

# 兼具荷电和亲水的 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜的制备及其抗蛋白质污染性能研究

石星星,陈锋涛,陈小兵,朱锦桃

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

**摘要:**以对-甲基丙烯酰胺基苯磺酸(MABSA)为亲水单体,碱化处理的聚偏氟乙烯(PVDF)为疏水性骨架,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用自由聚合法制备了两亲性共聚物 PVDF-g-PMABSA。将 PVDF-g-PMABSA 作为添加剂,采用共混改性技术,通过非溶剂致相转化法(NIPS)制备了 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜。红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)分析结果表明,PMABS 成功接枝到 PVDF 主链上。利用 X 光电子能谱(XPS)、表面接触角(CA)、Zeta 电位仪、扫描电镜(SEM)等测定技术对复合膜表面结构和性质进行表征。同时研究了复合膜对牛血清蛋白(BSA)溶液的分离效率和抗污染能力。实验结果表明:当聚合物 PVDF-g-PMABSA 添加量为 3.5% 时,复合膜相对原膜,其纯水通量由原膜的 63.37 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )增加到 136.65 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ),通量恢复率由原膜的 34.37% 增加到 85.54%。

**关键词:** 对-甲基丙烯酰胺基苯磺酸;PVDF 膜;抗污染改性;两亲性共聚物

**中图分类号:** TQ028.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2018) 03-0242-09

## 0 引言

聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)是一种半结晶性聚合物,其物理化学性质优良,在膜分离应用中,其作为一种优异膜材料受到人们广泛关注<sup>[1]</sup>,但 PVDF 膜材料本身的疏水性,导致在膜分离过程容易产生吸附污染,将膜孔堵塞,引起膜污染,影响工程的正常进行,从而制约了 PVDF 膜在水相分离体系中的应用<sup>[2-3]</sup>。所以对 PVDF 膜进行亲水化改性具有重要的实际意义。当前研究结果发现,对 PVDF 膜亲水改性主要包括两方面<sup>[4-5]</sup>:一是在膜制备过程中对膜材料基体进行改性,二是对成品膜的表面进行改性。在各种膜改性技术中,膜材料共混改性法由于其操作简单,逐渐成为膜制备和膜改性过程中常用方法,但由于添加剂通常是亲水的,在膜制备和运行过程中容易流失,导致膜结构和性能不稳定<sup>[6]</sup>。基于以上问题,2010 年,林先凯等<sup>[7]</sup>通过原子转移自由基聚合(ATRP)的方法直接

在聚偏氟乙烯(PVDF)粉末上接枝了温敏性材料 N-异丙基丙烯酰胺(NIAAm),实验结果表明,单体被成功接枝在 PVDF 主链上并且共聚膜呈现一定的温度敏感性。2016 年,刘京强等<sup>[8]</sup>以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为亲水性单体,甲基丙烯酸甲酯(MMA)为疏水单体,采用自由基共聚合法制得了两亲性共聚物 P(AMPS-co-MMA),将共聚物与 PVDF 共混制备了复合膜,实验结果表明,改性复合膜的吸水率增大,表面润湿性能增强。

本文以对-甲基丙烯酰胺基苯磺酸(P-(methacrylamide) benzenesulfonic acid, MABSA)为亲水性单体,碱化处理后带有双键的 PVDF 作为分子主链,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用自由基聚合法制备了两亲性的改性剂 PVDF-g-PMABSA。在改性剂的合成中,PVDF 作为聚合物的载体,是为了与基体的 PVDF 共混时相容性好。此外,对-甲基丙烯酰胺基苯磺酸分子结构中含有磺酸基团,因此该改性剂具有良好的亲水性。将改性剂与 PVDF 共混制备不

同浓度的 PVDF 复合膜,并研究和讨论了改性剂对共混复合膜微观结构和性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与设备

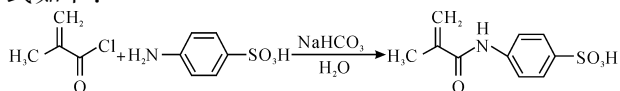
聚偏氟乙烯(PVDF,上海三爱富新科技股份有限公司);氢氧化钾(KOH,GB,杭州高晶精细化工有限公司);磷酸氢二钠(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);磷酸二氢钾(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);牛血清蛋白(BSA,南京奥多福尼生物科技有限公司);N,N-二甲基乙酰胺(DMAC,AR,天津市永大化学试剂有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,AR,天津市永大化学试剂有限公司);对氨基苯磺酸(98.0%, $C_6H_7NO_3S$ ,上海阿拉丁试剂有限公司);甲基丙烯酰氯(95%, $C_4H_5ClO$ ,上海阿拉丁试剂有限公司)。

YP2001N 电子天平(上海菁海仪器有限公司), Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪(美国热电公司), UV759 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), Ultra55 热场发射扫描电子显微镜(德国蔡司半导体有限公司), JC2000C 接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 MABSA 单体的合成

