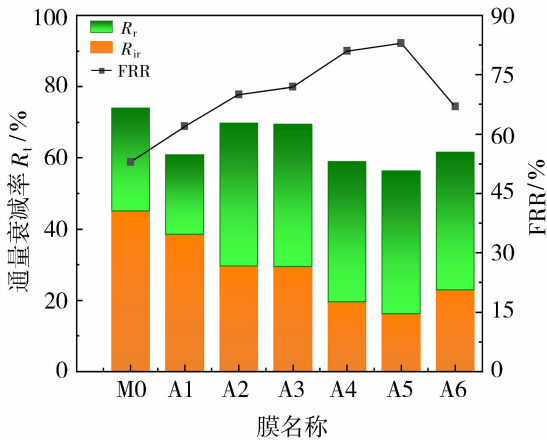


图 3 CS 改性的 A 组膜的抗污染性能
Fig. 3 The anti-fouling performance test of the membrane in Group A

图 4 显示了涂覆 SA 改性共混膜的通量恢复率和通量衰减率。可以看出,随着 SA 增加 SA/CS 共混改性的 C 组膜的 R_t 和 R_{ir} 呈现先下降后上升的趋势, R_r 呈现相反趋势。当 CS 和 SA 两者质量分数

都为 0.5% 时,C2 膜的 R_t 和 R_{ir} 达到最小值,分别为 51.7% 和 13.2%,比 A5 膜分别降低了 4.7 个百分点和 3 个百分点,比纯膜分别降低了 22.2 个百分点和 31.9 个百分点。C2 膜的 R_r 为 38.4%,比 A5 膜降低了 1.8 个百分点,比纯膜提升了 9.5 个百分点。这说明了涂覆 SA 也可以使得 CS/PVDF 共混膜的抗污染性能提升。

主要原因可能在于 CS 和 SA 分子结构中的特定官能团,以及这些官能团在不同 pH 值环境下的电荷变化,共同赋予了改性膜出色的抗污染性能。CS 和 SA 分子中都含有羟基(-OH),能够与水分子形成氢键,增强了膜的亲水性。除了羟基之外,CS 分子中的氨基(-NH₂)带有正电荷,而 SA 分子中的羧基(-COOH)在酸性溶液 pH 值高于 4.5 时解离,带有负电荷,这种正负电荷的存在能够对膜表面带正电荷和负电荷的污染物产生静电排斥作用,而添加 CaCl₂ 溶液中的 Ca²⁺ 能够使 CS 与 SA 的静电作用更显著,进一步强化复合结构,降低污染物进入膜孔造成的不可逆污染。

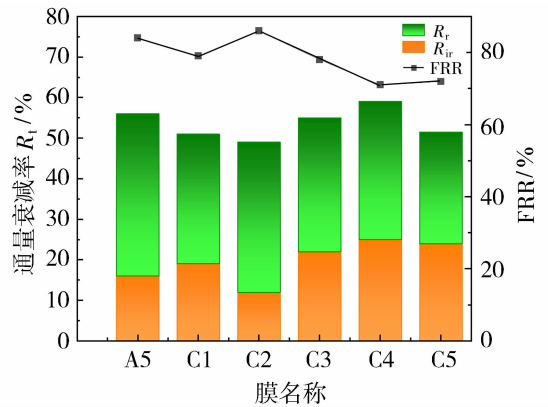


图 4 SA/CS 共混改性的 C 组膜的抗污染性能
Fig. 4 The anti-fouling performance of the membrane in Group C

3 结论

通过浸没沉淀相转化法构建了 CS/SA 协同改性的 PVDF 复合膜,系统表征了改性膜的通量、BSA 截留率、抗污染性能及微观结构。实验结果表明:两种改性物质均提升了膜的亲水性和截留性能。共混 CS 的 A5 膜孔隙率达 75.1%,较纯 PVDF 膜提升 13.5 个百分点。涂覆 SA 的 C2 膜的抗污染性能最好,FRR 为 86.7%,比 PVDF 膜提升了 31.8 个百分点, R_t 和 R_{ir} 达到最小值,分别为 51.7% 和 13.2%,比纯膜分别降低了 22.2 个百分点和 31.9

