

# 等离子体诱导两性离子化 PVDF 膜的蛋白质 抗污染及乳化油分离性能

江浩喆, 李茹\*, 陈攀, 李盼

(西安工程大学 环境与化学工程学院, 西安 710600)

**摘要:** 聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜由于其固有的疏水特性,在运行中常面临表面和孔隙易被污染的问题,本研究借助等离子体的活化作用,通过接枝反应将两性离子聚合物涂层引入膜表面,制备出了等离子体改性膜,并系统研究了改性膜的抗污染分离性能。结果表明,相比于原膜接触角为 $100^\circ$ ,水滴1s内在改性膜的表面完全铺展开,亲水性得到了极大的提高;过滤牛血清蛋白(BSA)溶液时,通量衰减率由40.4%下降至5.1%,截留率由67.8%提高至98.7%。另外,进行油水分离实验时的稳定滤液通量由 $78.9\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 上升为 $217.0\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,且在10d的连续运行中分离效率始终保持在99.9%以上,滤液中的油含量始终维持在 $50.0\text{ mg}/\text{L}$ 以下。可见,采用等离子体辅助两性离子化改性,在不改变膜材料结构形态的同时,使其能够维持长期使用下稳定且优异的抗污染分离性能。

**关键词:** PVDF膜; 等离子体接枝; 两性离子化; 抗污染分离性能

**中图分类号:** TQ028.4+6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0091-07

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.010

聚偏氟乙烯(PVDF)膜因其优异的耐化学腐蚀性、热稳定性及力学强度,在废水处理、造纸和冶金等领域应用广泛<sup>[1-2]</sup>。然而,该材料固有的强疏水性和低表面能特性,使其在运行过程中易吸附油类、蛋白质等有机污染物,导致膜通量衰减,并显著降低其分离效率和使用寿命<sup>[3-5]</sup>。为缓解膜污染问题,常见的解决方法是对膜进行亲水改性。

对膜表面进行亲水改性时一般采用两种方法:共混改性法和表面接枝改性法<sup>[6-7]</sup>。但共混改性超滤膜的过程需要更多的材料和复杂的工艺,从而增加成本,而且膜的性能容易受到膜材料与添加剂材料的相容性和溶解度的影响。在表面接枝改性方法

中,等离子体技术作为一种创新的改性手段<sup>[8]</sup>,在对膜的改性过程中可以通过调节处理时间、功率等参数,精确地控制膜表面的改性程度,并且改性过程中不需要其他化学试剂,不会造成其他污染<sup>[9]</sup>。按照工作压力可将其分为低压和常压等离子体。低压等离子体存在放电不均匀,对设备和操作要求较高等问题。Pal等<sup>[10]</sup>使用 $\text{CO}_2$ 射频等离子体处理聚丙烯腈共聚物膜表面,由于蚀刻作用,膜表面平均孔径增加,亲水性和渗透性增强,但在设备工作期间,射频电极会被损耗,不仅增加了经济成本,还造成了样品的污染。常压等离子体中的介质阻挡放电(DBD)是通过绝缘介质将放电空间和电极隔开的一种非平

收稿日期: 2025-07-15; 修改稿收到日期: 2025-10-14

第一作者简介: 江浩喆(2000-),男,江西鹰潭人,硕士研究生,主要研究方向为等离子体处理膜材料,通讯作者,E-mail: xjliru@163.com

引用本文: 江浩喆,李茹,陈攀,等. 等离子体诱导两性离子化 PVDF 膜的蛋白质抗污染及乳化油分离性能[J]. 膜科学与技术,2025,45(6):91-97.

Citation: Jiang H Z, Li R, Chen P, *et al.* Plasma-induced amphiphilic modification of PVDF membranes for enhanced protein anti-fouling and emulsified oil separation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 91-97.