向 100 mL 的三口烧瓶中依次加入碳酸氢钠(10.00 g, 0.12 mol)、水(43 mL)、对氨基苯磺酸(8.70 g, 0.05 mol),该反应混合物先在常温下搅拌反应 30 min,然后在冰浴下向反应体系缓慢滴加甲基丙烯酰氯(6 mL, 0.06 mol),继续反应 3 h。通过 TLC 分析直至反应混合物的组分不在发生变化为止,向反应液中滴加几滴浓盐酸,调至 pH=1。加入 25 mL 正丁醇充分搅拌后,静置,分出有机相(4×25 mL)。有机相用无水硫酸钠干燥后,减压浓缩,残留物用水和异丙醇重结晶,得白色固体 9.80 g,收率 78.40%,熔点 82.8~83.2 °C。 $^1H$ NMR(400 MHz, DMSO)  $\delta$  9.94(s, 1H), 7.70(d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.59(d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 5.86(s, 1H), 5.52(s, 1H), 1.95(s, 3H);  $^{13}C$  NMR(101 MHz, DMSO)  $\delta$  = 167.33, 143.21, 143.16, 140.63, 140.42, 139.87, 139.73, 126.70, 119.89, 39.89; IR(KBr)  $\nu$ ( $cm^{-1}$ ): 3306, 3103, 3067, 1665, 1522, 1205。合成反应方程式如下:



#### 1.2.2 PVDF-g-PMABSA 共聚物的合成

取 20.00 g PVDF 粉置于 100 mL 10% (质量分数) 的 KOH 溶液中,于 60 °C 下搅拌反应 10 min, PVDF 粉由白色变为红棕色。将碱化后的 PVDF 粉用去离子水冲洗数次,在 120 °C 烘箱中干燥备用。取 6.00 g 碱化处理的 PVDF 粉在 70 °C 下溶解在 72 mL 的二甲基甲酰胺(DMF)中,磁力搅拌至形成均相溶液,加入 6.00 g MABSA 和 295.2 mg AIBN (偶氮二异丁腈),在  $N_2$  气氛中反应 12 h。反应完毕后加入过量甲醇析出产物,再用去离子水抽提 24 h 除去固体产物中残余的溶剂、单体及均聚物,即可获得 PVDF-g-PMABSA 共聚物。最后将共聚物在 80 °C 真空干燥 12 h,得产物 6.90 g,收率为 57.50%,接枝率为 13.04%。合成过程如图(1)所示。

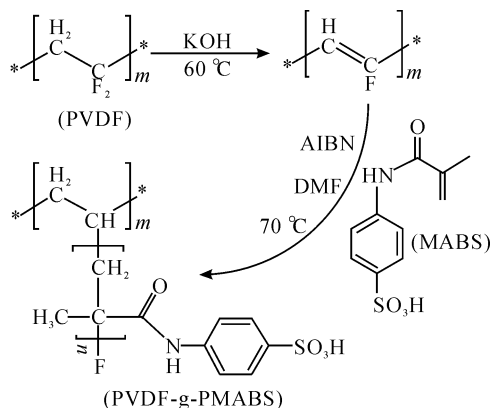


图1 PVDF-g-PMABSA 的合成路线

#### 1.2.3 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜的制备

各试样的铸膜液组成见表 1,按表 1 中的比例将 PVDF-g-PMABSA 溶解到 DMAC 中,再加 PVDF 粉,于 60 °C 下加热并搅拌 24 h,得到均一、透明的铸膜液,铸膜液于 20 °C 的真空干燥箱中静置脱泡。调整自动刮膜机刮刀厚度和刮膜速度,均匀地将铸膜液涂布在 PET 无纺布上,在空气中自然蒸发 30 s 后,浸入去离子水中成膜,将制得的膜在去离子水中浸泡 24 h 去除所有溶剂,待用。制备条件为室温(25±1) °C,水浴温度(30±1) °C,相对湿度 75%,膜厚度约为 150  $\mu m$ 。

表1 铸膜液组成

试样	$W_{PVDF}/\%$	$W_{DMAC}/\%$	$W_{PVDF-g-PMABSA(in DMAC)}/\%$
M0	15.0	85	0
M1	14.5	85	0.5
M2	13.5	85	1.5
M3	12.5	85	2.5
M4	11.5	85	3.5

#### 1.2.4 BSA 溶液的制备

分别称量 0.25 g 磷酸二氢钾和 1.25 g 磷酸氢

二钠,于 1000 mL 去离子水中搅拌溶解,制得 pH 值约为 7.4 的 PBS 缓冲溶液,然后称量 1.00 g 的 BSA 溶解在缓冲溶液中,浓度为 1.0 g/L,即用即配。