个百分点,可逆污染 R_r 为38.4%,比纯膜提升了9.5个百分点,有效提高了BSA截留率和膜的抗污染性。SA-CS/PVDF膜的抗污染性提高主要是因为膜孔径的变小、电荷作用以及亲水性的提高。该研究为开发具有孔径-电荷协同筛分机制的高性能分离膜提供了新策略。

参考文献:

- [1] 孙久义. 我国膜分离技术综述[J]. 当代化工研究, 2019(2): 27-28.
- [2] Yang H, Zhang J, He H. Preparation of carbon nanotubes/TiO₂-polyvinylidene fluoride nanocomposites and composite films[J]. J Phys: Conference Series, 2022, 2263(1): 012001.
- [3] 王淑瑶, 卢瑞, 刘耀文. 超滤膜常用制备方法及研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 235-238, 246.
- [4] Zhao C, Wang S, Wang N. Fabrication of modified PVDF membranes with PAA network polymer for highly efficient oil/water emulsion separation[J]. Sep Purif Technol, 2025, 357(PB): 130138.
- [5] Li S F, Zhang M L, Sun J, *et al.* Preparation and characterization of superior hydrophilic PVDF/DA membranes by the self-polymerization approach of dopamine [J]. Front Chem, 2023, 11.
- [6] 王茜蕙, 刘俊良, 张干伟, 等. DCMC/PEI 涂层改性 PVDF 超滤膜的分离和抗污染性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 57-66.
- [7] 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.
- [8] Mathew S, Jan H V P. Dielectric properties of hot-pressed poly(vinylidene fluoride)/functionalized carbon nanotube composites[J]. Mater Chem Phys, 2022, 285: 126134.
- [9] 姚瑞华, 孟范平, 张龙军, 等. 改性壳聚糖对重金属离

子的吸附研究和应用进展[J]. 材料导报, 2008, (4): 65-70.

- [10] Wang H, Zhao X, He C. Constructing a novel zwitterionic surface of PVDF membrane through the assembled chitosan and sodium alginate[J]. Int J Biol Macromol, 2016, 87: 443-448.
- [11] 高春梅, 柳明珠, 吕少瑜, 等. 海藻酸钠水凝胶的制备及其在药物释放中的应用[J]. 化学进展, 2013, 25(6): 1012-1022.
- [12] Cynthia N B E, Al-Gharabli S, Kujawa J, *et al.* Fabrication of blend polyvinylidene fluoride/chitosan membranes for enhanced flux and fouling resistance[J]. Sep Purif Technol, 2018, 190: 68-76.
- [13] 成世杰, 王晨洋, 殷舒怡, 等. 表面喷涂壳聚糖溶液对聚偏氟乙烯多孔膜的结构和性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(6): 466-472.
- [14] 纪媛. 蝇蛆壳中壳聚糖的提取和CS/TiO₂/PVDF共混超滤膜的制备[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [15] 贾倩, 相波, 李义久. 纳米壳聚糖改性PVDF微滤膜抗污染性能的研究[J]. 膜科学与技术, 2012, 32(5): 63-67.
- [16] Xue J, Wang S, Han X, *et al.* Chitosan-functionalized graphene oxide for enhanced permeability and antifouling of ultrafiltration membranes[J]. Chem Eng Technol, 2018, 41(2): 270-277.
- [17] 梁华. 壳聚糖处理印染废水研究进展[J]. 印染助剂, 2018, 35(11): 1-4.
- [18] 黄攀丽, 沈晓骏, 陈京环, 等. 海藻酸钠的提取与功能化改性研究进展[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(4): 13-22.
- [19] Xu S, Chen G, Xu Z. Excellent anti-fouling performance of PVDF polymeric membrane modified by enhanced CaA gel-layer[J]. J IEC, 2018, 58: 179-188.
- [20] 邓靖, 谭兴和, 刘雨华, 等. 增稠剂和交联剂对海藻酸钠膜性能的影响[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(10): 18-21.