衡态气体放电。其主要优势在于放电相对简单, 适应性强, 通过改变电极几何形状以及配置可提供大范围的放电而不受限制。基于上述优势, DBD 等离子体工艺可应用于大部分聚合物的表面改性处理, 并通过功能化接枝、聚合沉积以及等离子体刻蚀等相互作用生产具备特定性能和形态的定制表面, 且可不改变聚合物的孔径结构。此外, 因等离子体激活的基团具有强化学键能和高度交联性, 使得形成的涂层具有良好的稳定性。如 Oliveira 等<sup>[11]</sup>通过 DBD 等离子体提升香蕉纤维表面的亲水性官能团含量, 促进香蕉纤维表面极性基团的修饰, 以改善其抗拉强度、弹性模数、化学吸附和粘接性。

研究表明, 聚乙二醇类衍生物<sup>[12]</sup>及两性离子<sup>[13]</sup>可有效增强膜表面亲水性, 进而抑制污染物附着。两性离子材料同时包含阴阳离子基团, 能通过强偶极作用形成致密的水合层<sup>[14-15]</sup>, 其分子刷结构借助静电相互作用, 可结合大量水分子。因此, 相较于聚乙二醇(PEG)等非带电亲水聚合物, 两性离子展现出更强的水合能力与更优异的抗生物黏附性能<sup>[16-17]</sup>。两性离子的表面改性方法主要有物理吸附或涂层和化学接枝。采用物理吸附或涂层在基材上制备两性离子涂层的方法具有工艺简单、成本低、操作时间短等优点, 但这些涂层往往存在结合不牢固的问题, 导致其在长时间使用或剧烈清洗后容易脱落, 无法维持长期的稳定性和完整性<sup>[18]</sup>。

本研究采用常压 DBD 等离子体表面接枝法, 在不改变膜孔径结构的同时, 将两性离子聚合物涂层引入活化后的 PVDF 微孔膜表面, 形成抗污染性涂层, 并系统研究改性膜对典型污染物牛血清蛋白(BSA)和石蜡油水乳液的抗污染分离性能。对改性前后膜的亲水性及抗污染分离性能进行比较, 分析改性膜抗污染涂层的稳定性, 为设计高性能抗污染分离膜提供了新的化学改性策略。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与试剂

聚偏氟乙烯膜(PVDF 膜, 0.45 $\mu\text{m}$ ), 江苏南通市龙津膜业科技有限公司; 牛血清蛋白(BSA, 97%), 磷酸(85%), 吐温 80(化学纯), 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸二氢钾、无水磷酸氢二钠、无水乙醇、考马斯亮蓝 G-250、液体石蜡, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 三甲氧基硅基磺酸

甜菜碱( $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{NO}_6\text{SSi}$ , 10%), 江苏优博化工有限公司; 去离子水, 实验室自制。

### 1.2 等离子体改性装置

气固相介质阻挡放电等离子体改性装置如图 1 所示。

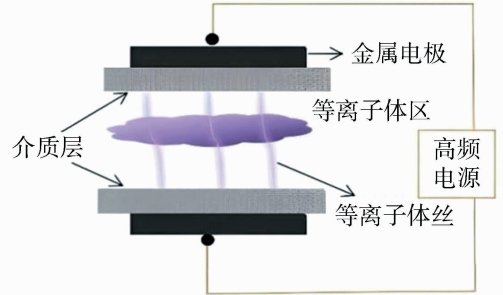


图 1 气固相介质阻挡放电等离子体改性装置示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of gas-solid phase dielectric barrier discharge (DBD) plasma modification device

### 1.3 反应机理

通过等离子体活化处理、化学接枝两个反应阶段来制备改性 PVDF 膜, 反应机理如图 2 所示。第一阶段: 首先通过气固相介质阻挡放电(DBD)等离子体反应装置在空气氛围中预处理来活化 PVDF 膜, 空气中的水分子被电离生成活性  $\text{OH}^-$  附着在膜表面上, 充分增强了膜的化学反应活性。第二阶段: 将活化后的膜浸泡在两性离子(甜菜碱)溶液中, 两性离子溶液中的甲氧基硅基水解后产生的硅羟基( $-\text{Si}-\text{OH}$ )与膜表面的活性  $\text{OH}^-$  发生缩合反应, 从而形成牢固的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , 使聚合物涂层接枝到膜表面, 在表面形成刷状的超亲水-超疏油抗污染性水合层, 得到等离子体改性膜。