## 2 测试与表征

### 2.1 接枝率计算

接枝率(GD)计算公式<sup>[9]</sup>如下:

$$GD/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

其中: $m_1$  为纯 PVDF 的质量,g; $m_2$  为 PVDF-g-PMABSA 的质量,g。

### 2.2 孔隙率和平均孔径测定

孔隙率采用干湿膜重法测定,取 3 cm×3 cm 的膜样品( $M_0, M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$ ),分别称量膜的湿重( $m_1$ )和干重( $m_2$ ),测试条件为室温( $25 \pm 1$ )℃,膜孔隙率( $\epsilon$ )计算公式<sup>[10]</sup>如下:

$$\epsilon = \frac{(m_1 - m_2)/\rho_w}{(m_1 - m_2)/\rho_w + m_2/\rho_p} \quad (2)$$

其中: $\epsilon$  为膜孔隙率,%; $m_1$  为湿膜重量,g; $m_2$  为干膜重量,g; $\rho_w$  是纯水的密度; $\rho_p$  是复合膜的密度; $\rho_p$  的数值与 PVDF 的密度相近(1.765 g/cm<sup>3</sup>)。膜平均孔径的计算根据 Guerout-Elford-Ferry 方程式<sup>[11]</sup>得到:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon) \times 8\eta LVt}{\epsilon \times A \times \Delta P}} \quad (3)$$

其中: $\epsilon$  是膜的孔隙率,%; $\mu$  是水的粘度( $8.9 \times 10^{-4}$  Pa·s, 20℃); $L$  是膜的厚度,m; $J$  是渗透通量,L/(m<sup>2</sup>·h); $\Delta P$  是过滤实验的操作压力(0.1 MPa)。

### 2.3 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜水接触角测试

本实验采用躺滴法(Sessile drop method)测量膜表面的亲水接触角,具体实验过程如下:将平板膜在蒸馏水中浸泡 30 min,用氮气吹干并置于 50℃ 真空干燥烘箱中恒温干燥 3 h。将干燥好的膜片用双面胶黏贴在载玻片上,然后再膜片表面滴加一滴纯水,稳定一定时间后,用接触角仪(JC-2000C)测量亲水角。在每张膜片样品上找 5 个不同点测定亲水角,取平均值。测试条件为室温( $25 \pm 1$ )℃。

### 2.4 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜纯水渗透

通量和 BSA 截留率测试

过滤性能测试是在实验室自制的错流过滤评价装置上进行的,该装置膜的有效过滤面积为 23.6 cm<sup>2</sup>。测试通量时,膜先在 0.2 MPa 下预压 30 min,得到较为稳定的通量后,然后在 0.1 MPa 下进行测试,每 5 min 记录一次渗透液的重量。膜截留率的测定是采用 1 g/L 的 BSA 溶液作为过滤液,测试过程和

测试条件与测试纯水渗透通量相同。紫外可见分光光度计在 280 nm 下测定过滤前后的 BSA 浓度,计算出膜的截留率。

$$j = \frac{\Delta v}{\Delta t A} \quad (4)$$

$$R_{ej}/\% = \left(1 - \frac{C_{出}}{C_{进}}\right) \times 100 \quad (5)$$

纯水通量及截留率公式中: $j$  为膜通量,L/(m<sup>2</sup>·h); $\Delta v$  为渗透水体积,L; $A$  为膜有效面积; $\Delta t$  为得到  $\Delta v$  体积渗透水所需的时间,h; $R_{ej}$  为截留率,%; $C_{出}$  和  $C_{进}$  分别为溶液的进出浓度,g/L。

### 2.5 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜抗蛋白污染性能测试

#### 2.5.1 BSA 静态吸附试验

取 5 片 3 cm×3 cm 的膜片( $M_0, M_1, M_2, M_3$  和  $M_4$ )作为样品,将其置于 15 mL 0.5 g/L 的 BSA 溶液中,25℃ 下静置 24 h,测量膜片上 BSA 蛋白分子的残余量。计算公式<sup>[12]</sup>如下:

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{S} \quad (6)$$

其中: $Q$  为膜片上蛋白分子的残余量,μg/cm<sup>2</sup>;  $C_0$  为 BSA 溶液初始浓度,μg/L; $C$  为 BSA 溶液被膜片浸泡 24 h 后的浓度,μg/L; $V$  为 BSA 溶液的体积,L; $S$  为膜片的表面积,cm<sup>2</sup>。

#### 2.5.2 BSA 动态吸附试验

配置 1 g/L 的 BSA 溶液,在错流过滤评价装置中,分别用去离子水和 BSA 溶液作为过滤液。记录膜过滤 BSA 的通量以及过滤前后纯水通量, $J_0$  为膜纯水通量, $J_1$  为膜 BSA 溶液通量, $J_2$  为膜经过水力冲洗后的恢复通量。膜阻力计算,根据达西定律<sup>[13-14]</sup>,过滤膜的过滤通量  $J_v$  可用下式描述:

$$J_v = \frac{\Delta p}{\mu(R_r + R_{cp} + R_m)} = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (7)$$

其中: $R_r$  为膜污染阻力,m<sup>-1</sup>; $R_{cp}$  为浓差极化阻力,m<sup>-1</sup>; $R_m$  为膜自身阻力,m<sup>-1</sup>; $R_t$  为膜过程总阻力,m<sup>-1</sup>。测定膜纯水通量  $J_0$ ,由于  $R_r = R_{cp} = 0$ ,由公式(7)可得:

