

# 聚四氟乙烯微孔膜亲水性与抗污性的关系研究

王 峰, 朱海霖, 郭玉海

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:** 探讨错流过滤中聚四氟乙烯微孔膜亲水性与抗污性的关系。在聚四氟乙烯(PTFE)膜表面引入磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ ),通过扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、固体表面电位分析仪(SurPASS)等研究 $-\text{SO}_3\text{H}$ 含量对膜亲水性、Zeta 电位、牛血清蛋白(BSA)静态吸附量及水通量的影响。结果表明:疏水的 PTFE 膜易吸附负离子,Zeta 电位 $<0$ ,BSA 吸附量高,水通量降幅大,抗污性差;经过亲水改性后,由于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的引入,膜表面不易吸附负离子,Zeta 电位升高,BSA 吸附量降低,水通量降幅小;随 $-\text{SO}_3\text{H}$ 含量增加,膜 Zeta 电位因 $-\text{SO}_3\text{H}$ 电离而降低,与负电性 BSA 之间的静电斥力增强,抗污性进一步提高。

**关键词:** 聚四氟乙烯; 薄膜; 抗污性; Zeta 电位; 静电斥力

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A

## 0 引 言

目前,包括微滤<sup>[1-2]</sup>、纳滤<sup>[3]</sup>、反渗透<sup>[4]</sup>等在内的膜分离技术广泛应用于污水处理行业。双向拉伸成型聚四氟乙烯(PTFE)微孔膜因其耐温、耐化学腐蚀、孔隙率发达等优势已成为一种非常重要的分离膜材料<sup>[5]</sup>。而膜在分离过程中都存在膜污染问题,所以缓解膜污染已成为膜分离技术的热点问题<sup>[6]</sup>。曾有报道通过添加纳米  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  粒子、表面分子结构重组等方法对膜改性,以提高其抗污性能,但关于亲水性与抗污性的关系研究较少<sup>[7-8]</sup>。

本文通过丙烯酸(AA)与对苯乙烯磺酸钠(NaSS)自由基共聚的方法在疏水 PTFE 微孔膜表面引入磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ ),采用 SEM、FTIR、SurPASS等研究 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团含量对膜亲水性、Zeta电位等的影响,进而建立聚四氟乙烯膜亲水性与抗污性之间的内在联系。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验材料与试剂

对苯乙烯磺酸钠(NaSS)、丙烯酸(AA)、过硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ (分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);PTFE 微孔膜(双向拉伸法制备,解放军总后勤部装备研究所提供)。

### 1.2 PTFE 微孔膜亲水改性

将 PTFE 膜和一定量的 NaSS、 $\text{NaHSO}_3$ 、去离子水加入至三口烧瓶,通入  $\text{N}_2$  后搅拌加热至  $60^\circ\text{C}$ 。将一定量的 AA、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  分别加入到恒压滴液漏斗中,保温反应 5 h。反应结束后,取出 PTFE 膜超声、水洗、烘干。

### 1.3 SEM 观察

采用 JSM-5610LV 扫描电镜(日本电子 TEOL 公司)观察膜表面微观形貌。

### 1.4 FTIR 分析

采用 Nicolet5700 傅里叶红外光谱仪(FTIR, Thermo Electron, America)测试膜表面化学结构,

扫描范围 4 000~650 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 32。

1.5 WCA 测试

采用 JC2000CD 接触角测量仪(上海钟晨数字技术设备有限公司)测试膜水接触角。

1.6 Zeta 电位测试

以 1 mmol/L KCl 溶液为电解液,采用固体表面电位分析仪(奥地利安东帕公司)测试膜表面的 Zeta 电位。

1.7 BSA 静态吸附量测试

将 BSA 溶于 0.1 mol/L 的 PBS 缓冲液(pH=7.4)中,配置浓度为 0.5、1、1.5、2、2.5 mg/L 的 BSA 溶液。将一定大小的膜置于一定量上述溶液中,25℃水浴静置 24 h,取出样品,采用 Lambda 900 紫外可见分光光度计(Perkin Elmer 公司)测试静态吸附前后 BSA 溶液浓度,静态吸附量按下式计算:

$$m = \left(C_0 - \frac{A}{\epsilon \times L}\right) \times V$$

式中:*m*—静态吸附量;*A*—吸光度; $\epsilon$ —吸光系数;*L*—样品槽厚度;*C*<sub>0</sub>—原 BSA 溶液浓度;*V*—BSA 溶液体积。