### 1.4 改性 PVDF 膜的制备方法

将直径 10 cm 的 PVDF 圆片膜用去离子水超声清洗 30 min, 然后在 60 $^{\circ}\text{C}$  下干燥后备用。

第一步: 在气固相 DBD 等离子体改性装置的进气流量为 0.000 25  $\text{m}^3/\text{s}$ , 等离子体处理功率为 40 W、80 W、120 W、160 W、200 W, 处理时间为 60 s、120 s、180 s、240 s、300 s 的条件下分别对 PVDF 膜进行等离子体预处理, 目的是活化膜表面, 使膜表面的含氧官能团数量增加。同时测量其接触角的变化, 得出此范围内亲水改性的最佳反应条件后在此条件下进行处理, 得到羟基化膜(PVDF-OH)。

第二步: 在 25 $^{\circ}\text{C}$  下, 将 PVDF-OH 膜浸没在质量分数为 10% 的甜菜碱中 30 s, 进行水解缩合反应, 将聚合物层接枝到膜表面上, 然后将膜片取出。

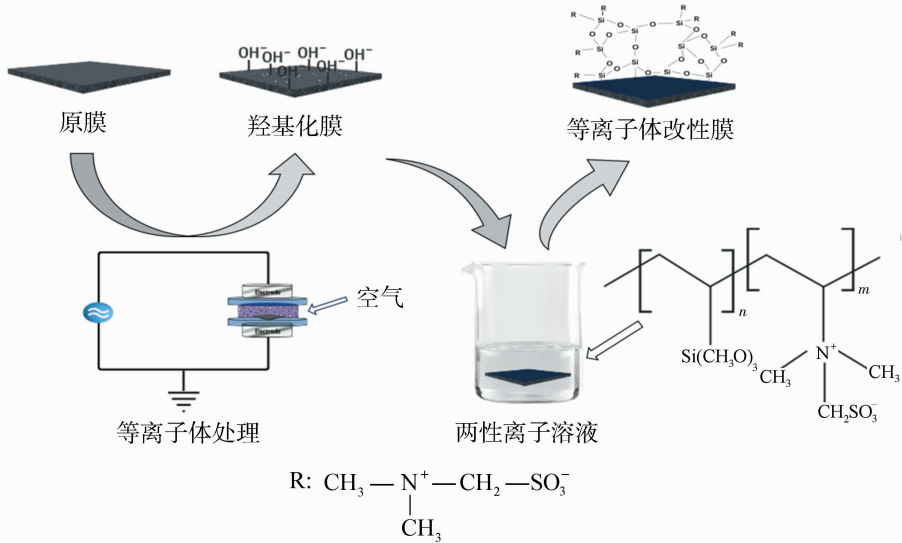


图 2 等离子体改性膜制备机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of plasma-modified membrane preparation mechanism

在 25 °C 下,暴露在空气中自然烘干 48 h,使聚合物涂层干燥稳定后用去离子水超声清洗 30 min,去除膜表面未反应的单体和均聚物,最后得到等离子体改性膜。

### 1.5 膜的表面与性能测试

接触角使用接触角仪(Sa100,德国德吕士公司)测定。膜的光电子能谱采用 X 射线光电子能谱仪(K-Alpha,美国赛默飞公司)进行表征。以 1 000 mg/L 的牛血清蛋白(BSA)溶液和体积分数为 5% 的石蜡油水乳液为原料液在错流过滤装置中进行膜的抗污染分离实验。BSA 溶液体系维持压力 0.12 MPa,膜面流速 0.35 m/s,石蜡油水乳液体系设定压力为 0.10 MPa,膜面流速 0.50 m/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 处理条件优化