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (8)$$

测定膜过滤 BSA 溶液通量  $J_1$ ,由公式(7)可得:

$$J_1 = \frac{\Delta P}{\mu(R_r + R_{cp} + R_m)} \quad (9)$$

测定膜经过 BSA 污染后,用去离子水冲洗 30 min 后的纯水通量  $J_2$ ,由公式(7)可得:

$$J_2 = \frac{\Delta P}{\mu(R_r + R_{cp})} \quad (10)$$

由式(8)~(10),以及  $J_0, J_1, J_2$  的测定值可求出  $R_f, R_m, R_{cp}, F_{RR}$ 。  $F_{RR}$  计算公式如下:

$$F_{RR}/\% = \frac{J_2}{J_0} \times 100 \quad (11)$$

## 2.6 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜表面 Zeta 电位的测定

复合膜表面荷电性对膜抗蛋白污染能力有很大影响,本实验采用 SurPASS 固体表面 Zeta 电位分析仪来表征膜表面的流动电位,将  $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  的两个待测样品膜片放入可调间隙样品池,调节样品之间的间隙在  $0.10 \sim 0.15\text{ mm}$  范围内,测试过程中通过调节浓度为  $0.001\text{ mol/L}$  的氯化钾电解质的 pH 值,不同 pH 值下的电解质溶液中膜表面的流动电位值。通过 Helmholtz-Smoluchowski 方程<sup>[15]</sup>计算出膜表面的 Zeta 电位  $\zeta$  值。

$$\zeta = \frac{\Delta U_s}{\Delta p} \frac{\mu}{\epsilon \epsilon_0} \kappa \quad (12)$$

其中:  $\Delta U_s$  为膜表面流动电位差, V;  $\Delta p$  为膜表面实际压差, Pa;  $\epsilon_0$  为空白溶液介电常数, F/m;  $\epsilon$  为电解质溶液介电常数(无因次);  $\kappa$  为电解质溶液电导率, S/m。

## 2.7 结构表征

利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱( $^1\text{H NMR}$ )对共聚物 PVDF-g-PMABSA 结构进行表征。通过 X-射线光电子能谱(XPS)研究膜表面化学组成,扫描电子显微镜(SEM),来研究膜样品的表面及断面形貌。

# 3 结果与讨论

## 3.1 PVDF-g-PMABSA 共聚物的表征

### 3.1.1 红外光谱分析

采用红外光谱仪对 PVDF, 碱化 PVDF 和 PVDF-g-PMABSA 进行红外光谱分析,考察 PVDF 粉在接枝前后其化学结构的变化,分析结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, PVDF 粉经过碱化处理后在  $1633\text{ cm}^{-1}$  和  $2847\text{ cm}^{-1}$  较原膜出现新的特征吸收峰,新的特征峰分别为碳碳双键及不饱和碳氢键的伸缩振动峰<sup>[16]</sup>。碱化后的聚偏氟乙烯与单体发生共聚反应后在  $1517\text{ cm}^{-1}$  和  $1645\text{ cm}^{-1}$  处出现新的特征吸收峰,分别为苯环骨架的伸缩振动峰和酰胺基团中羰基的伸缩振动峰<sup>[17-18]</sup>。从分析结果中可知 PVDF 粉未经碱化处理后有双键生成,与单体发生共聚反应后,单体成功接枝到 PVDF 主链上。

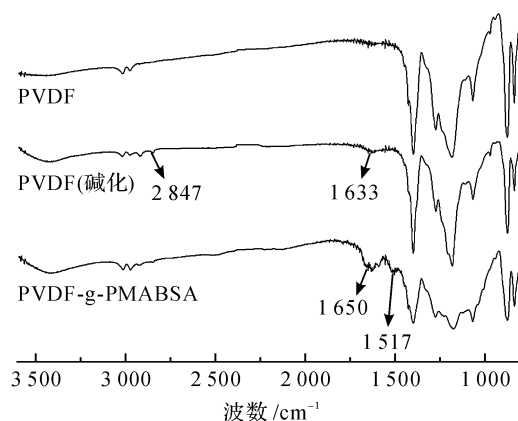


图2 改性前后 PVDF 粉末的红外光谱对比图

### 3.1.2 核磁共振谱图分析

图 3 分别为 PVDF 和共聚物 PVDF-g-PMABSA 的  $^1\text{H NMR}$ , PVDF 分子链存在“头头结合”(hh)和“头尾结合”(ht)两种构象,因此在  $\delta 2.24$  和  $2.90$  分别出现 ht 和 hh 的质子特征峰,水的质子峰出现在  $\delta 3.3$ <sup>[7]</sup>。在 PVDF-g-PMABSA 共聚物的谱线中,共聚物在  $\delta 1.23, 1.90, 7.50$  和  $7.90$  分别出现四个新的特征峰,分别为 PMABS 中甲基,亚甲基和苯环上质子的特征峰<sup>[19]</sup>,表明 MABS 成功接枝到 PVDF 上。