1.8 水通量测试

采用 DP-130 微型隔膜泵(上海旺泉泵业有限公司)对膜进行错流过滤实验,表征膜水通量。污染液为 1 g/L 的 BSA 磷酸盐缓冲溶液,测试压力为 0.1 MPa。

2 结果与讨论

2.1 亲水改性对 PTFE 膜结构的影响

双向拉伸成型的 PTFE 微孔膜表面富含原纤结构,原纤间通过节点连接,形成丰富的微孔,且物理形貌类似荷叶表面的“纳米—微米双阶结构”<sup>[9]</sup>,故水接触角达到 134°,具有强疏水性,如图 1(a)所示。亲水改性后的 PTFE/P(AA-co-NaSS)复合膜表面原纤及节点上沉积 AA 与 NaSS 的共聚物,单体配比不同,共聚物沉积量不同,水接触角也不同,如表 1 所示。此外,亲水改性使部分原纤发生合并,原始微孔孔径增大,AA 与 NaSS 质量比为 7:6 时,水接触角降低至 67°,如图 1(b)所示。

表 1 AA、NaSS 质量分数对沉积量及水接触角的影响

实验号	$w(\text{AA})/\%$	$w(\text{NaSS})/\%$	膜上沉积量/(mg/g)	水接触角/(°)
1	3	2	29.3	111
2	12	7	52.3	88
3	14	12	153.2	67
4	20	14	24.3	113

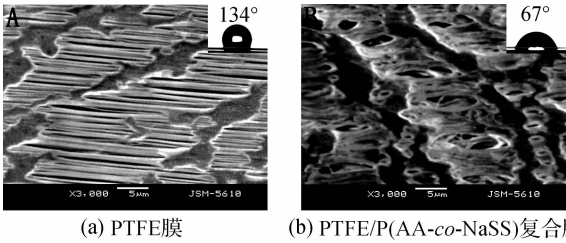


图 1 膜扫描电镜照片(右上插图为接触角示意图)

材料亲水性不仅与微观形貌相关,表面的化学组成对亲水性也有影响。亲水改性过程中,吸附在 PTFE 膜表面的单体 AA 与 NaSS 在引发剂 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 作用下发生自由基共聚反应,膜表面引入磺酸基(—SO<sub>3</sub>H),亲水性提高。图 2 为亲水改性前后 PTFE 膜的红外光谱图。图 2 中 1 150 cm<sup>-1</sup> 和 1 210 cm<sup>-1</sup> 处为 PTFE 分子结构中 C—F 键特征峰,虽亲水共聚物沉积于膜表面,但复合膜的 C—F 特征峰强度仍较强。复合膜谱图中 1 010 cm<sup>-1</sup> 处新出现的特征峰为 O=S=O 的不对称伸缩振动峰,800 cm<sup>-1</sup> 处为苯环的特征峰<sup>[10]</sup>,表明复合膜表面成功引入 —SO<sub>3</sub>H。此外,随着单体浓度的不同,峰强度不同。当 AA 与 NaSS 质量浓度分别为 14% 和 12% 时,O=S=O 和苯环特征峰最强,表明沉积的亲水共聚物最多,水接触角最小。

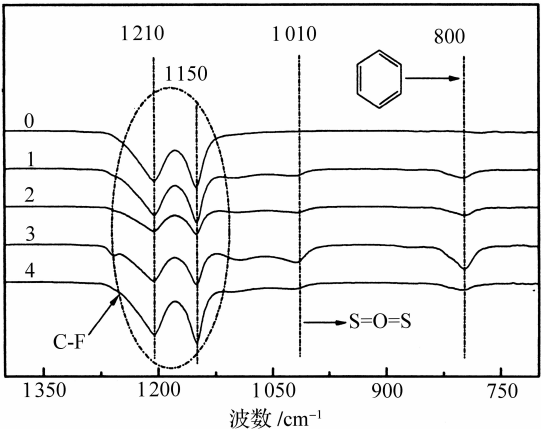


图 2 PTFE 膜及 PTFE/P(AA-co-NaSS) 复合膜红外光谱图

0. PTFE; 1. PTFE/P(AA<sub>3%</sub>-co-NaSS<sub>2%</sub>); 2. PTFE/P(AA<sub>12%</sub>-co-NaSS<sub>7%</sub>); 3. PTFE/P(AA<sub>14%</sub>-co-NaSS<sub>12%</sub>); 4. PTFE/P(AA<sub>20%</sub>-co-NaSS<sub>14%</sub>)