Preparation and anti-fouling performance study of SA-modified CS/PVDF blended membranes

LI Qianqian¹, FANG Ping¹, WEN Lu², HU Zhangfan¹, YANG Sen¹,
LI Xilong¹, ZHOU Yuxiang¹

- (1. School of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;
2. Technical Monitoring General Station of Zhongyuan Oilfield Branch Company, Xi'an 710048, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) is considered a suitable membrane material for wastewater

treatment due to its excellent chemical properties. However, the inherent hydrophobicity of the PVDF membrane deteriorates its anti-fouling performance, thereby affecting the wastewater treatment effect. In this experiment, PVDF powder, anhydrous lithium chloride (LiCl), chitosan (CS), and the solvent *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) were blended in a certain proportion to prepare a CS/PVDF porous membrane. Then, sodium alginate (SA) was attached to the blended membrane to obtain an SA-CS/PVDF ultrafiltration membrane. The results showed that the CS/PVDF membrane coated with 0.5% (mass fraction) SA exhibited the best performance. Compared with the PVDF membrane with only 5% (mass fraction) LiCl added, the water flux increased by 845.2 L/(m²·h), the bovine serum albumin (BSA) rejection rate increased by 23.6 pp, the contact angle decreased by 36.2%, the irreversible fouling ratio (R_{ir}) reached 13.2%, which was 31.9 pp lower than that of the pure membrane, and the reversible fouling ratio (R_r) was 38.4%, which was 9.5 pp higher than that of the pure membrane. This indicates that the hydrophilicity of the modified CS/PVDF blended membrane is improved, and its anti-fouling performance is enhanced.

Key words: polyvinylidene fluoride; modified membrane; chitosan; sodium alginate; anti-fouling performance

膜聚金陵,共探“双碳”新路径

——第二届膜科学与技术在“双碳”战略中的应用研讨会在南京成功召开

2025年5月16—18日,第二届膜科学与技术在“双碳”战略中的应用研讨会在南京成功召开。本次研讨会由中国膜工业协会与国家高性能膜材料创新中心联合主办,《膜科学与技术》编辑部、中国膜工业协会新能源膜专业委员会(筹)、江苏久吾高科技股份有限公司、南京工大膜应用技术研究所有限公司共同承办,并得到国家特种分离膜工程技术研究中心的协办支持。

来自全国31个省、自治区、直辖市的130多家单位,300余位权威专家、行业领军人物、企业研发主管及科研骨干汇聚金陵,共商膜技术赋能“双碳”战略的前沿路径与实践方案,凝聚行业智慧,共谋绿色发展新篇。

5月17日上午,研讨会在中国膜工业协会王继文秘书长主持下盛大开幕。王秘书长首先代表大会组委会向参加会议的各位专家和代表表示热烈的欢迎和崇高的敬意,介绍了本次会议召开的背景及参会的嘉宾。

中国工程院院士、国家高性能膜材料创新中心技术专家委员会主任高从增在致辞中,回顾了中国膜技术的发展历程,深度剖析了膜技术在“双碳”战略中的关键地位。他指出,膜技术凭借其高效分离、节能降耗等特性,是推动各行业绿色转型、实现“双碳”目标的核心技术之一,鼓励参会人员积极探索,让膜技术在更多“双碳”应用场景中落地生根。

中国膜工业协会郑根江理事长表示,膜技术在“双碳”战略中发挥着重要作用,是推动绿色低碳发展的重要力量。他希望与会代表能借此机会加强交流、深化合作,共同推动膜科学技术的创新与发展。