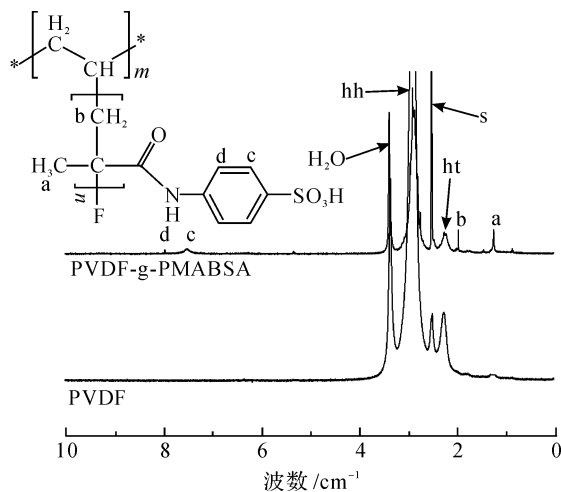


图3 PVDF 与 PVDF-g-PMABSA 的核磁氢谱

### 3.2 膜表面动态接触角分析

膜的亲疏水性直接影响膜的纯水通量和抗污染性能。PVDF 膜与 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜动态接触角分别如图 4 所示,原膜和共混膜初始接触角分别为  $83.51^\circ, 76.26^\circ, 73.89^\circ, 72.19^\circ, 65.36^\circ$ ,随着共混膜中共聚物含量的增加接触角在减小,说明膜表面的亲水性在增强。经过 180 s 后,膜接触角分别为  $68.72^\circ, 65.41^\circ, 59.59^\circ, 54.06^\circ, 52.10^\circ$ ,下降比例分别为 17.69%、15.20%、19.40%、



25.11%、21.65%，可以看出共混膜的润湿效果要优于原膜，对纯水的渗透能力在增强。

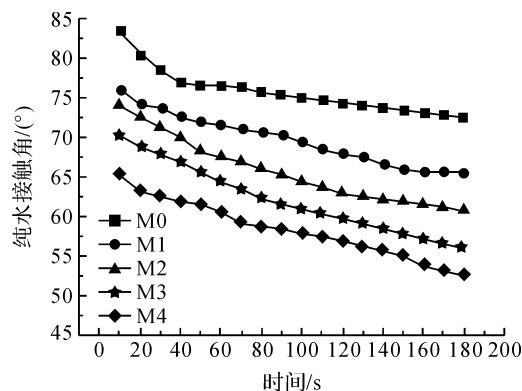


图4 原膜和复合膜纯水接触角随时间的变化

### 3.3 膜表面荷电性分析

图5显示的是PVDF膜、PVDF/PVDF-g-PMABSA共混膜在不同pH值条件下的zeta电位值。从图中可以看出，pH值在3~9范围内，PVDF膜和PVDF/PVDF-g-PMABSA复合膜表面都荷负电，膜表面电负性随着pH值的增加，而逐步增强<sup>[19]</sup>。PVDF膜表面荷负电的原因是因为KCl溶液中Cl<sup>-</sup>在PVDF膜表面的吸附，复合膜负电性增强的原因是因为膜表面有大量的磺酸基团。膜表面的负电荷越强，膜的抗污染性能越好，因为磺酸根作为亲水基团与水作用形成水化层，抑蛋白质分子在膜表面的吸附，从而提高了膜对抗蛋白质污染性能<sup>[20]</sup>。

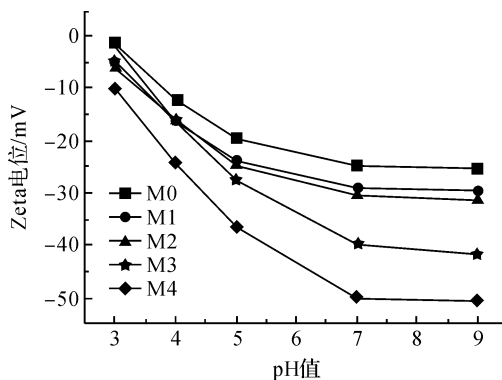
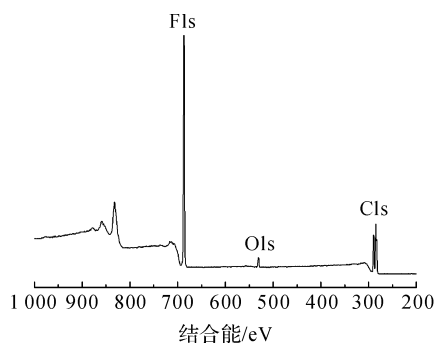