2.2 亲水改性对 PTFE 膜 Zeta 电位的影响

当固体表面吸附离子或自身基团发生电离时,固液界面处会形成双电层,剪切面上的电位称为 Zeta 电位。图 3 为亲水性共聚物的沉积量与 PTFE 膜 Zeta 电位的关系。疏水的 PTFE 膜由于在溶液中易吸附负离子,Zeta 电位呈现负值,经过亲水改性

后,表面不易吸附负离子,Zeta 电位显著升高。然而,随着膜表面亲水性共聚物沉积量的增加,一SO<sub>3</sub>H 电离形成的一SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 增加,Zeta 电位反而降低<sup>[11]</sup>。

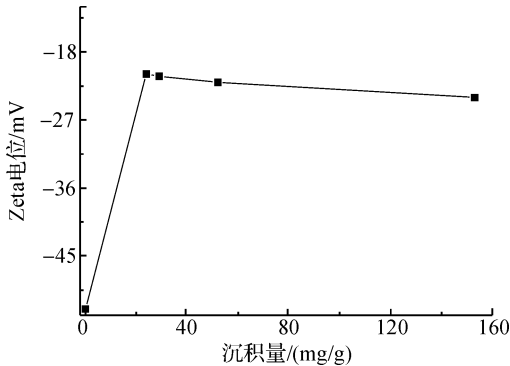


图 3 膜 Zeta 电位与共聚物沉积量关系

2.3 亲水改性对 PTFE 膜抗污性影响

静态吸附实验中,BSA 分子吸附量与膜亲水性及微观形貌有关<sup>[12]</sup>。图 4 为 BSA 分子静态吸附量与亲水性共聚物沉积量的关系。疏水的 PTFE 膜表面富含微孔,为 BSA 分子吸附提供足够的吸附位<sup>[13]</sup>;此外,膜表面微孔孔径小,使膜与 BSA 分子之间的吸附力强,因此静态吸附量较高,抗污性差。亲水改性后的膜表面沉积大量亲水性共聚物,表面吸附位减少;且亲水性共聚物阻碍 BSA 分子与 PTFE 膜直接接触;此外,图 4 可见,随着亲水性共聚物沉积量的增加,静态吸附量较低,因此抗污性提高。

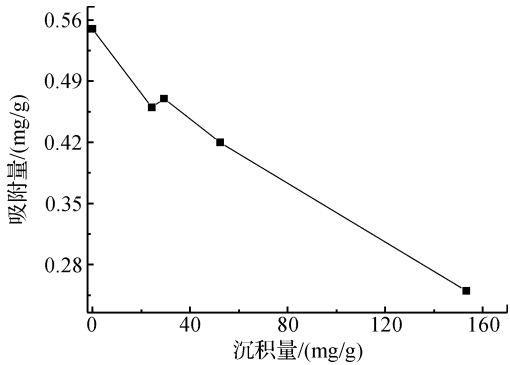


图 4 BSA 分子静态吸附量与共聚物沉积量关系

图 5 为错流过滤过程中水通量的变化曲线。如图 5 所示,错流过滤初期(0~80 min),由于复合膜中部分微孔结构被亲水性共聚物堵塞,水通量低于 PTFE 膜。由于疏水的 PTFE 膜易吸附 BSA 分子,造成膜孔道堵塞,水通量急剧下降(约下降 60%),抗污性变差。然而,复合膜由于表面吸附位较少,亲水性共聚物阻碍 BSA 分子与膜直接接触,所以不易吸附 BSA 分子,水通量下降趋势较缓和(约下降 40%),表现为抗污性较好;此外,膜表面一SO<sub>3</sub>H 电离使膜 Zeta 电位降低,增强膜与 BSA 分子之间的

静电斥力,导致 BSA 分子不易吸附,这是水通量下降缓和的另一原因。过滤中期(80~120 min),由于膜表面吸附位很少,不易吸附 BSA 分子,水通量下降趋于缓慢。过滤后期(120~180 min),由于膜表面吸附位基本消失,水通量趋于稳定,且复合膜的水通量均高于改性前的 PTFE 膜。综上所述,亲水性复合膜的抗污性优于 PTFE 膜。