膜表面含氧官能团的浓度可以反映出膜表面的润湿性,含氧官能团的浓度越高,膜表面的润湿性越强,接触角越小。如图 3 所示,PVDF 膜的接触角随等离子体处理功率和处理时间而变化。随着处理时间增加,膜表面引入的羟基(OH<sup>-</sup>)浓度升高,接触角显著降低。然而,当处理时间过长时,接触角反而呈现上升趋势。这主要由于 PVDF 膜发生自由基交联后,自由基交联作用的加剧形成的网络结构极大地限制了高分子链段,尤其是表面和近表面链段的构象变化能力和运动自由度,原本可能存在的微弱表面重组效应被严重抑制甚至消除。表面无法像

未交联或轻度交联时那样进行微调以适应水的极性环境,这并不利于膜材料表面反应从而导致表面亲水性下降。且在处理时间为 240 s 的情况下,膜表面的反应程度接近完全<sup>[19]</sup>。

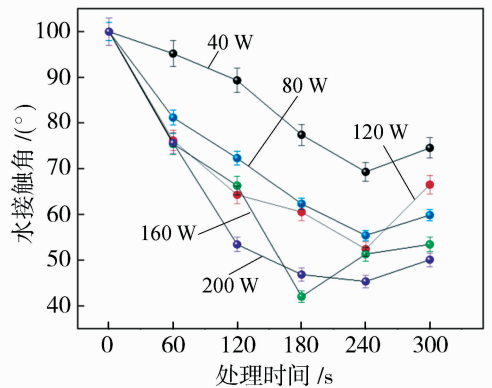


图 3 等离子体处理时间和功率对膜接触角的影响  
Fig. 3 Effect of plasma treatment time and power on membrane contact angle

当放电功率增加以后,空气中的水分子被更充分地电离,与此同时还会增强等离子体活性粒子的能量,促使更多的自由基和膜表面进行反应,该过程中亲水性基团大量生成,故 PVDF 膜表面的亲水性得到了提高。不过在放电功率过大的情况下,膜的接触角反而有所增大。这是因为随着功率的增加,反应腔内的自由基交联反应也在不断地增强,从而导致了 PVDF 超滤膜的接触角增大。

由此可见,初始接触角为 100.0°,利用介质阻挡放电等离子体装置进行改性时,在放电功率为

160 W、处理时间为 180 s、进气流量为 0.000 25 m<sup>3</sup>/s 时,对于膜的亲水改性效果最好,水接触角最小,为 42.1°。

### 2.2 改性膜表征

利用物理方法涂覆的膜在其表面不会发生化学反应,从而没有 Si-O-Si 的产生。图 4 为原膜和等离子体改性膜的 XPS 图谱,原膜在生产过程中加入了少量的 SiO<sub>2</sub>,等离子体改性膜中 Si-O-Si 的含量高于原膜,表明活化后的膜成功与烷氧基硅基发生水解缩合反应,使含有 Si-O-Si 的聚合物涂层接枝到膜上。等离子体改性膜的接触角大幅下降,水滴 1 s 内在膜表面完全铺展开,且原膜与等离子体改性膜的平均孔径皆为 (0.45 ± 0.02) μm,表明改性过程中膜的孔径未发生变化。

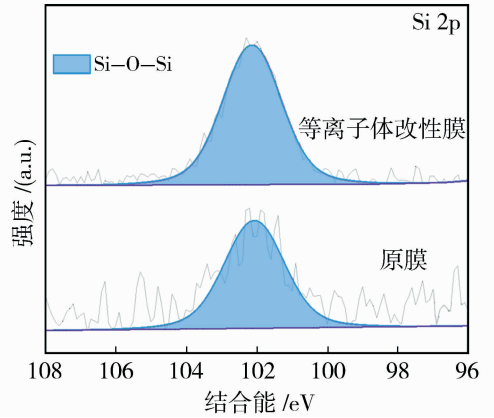


图 4 原膜和改性膜的 XPS 图谱  
Fig. 4 Surface chemicals of the original and modified membranes