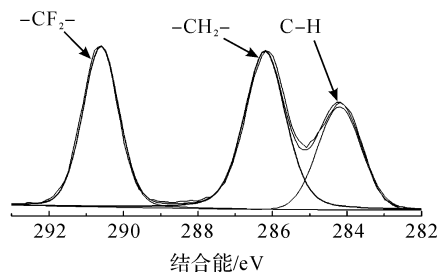
图5 不同pH值条件下膜表面的Zeta电位

### 3.4 膜表面化学组成分析

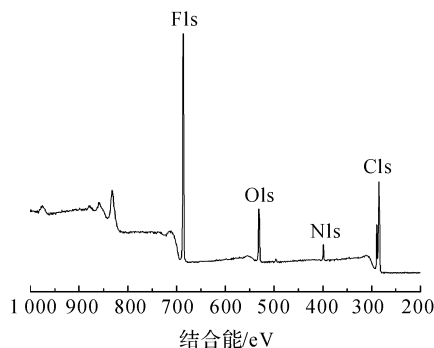
图6分别为原膜和复合膜的XPS分析谱图。从图6(a)和图6(c)的XPS全谱中发现，M1在400 eV出现N元素的信号峰，表明复合膜表面有共聚物的存在。分别对M0和M1进行C 1s的分峰处理，在290.60, 286.30 eV和284.81 eV出现三个信号峰，分别对应—CH<sub>2</sub>—，—CF<sub>2</sub>—以及C—H。M1在287.40 eV出现一个新的信号峰(见图6(d))，对应的官能团为H—N—C=O<sup>[21]</sup>，这表明膜表面有一定量PVDF-g-PMABSA改性剂存在。从表4可知—CF<sub>2</sub>—含量由原膜33.05%下降到21.43%，C—H含量由24.18%增大到28.64%，这是由于自由基聚合反应的发生，导致主链上—CF<sub>2</sub>—的减少，以及C—H含量增加，这与图1中聚合物结构的变化相一致。



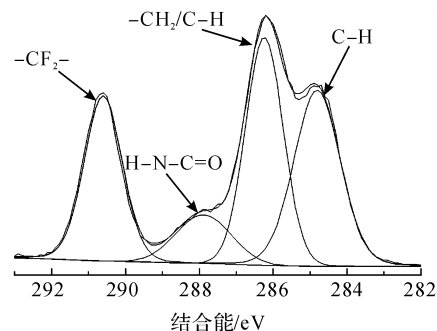
(a)原膜(M0)的XPS总谱



(b)原膜(M0)的C 1s谱图



(c)复合膜(M1)的XPS总谱



(d)复合膜(M1)的C1s谱图

图6 原膜(M0)和复合膜(M1)XPS谱图

表 2 膜表面化学组成

膜样品	表面元素相对含量/%				表面化学组成相对含量/%			
	C	N	O	F	CH <sub>2</sub> /C—N	CF <sub>2</sub>	C—H	N—C=O
M0	57.00	—	—	43.00	42.77	33.05	24.18	—
M1	57.80	4.22	9.30	28.22	39.70	21.43	28.64	10.23

### 3.4 膜结构分析

图 7 分别为 PVDF 膜和 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜的断面和表面微观结构 SEM 照片, PVDF 膜和复合膜断面都表现出典型的非对称结构, 由致密的皮层和多孔指状孔结构构成。PVDF 膜孔稀疏且分布不均匀, 皮层较厚, 皮层下存在少量指状孔结构。复合膜皮层较薄, 表面孔分布增多且孔径增大, 皮层下出现大孔结构, 大孔连通性较好, 亚层海绵结构疏松, 这是由于两亲聚合物 PVDF-g-PMABSA 的存在, 加快了溶剂-非溶剂的交换, 发生瞬时液-液相分离形成的大孔结构<sup>[21-22]</sup>。此外, 复合膜内部出现大孔结构, 该大孔导致膜纯水通量增加。随着复合膜中 PVDF-g-PMABSA 含量的增加, 内部大孔数量增加, 表面孔径变大, 这与表 2 中通过滤速法测得的空隙率和平均孔径数据一致。