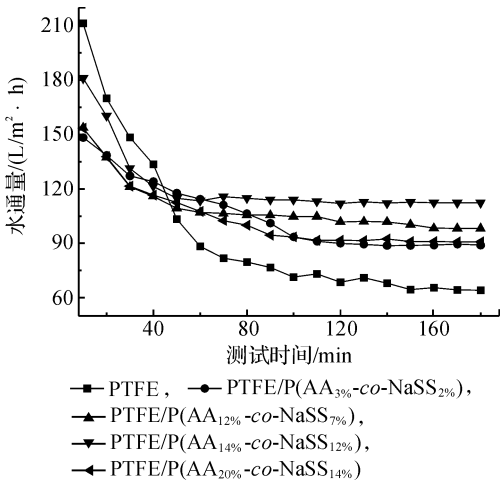


图 5 错流过滤中共聚物沉积量与膜水通量的关系

2.4 PTFE 膜亲水性与抗污性关系分析

图 6 为 PTFE 膜表面亲水性共聚物沉积量与 Zeta 电位及水通量三者的关系。PTFE 膜经过亲水改性后,不易吸附溶液中的负离子,复合膜 Zeta 电位较改性前高;图 6 显示随着亲水性共聚物沉积量的增加,膜表面一SO<sub>3</sub>H 电离形成的一SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 增加,Zeta 电位反而降低。错流过滤中膜的水通量随亲水性共聚物沉积量增加而提高,这是因为亲水性的复合膜不易吸附 BSA 分子,且一SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的增加使膜与负电性 BSA 分子之间的静电斥力增强。综上所述,改性后复合膜亲水性提高,Zeta 电位升高,水通量升高,抗污性改善。

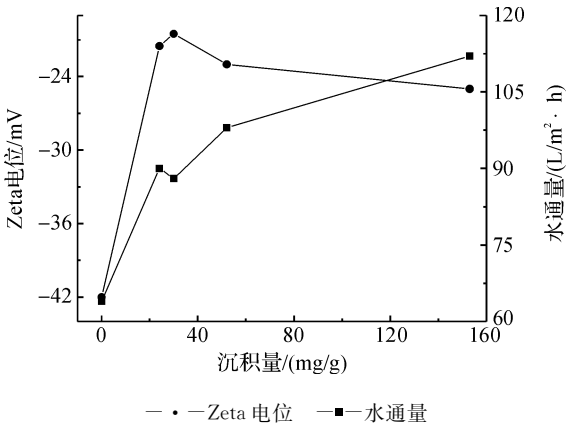


图 6 膜表面共聚物沉积量、Zeta 电位及水通量关系曲线

### 3 结 论

a) 疏水的 PTFE 膜易吸附溶液中的负离子, Zeta 电位呈负电性;静态吸附实验中,由于 PTFE 膜表面吸附位丰富、微孔孔径小,易吸附 BSA 分子,吸附量较高;错流过滤中,膜吸附 BSA 分子导致内部孔道堵塞,引起膜污染,水通量降幅达到 60%,抗污性差。

b) PTFE 膜经过亲水改性后,膜表面微观形貌及化学结构发生变化,亲水性改善,不易吸附溶液中的负离子,Zeta 电位显著提高;静态吸附实验中,膜不易吸附 BSA 分子,吸附量较低;错流过滤中,亲水性共聚物阻碍 BSA 分子与 PTFE 膜直接接触,且膜表面  $-SO_3H$  电离形成的一  $SO_3^-$  使膜 Zeta 电位降低,增强了膜与 BSA 分子之间的静电斥力,因此复合膜不易吸附 BSA 分子,水通量降幅为 40%左右,抗污性改善。综上所述,膜亲水性提高有利于改善其抗污性。