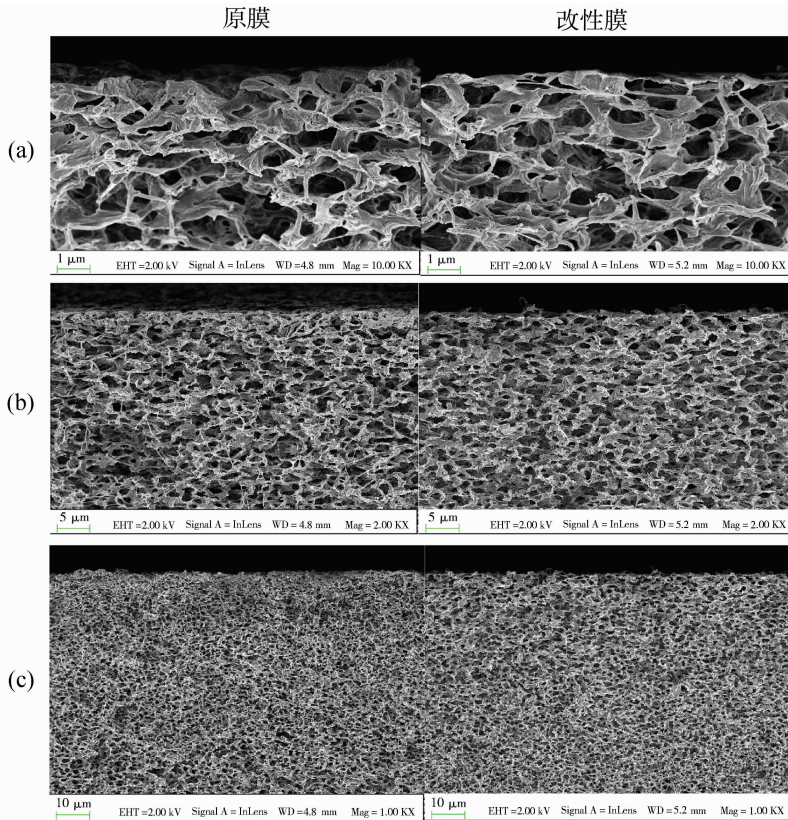
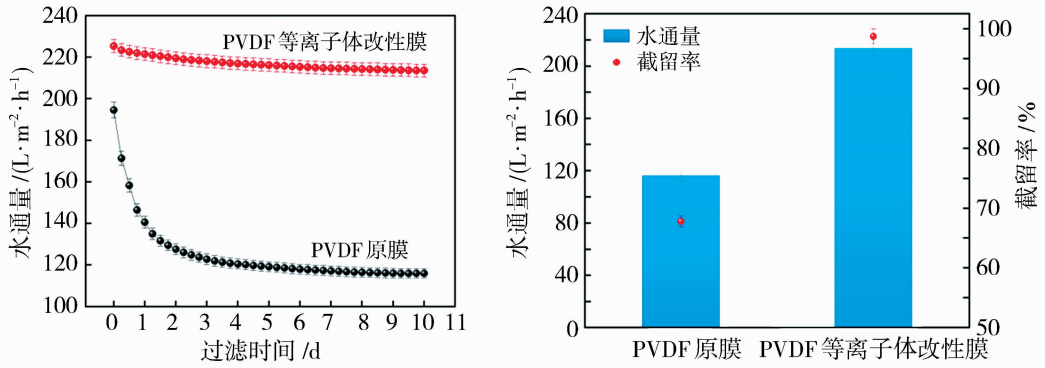


图 5 原膜和改性膜的 SEM 图  
Fig. 5 SEM images of the original and modified membranes

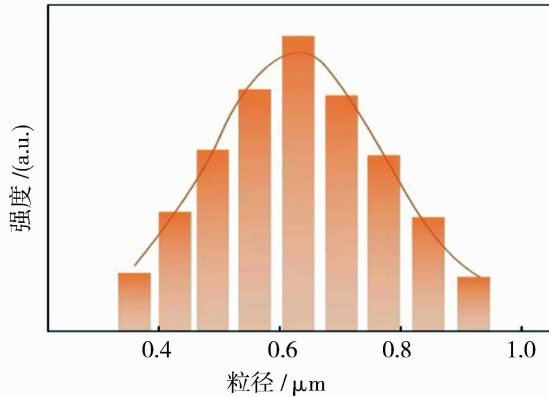
图 5(a)~5(c)分别为原膜和改性膜在 1 μm、5 μm、10 μm 分辨率的 SEM 断面形貌图,由图可清晰看到原膜内部的多孔结构,且在原膜表面引入抗污染性涂层制备出改性膜后,膜孔并没有发生堵塞,说明制备改性膜发生接枝反应的过程中并未改变膜孔径,与平均孔径测试得出的结果一致。