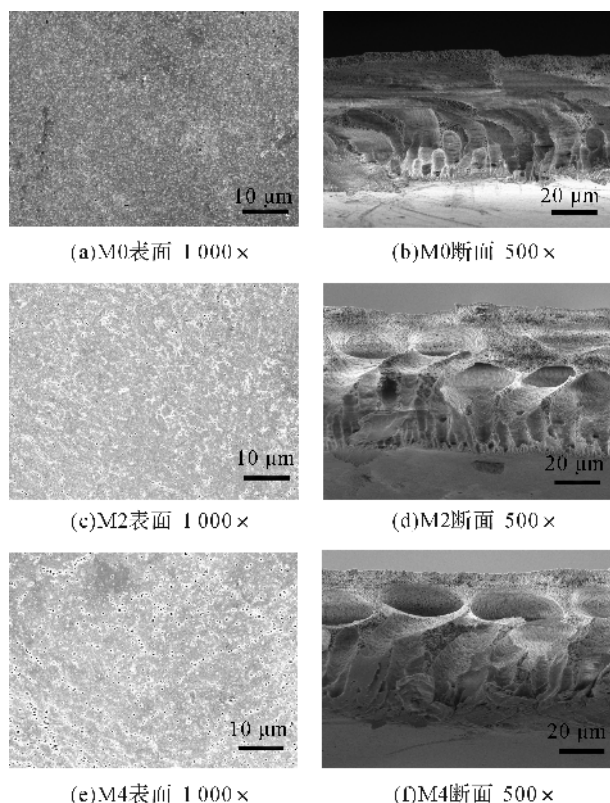


图 7 原膜(M0)和复合膜(M2, M4)表面和断面 SEM 照片

### 3.5 PVDF-g-PMABSA 对复合膜抗污染性能影响

#### 3.5.1 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜 BSA 静态吸附

由于 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜表面存在亲水性的 PMABS(见图 6), 导致膜亲水性增加, 在膜表面形成水化层, 可有效抵制蛋白质的吸附。图 8 为原膜与复合膜的静态吸附实验结果图, 从图 8 可以看出原膜在 BSA 溶液中浸泡 24 h 后, 其表面吸附量为  $40.00 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , M1 的吸附量为  $14.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。随着共混膜中 PVDF-g-PMABSA 含量的增加, 表面吸附量逐步下降(M4 的吸附量为  $3.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。

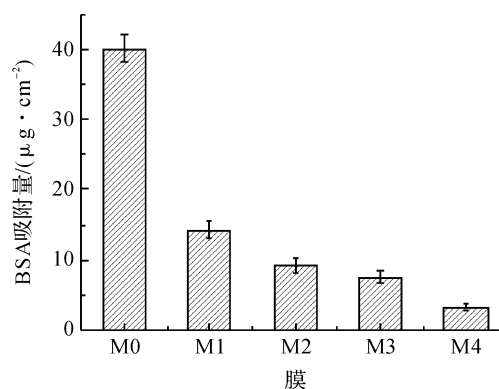


图 8 原膜和复合膜的 BSA 静态吸附

#### 3.5.2 PVDF-g-PMABSA 对 PVDF 膜水通量和截留率的影响

PVDF 膜和 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜纯水通量和 BSA 截留率如图 9 所示, 原膜的纯水通量为  $63.37 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 随着铸膜液中共聚物浓度的增加, 纯水通量逐渐增大, M4 的纯水通量增大到  $136.65 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。但是原膜和复合膜对 BSA 的截留率变化不大, 维持在 97.00% 到 98.00% 之间(见表 2)。纯水通量的增大与复合膜的亲水性和空隙率有关, 一方面随着两亲性共聚物的添加, 膜表面的亲水性提高, 在膜表面形成水化层, 促进水分子的

通过,另一方面膜的孔隙率从基膜的 69.69%增大到 M4 复合膜的 84.99%(见表 3),膜的孔隙率增大意味着水分子透过膜的阻力减小,这与膜阻力计算结果一致(见表 4),所以复合膜的纯水通量逐渐变大。膜对 BSA 截留率变化不大的原因是因为虽然膜的平均孔径在  $0.02 \sim 0.03 \mu\text{m}$  之间且逐渐增大,但是复合膜表面负电性越来越强(见图 5),对 BSA 的排斥力越来越大<sup>[20]</sup>,从而弥补了孔径增大带来的截留率变小的损失。

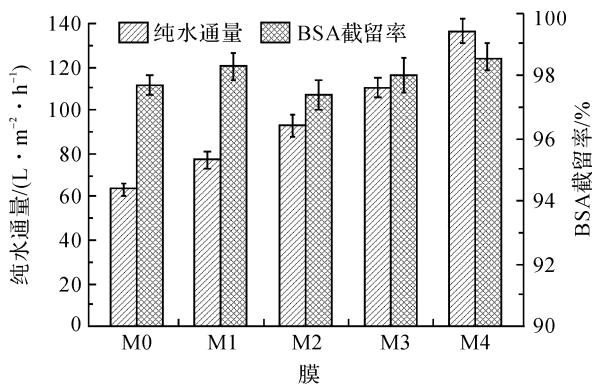


图9 复合膜和原膜纯水通量与 BSA 截留率

表3 原膜与复合膜性能分析

试样	$J_0 / (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$J_1 / (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$F_{RR} / \%$	$R_{ej} / \%$	$\epsilon / \%$	$R_m / \text{nm}$
M0	63.37	23.14	38.67	97.70	69.69	22.91
M1	77.14	48.24	72.03	98.29	80.69	23.73
M2	93.24	77.31	90.72	97.41	81.42	25.80
M3	110.51	87.73	96.98	98.01	83.56	27.43
M4	136.34	98.69	95.27	98.60	84.99	29.94

表4 膜动态过滤阻力分析

试样	$R_m / R_t / \%$	$R_{cp} / R_t / \%$	$R_f / R_t / \%$	$R_t \times 10^{12} / \text{m}^{-1}$
M0	38.68	4.52	61.32	16.50
M1	62.19	13.38	24.43	8.40
M2	79.66	12.19	8.14	5.23
M3	79.40	18.13	2.47	4.61
M4	72.21	24.20	3.59	4.09