国家高性能膜材料创新中心主任邢卫红研究员随后致辞,她介绍了中心在推动膜技术创新与产业化方面的最新进展,中心自成立以来,在高性能膜材料研发、中试平台建设等方面取得显著成效,已建成多条中试线,多项成果实现产业化应用。此次研讨会,正是中心联合行业力量,进一步深化膜技术“双碳”应用的重要契机,期望能通过交流碰撞出更多创新火花。

南京工业大学副校长顾学红教授代表主办单位发表了热情洋溢的讲话,对会议的召开表示祝贺,对会议的召开表示祝贺,并期待会议取得丰硕成果。王继文秘书长在开幕式主持中总结到:今天这个大会是“四世同堂”,既有以高院士为代表的前辈的引领,也有在座年轻学者的传承,中国的膜事业大有可为。当前中国膜工业协会正组织为国家编制“十五五”膜发展规划,在此期间,大家齐聚南京召开此次会议,意义重大。

开幕式之后,会议进入到报告会环节。南京工业大学的金万勤教授与李卫星教授主持了大会报告,江苏大学的邢卫红研究员、天津大学的王志教授、清华大学的王保国教授、大连理工大学的贺高红教授、华东理工大学的许振良教授、大连化物所的曹义鸣研究员和清华大学的王海辉教授分别做了精彩的大会报告。

17日下午、18日上午,会议围绕膜技术在低碳能源、低碳流程再造、气体分离等三个专题内容,安排了71场业内权威专家及青年学者的精彩演讲,分享前沿研究成果与产业应用经验。

在电化学新能源膜方面,研究者探讨了高性能膜材料在电解水制氢、全钒液流电池等领域的应用,提出了多项技术创新,如耐碱阴离子交换膜、高选择性质子交换膜等。在低碳能源领域,重点研究了膜技术在氢气提纯与压缩、锂离子电池隔膜等方面的应用,旨在提高能源利用效率和安全性。在低碳流程再造方面,研究者关注膜技术在废水处理、资源回收等方面的应用,开发了一系列环保型膜材料,如耐有机溶剂纳滤膜、二维离子膜等,有效推动了工业过程的绿色转型。气体分离领域则聚焦于高性能膜材料在二氧化碳捕集、稀有气体分离等方面的研究,通过膜材料的结构优化和性能提升,为应对全球气候变化提供了有力支持。此次研讨会展示了膜科学与技术推动“双碳”战略实施中的重要作用,促进了学术界与产业界的交流与合作,为推动膜技术的创新与发展注入了新的活力。

会议还设置了企业展示和墙报展示环节,为参会代表提供了更多的交流机会。

18日下午,与会代表参观了江苏膜科技产业园。在国家高性能膜材料创新中心展厅,与会代表了解了中国膜技术从跟跑、到并跑,再到领跑的发展过程以及中心建设发展、技术优势与产学研成果。展厅陈列展示了陶瓷膜、聚四氟乙烯膜等核心膜产品,陶瓷膜、分子筛膜、水处理膜、气体净化膜、气血交换膜等膜材料及装备目前已实现产业化。展现了这些膜技术在化工、生物医药、环保等领域的典型应用案例,使科研成果从“书架”走向“货架”。

会议期间,召开了中膜工业协会新能源膜专委会成立大会。新能源膜专委会由从事化学、化工、能源、材料、电力、机械等领域的膜科学、膜材料、膜过程、膜装备、膜应用等工作的专家组成;发挥科研与应用的桥梁作用,学术交流的平台作用,面向会员、行业、政府的服务作用,促进我国电化学储能、氢能、光伏等新能源转化、储存、消纳等行业的膜材料、膜技术与膜产业技术进步,以服务新能源膜发展为目标的专业性团体。

此次研讨会的成功举办,为膜科学与技术在“双碳”战略中的深度融合搭建了优质平台,极大地促进了行业信息交流与技术合作。主办方希望以此次会议为契机,持续深耕膜技术创新,推动更多膜技术“双碳”应用成果落地,为我国“双碳”目标实现与经济社会绿色可持续发展贡献坚实的“膜力量”。