### 2.3 性能测试

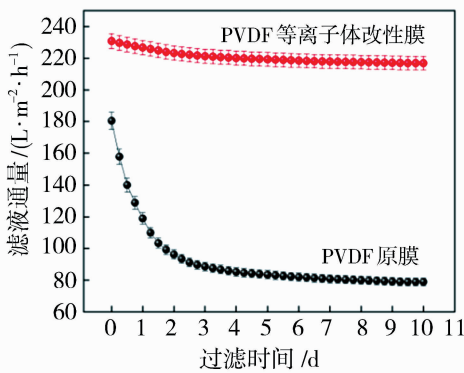
图 6 展示了在未采取膜清洗的情况下,PVDF 原膜和 PVDF 等离子体改性膜在错流过滤装置中进行 10 d 的循环过滤测试中,BSA 溶液和石蜡油水乳液的滤液通量、油水分离效率与过滤时间的关系。



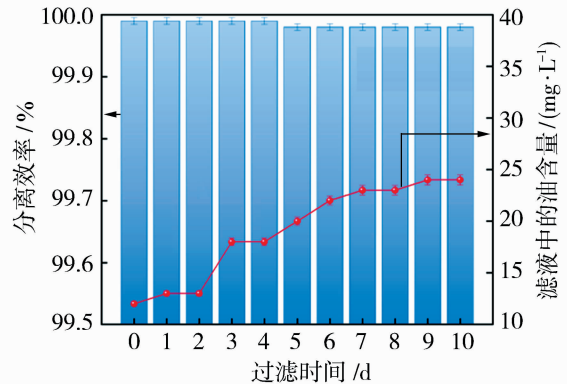
(a) 过滤 1 000 mg/L 的 BSA 溶液时的通量和截留率变化



(b) 石蜡油水乳液粒径分布



(c) 过滤石蜡油水乳液时滤液通量变化



(d) 油水分离效率和滤液中油的含量

图 6 不同膜的性能测试结果示意图

Fig. 6 Performance test of different membranes

由图 6(a)可知:过滤 BSA 溶液时,PVDF 原膜的通量下降速率更快,且在过滤 6 h 后急剧下降,最后稳定通量为 116.0 L/(m<sup>2</sup>·h),通量衰减率为 40.4%。PVDF 等离子体改性膜在过滤过程中通量基本保持不变,最后稳定在 213.6 L/(m<sup>2</sup>·h)左右,由于抗污染性涂层导致膜表面的抗黏附性增强,使截留率由原膜的 67.8%上升为 98.7%。由于阴阳离子的表面活性剂形成的胶束,会被甜菜碱的阴阳

离子静电吸附,这种胶束被静电吸附后会堵塞膜孔,但是非离子的表面活性剂对其没有影响,依然会表现出强大的油水分离效率,在配置石蜡油水乳液时将液体石蜡按比例加入去离子水中后再往其中加入少量非离子表面活性剂 Polysorbate 80(吐温 80),用机械搅拌器在 2 000 r/min 的转速下高速搅拌 12 h 至其不分层制成石蜡油水乳液,静置 2 h 后观察到油水乳液仍处于稳定状态。图 6(b)显示出乳