### 参考文献:

- [1] Han M J, Baroña G N B, Jung B. Effect of surface charge on hydrophilically modified poly(vinylidene fluoride) membrane for microfiltration[J]. *Desalination*, 2011, 270: 76-83.
- [2] Deng B, Yu M, Yang X X, et al. Antifouling microfiltration membranes prepared from acrylic acid or methacrylic acid grafted poly(vinylidene fluoride) powder synthesized via pre-irradiation induced graft polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 350: 252-258.
- [3] Ivnitsky H, Minz D, Kautsky L, et al. Biofouling formation and modeling in nanofiltration membranes applied to wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 360: 165-173.
- [4] Zhao Y, Song L F, Ong S L. Fouling behavior and foulant characteristics of reverse osmosis membranes for treated secondary effluent reclamation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 349: 65-74.
- [5] Guo Y H, Chen J Y, Hao X M, et al. A novel process for preparing expanded Polytetrafluoroethylene(ePTFE) micro-porous membrane through ePTFE/ePTFE co-stretching technique[J]. *Journal of Material Science*, 2007, 42: 2081-2085.
- [6] Kelly S T, Zydney A L. Mechanisms for BSA fouling during microfiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 107: 115-127.
- [7] Dong C X, He G H, Li H, et al. Antifouling enhancement of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane by adding  $Mg(OH)_2$  nanoparticles[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 387-388: 40-47.
- [8] Banerjee I, Pangule R C, Kane R S. Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms[J]. *Advance Materials*, 2011, 23: 690-718.
- [9] Hou W X, Wang Q H. Stable polytetrafluoroethylene superhydrophobic surface with lotus-leaf structure[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 333: 400-403.
- [10] Asano M, Chen J, Maekawa Y, et al. Novel UV-induced photografting process for preparing poly(tetrafluoroethylene)-based proton-conducting membranes[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45: 2624-2637.
- [11] 汪 锰. 聚醚砜超滤膜荷电化及其表面动电现象的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [12] Yi Z, Zhu L P, Xu Y Y, et al. Polysulfone-based amphiphilic polymer for hydrophilicity and fouling-resistant modification of polyethersulfone membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 365: 25-33.
- [13] Hashino M, Hirami K, Ishigami T, et al. Effect of kinds of membrane materials on membrane fouling with BSA[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 384: 157-165.

## Relationship between the Hydrophilicity and Antifouling Performance of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Microporous Membrane

WANG Feng, ZHU Hai-lin, GUO Yu-hai

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sic-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The relationship between the hydrophilicity and antifouling performance of polytetrafluoroethylene (PTFE) microporous membrane in cross-flow filtration is determined. The effects of the sulfonic group ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) on the water contact angle, Zeta potential, static absorption of bovine serum albumin (BSA), and water flux were studied by scanning electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and surface potential analysis of solid surface after introducing  $-\text{SO}_3\text{H}$  onto the surface of a PTFE membrane. The Zeta potential is negative, owing to the absorption of electronegative ion onto the hydrophobic PTFE membrane. The PTFE membrane shows abundant static absorption of BSA and obviously decreased water flux, which demonstrates a weak antifouling property. However, the PTFE/P(AA-co-NaSS) composite membrane shows excellent antifouling performance because the introduction of  $-\text{SO}_3\text{H}$  makes the absorption of electronegative ions and BSA difficult. The electrostatic repulsion between the membrane and BSA is enhanced because the Zeta potential becomes more negative with increased  $-\text{SO}_3^-$  from the ionization of  $-\text{SO}_3\text{H}$ , which improves the antifouling performance.

**Key words:** polytetrafluoroethylene; membrane; membrane fouling; Zeta potential; electrostatic repulsion

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 640 页)

## Adsorption Behavior of Naphthalene and Phenanthrene on Textiles

MAO Wen-liang<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, LI Yan<sup>1</sup>, ZHAO Shan-hong<sup>2</sup>, WU Gang<sup>2</sup>, CHEN Hai-xiang<sup>1</sup>

(1. The Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology

(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Academy of Science and Technology for Inspection and Quarantine, Hangzhou 310016, China)

**Abstract:** The adsorption behaviors of naphthalene and phenanthrene on various fabrics were investigated. The influence of temperature on the adsorption of naphthalene and phenanthrene on fabric was discussed. The adsorption kinetics can be well fitted by the pseudo-second-order model. The affinities of naphthalene and phenanthrene for five textiles were correlated with the fiber aromaticity. The decreasing order of the naphthalene and phenanthrene adsorption capacities was as follows: PET fabric > silk fabric > wool fabric > cotton fabric > PA fabric. The adsorbed amount of phenanthrene was higher than that of naphthalene on the same fabric. With increased temperature, the adsorbed quantity of naphthalene and phenanthrene on PET fabric decreased. Thermodynamic analysis showed that  $\Delta H < 0$  and  $\Delta G < 0$ , which indicated that the adsorption process was exothermic and spontaneous.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons; textile; adsorption; pollution

(责任编辑: 许惠儿)