液的粒径分布,乳液粒径主要分布在  $0.4\sim 1.0\ \mu\text{m}$  之间,之后进行油水分离实验。由图 6(c)可知:进行油水分离实验时,原膜的滤液通量衰减率大于等离子体改性膜,由开始的  $180.5\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  最后稳定在  $78.9\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  左右,而等离子体改性膜在过滤过程中渗透通量下降缓慢,最后稳定在  $217.0\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  左右。图 6(d)显示了在过滤油水乳液过程中的油水分离效率和滤液中油的含量随时间的变化规律,随着过滤时间的增加,等离子体改性膜的分离效率轻微下降,滤液中的油含量增加,改性膜的油水分离效率始终维持在 99.9% 以上,最后分离出来的滤液中油的含量仅在  $50.0\ \text{mg}/\text{L}$  以下。这是因为:一方面,两性离子依赖于静电-偶极矩作用下与水分子产生的相互作用,在其周围形成致密且稳定的水合层,赋予其优异的水合能力与高度亲水性<sup>[20-21]</sup>,相比于亲水性材料依靠氢键形成的水合层更厚且更为紧密;另一方面,由于两性离子具有整体电中性且电荷分布均匀的特性<sup>[22]</sup>,其形成的水合层更加稳定,同时显著减弱了与蛋白质等污染物之间的静电吸附作用<sup>[23]</sup>,使得等离子体改性膜表现出最佳的抗污染分离性能和稳定性。

### 3 结论

采用等离子体技术引发两性离子接枝至 PVDF 膜,并对改性膜进行表征,以评估其抗污染性能。等离子体活化膜表面的实验表明,当进气流量为  $0.000\ 25\ \text{m}^3/\text{s}$ ,等离子体处理功率为  $160\ \text{W}$ ,反应时间为  $180\ \text{s}$  时,PVDF-OH 膜表面的  $\text{OH}^-$  浓度达到最大,其接触角最小,亲水性最强,之后通过水解缩合反应在膜表面形成聚合物,形成超亲水-超疏油表面,在不改变膜孔径结构的情况下,得到了等离子体改性膜。在 BSA 溶液和石蜡油水乳液的动态过滤实验中,相比于原 PVDF 膜,等离子体改性膜过滤 BSA 溶液时滤液通量衰减率更低且稳定通量更高;油水乳液的油水分离性能大幅提高,表现出了两性离子聚合物涂层优异的抗污染性能,以及等离子体活化处理在膜表面引入长效稳定的两性离子聚合物涂层的显著作用。

#### 参考文献:

- [1] Zhao J X, Liu H G, Xue P, *et al.* High-performance PVDF water treatment membrane based on IL- $\text{Na}^+$  MMT for simultaneous removal of dyes and oil-water emulsions[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11(1): 109093.
- [2] Zou D, Lee Y M. Design strategy of poly(vinylidene fluoride) membranes for water treatment[J]. *Prog Polym Sci*, 2022, 128: 101535.
- [3] Lau S K, Yong W F. Recent progress of zwitterionic materials as antifouling membranes for ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3(9): 4390-4412.
- [4] Wang Z, Chen P, Liu Y, *et al.* Exploration of antifouling zwitterionic polyimide ultrafiltration membrane based on novel aromatic diamine monomer[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 255: 117738.
- [5] Lowe A B, McCormick C L. Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers[J]. *Chem Rev*, 2002, 102(11): 4177-4190.
- [6] 菅珂婕, 方民锋, 张敏康, 等. 聚偏氟乙烯多孔膜物理共混法改性研究进展[J]. *塑料科技*, 2023, 51(8): 112-117.
- [7] Choi E Y, Lee S, Kim C K. Ultrafiltration characteristics of the membrane grafted with graphene oxide on the aminated polyethersulfone surface[J]. *Polym-Korea*, 2022, 46(6): 843-848.
- [8] Marques I R, Leite M J L, Piacentini A M, *et al.* Improved performance of the ultrafiltration membranes by simple modification with air plasma treatment and polymeric deposition[J]. *J Appl Polym Sci*, 2024, 141(19): e55341.
- [9] Zhang P, Li R. Preparation and performance of acrylic acid grafted PES ultrafiltration membrane via plasma surface activation[J]. *High Perform Polym*, 2022, 34(10): 1131-1142.
- [10] Pal D, Neogi S, De S. Hydrophilic surface modification of polyacrylonitrile based membrane: effect of low temperature radio frequency carbon dioxide plasma[J]. *Polym Bull*, 2018, 75: 3567-3586.
- [11] Oliveira F R, Erkens L, Figueiro R, *et al.* Surface modification of banana fibers by DBD plasma treatment[J]. *Plasma Chem Plasma Process*, 2012, 32: 259-273.
- [12] Liu B, Chen C, Zhang W, *et al.* Low-cost antifouling PVC ultrafiltration membrane fabrication with Pluronic F127: Effect of additives on properties and performance[J]. *Desalination*, 2012, 307: 26-33.
- [13] Wang J, He H, Wang M, *et al.* 3-[(triethoxysilyl)-propyl]amino} propane-1-sulfonic acid zwitterion grafted polyvinylidene fluoride antifouling membranes for concentrating grey water in direct

- contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2019, 455: 71-78.
- [14] Kopsch F, Drechsler A, Prieb M, *et al.* Zwitterionic polymer brushes and core-shell particles based thereon for control of biofouling[J]. *Macromol Chem Phys*, 2023, 224(9): 2200454.
- [15] Blackman L D, Gunatillake P A, Cass P, *et al.* An introduction to zwitterionic polymer behavior and applications in solution and at surfaces[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(3): 757-770.
- [16] Leng C, Hung H C, Sun S W, *et al.* Probing the surface hydration of nonfouling zwitterionic and PEG materials in contact with proteins [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(30): 16881-16888.
- [17] Sha o Q, Jiang S Y. Molecular understanding and design of zwitterionic materials[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(1): 15-26.
- [18] Li Q S, Wen C Y, Yang J, *et al.* Zwitterionic Biomaterials[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(23): 17073-17154.
- [19] Dufour T. From basics to frontiers: a comprehensive review of plasma-modified and plasma-synthesized polymer films[J]. *Polymers*, 2023, 15: 16881.
- [20] He M, Gao K, Zhou L, *et al.* Zwitterionic materials for antifouling membrane surface construction [J]. *Acta Biomater*, 2016, 142-152.
- [21] 汪孟良,宋健峰,黄涛,等. 磺酸甜菜碱-硅氧烷型两性离子化学和涂层改性 PVDF 微孔膜对腐殖酸和蛋白质污染的分析[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(3): 29-35.
- [22] Mi Y F, Zhao Q, Ji Y L, *et al.* A novel route for surface zwitterionic functionalization of polyamide nanofiltration membranes with improved performance [J]. *J Membr Sci*, 2021, 3(9):4390-4412.
- [23] Zheng J, He Y, Chen S F, *et al.* Molecular simulation studies of the structure of phosphorylcholine self-assembled monolayers [J]. *J Chem Phys*, 2006, 125(17): 174714.

## Plasma-Induced amphiphilic modification of PVDF membranes for enhanced protein anti-fouling and emulsified oil separation

JIANG Haozhe, LI Ru, CHEN Pan, LI Pan

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Engineering University, Xi'an 710600, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) microporous membranes often experience surface and pore fouling during operation due to their inherent hydrophobicity. In this study, plasma activation was employed to introduce an amphiphilic polymer coating onto the membrane surface through grafting reactions, resulting in plasma-modified membranes. The anti-fouling separation performance of the modified membranes was systematically investigated. Results indicated that, compared with the original membrane's contact angle of  $100^\circ$ , the water droplet spread out completely on the surface of the modified membrane within 1 s, demonstrating significantly enhanced hydrophilicity. During the filtration of bovine serum albumin (BSA) solution, the flux decay rate decreased from 40.4% to 5.1%, while the retention rate increased from 67.8% to 98.7%. Furthermore, in oil-water separation experiments, the stable filtrate flux increased from 78.9 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) to 217.0 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ). Over 10 days of continuous operation, the separation efficiency remained consistently above 99.9%, with the oil content in the filtrate maintained below 50.0 mg/L. Evidently, plasma-assisted amphiphilic modification allows the membrane to maintain stable and superior anti-fouling separation performance during long-term use without altering its structural morphology.

**Key words:** PVDF membrane; plasma grafting; amphiphilic; anti-fouling separation performance