### 3.5.2 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜 BSA 动态吸附

由于磺酸基团的存在, PVDF-g-PMABSA 为两亲性聚合物(亲水 PMABS 和疏水 PVDF), PVDF 主链使共聚物与 PVDF 能更好的混溶,而亲水性的 PMABS 段迁移到膜表面,使膜表面呈亲水性且荷负电。改性 PVDF 膜的分离和蛋白质污染性能通过循环错流过滤评价实验。图 10 给出了 PVDF 膜和不同质量比的 PVDF/PVDF-g-PMABSA(0.50%、1.50%、2.50%和 3.50%)复合膜渗透通量的变化情况,当共聚物的添加量为 3.50%时,纯水通量是 PVDF 膜的 2.5 倍。通过表 4 膜动态过滤阻力分析可知, PVDF 膜膜阻力( $R_m$ )和膜污染阻力( $R_f$ )分别为总阻力的 38.68%和 61.32%,膜污染成为 PVDF 膜纯水通量下降的主要影响因素,而复合膜膜污染阻力分别为总阻力的 24.43%、8.64%、2.47%和 3.59%(见表 4),表明其纯水通量的下降不是 BSA 在膜表面的吸附或堵塞膜孔造成的,主要是由于滤饼层的形成和浓差极化阻力导致。为了测试膜的抗污染性能,对膜清洗后的纯水通量( $J_2$ )进行测试, PVDF 膜与复合膜连续两个循环测试后,通量恢复率分别为 34.37%、68.47%、94.43%、97.82%和 85.54%(见表 3),从测试结果中可知复合膜相对于 PVDF 膜具有很好的抗蛋白吸附和较强的亲水性,纯水通量始终高于 PVDF 膜,吸附在膜表面的蛋白分子可通过简单水力清洗除去。

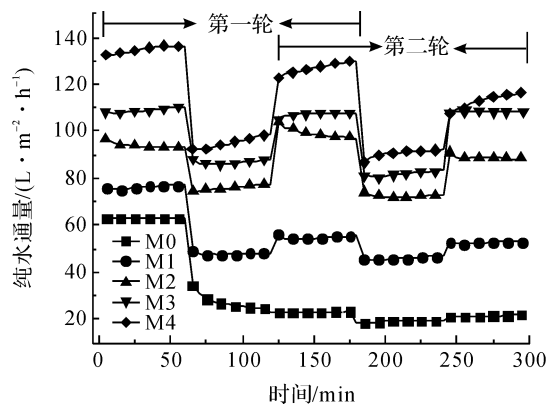


图10 原膜和复合膜的渗透通量随时间的变化

## 4 结 论

本文中,一种两亲性聚合物 PVDF-g-PMABSA 通过自由基聚合反应成功合成,且红外光谱与核磁

共振谱技术对聚合过程进行表征分析。以聚合物 PVDF-g-PMABSA 作为添加剂,采用共混技术对 PVDF 膜进行改性,制备兼具荷电且亲水的 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜。该复合膜以 PVDF 为分子主链,PMABSA 作为亲水分子刷,且均匀分布于复合膜表面和孔道中。共聚物中的骨架分子 PVDF 与铸膜液中作为基材的 PVDF 具有良好的相容性,有效避免复合膜制备以及膜运行过程中,共聚物因相容性差的缺陷而流失。从 SEM 结果可看出 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜表面多孔,内部有大孔,并且存在指状孔支撑层和相对疏松的海绵状亚层。从接触角和 Zeta 电位测试中发现,复合膜具有良好的亲水性和荷负电性。当聚合物 PVDF-g-PMABSA 添加量为 3.50% 时,其纯水通量由原膜的 63.37 L/(m<sup>2</sup>·h) 增加到 136.65 L/(m<sup>2</sup>·h),通量恢复率由原膜的 34.37% 增加到 85.54%,亲水性和抗污染性能都大幅增加。

#### 参考文献:

- [1] Kang G D, Cao Y M. Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes: A review[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463(1): 145-165.
- [2] 李文国,王乐译,张伟政,等. PVDF 膜污染控制及清洗方法探讨[J]. 水处理技术, 2014(3): 91-93.
- [3] 吴文志,陈桂娥. PVDF 膜亲水性改性研究进展[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2013, 13(2): 118-121.
- [4] 湛含辉,罗娟. 聚偏氟乙烯膜亲水改性的研究进展[J]. 湖南工业大学学报, 2011, 25(3): 31-36.
- [5] 邸玉静,赵劲彤,盛晓颖,等. 聚偏氟乙烯膜的亲水化改性研究进展[J]. 上海化工, 2009, 34(11): 24-27.
- [6] 孟晓荣,张海珍,王旭东,等. 聚合物共混对聚偏氟乙烯超滤膜结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(6): 79-83.
- [7] 林先凯,冯霞,陈莉. ATRP 法合成接枝共聚物 PVDF-g-PNIPAAm 及其分离膜的研究[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(2): 402-405.
- [8] 刘京强,崔巍巍,刘立柱,等. 两亲性共聚物 P(MMA-co-AMPS)对聚偏氟乙烯超滤膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(2): 7-12.
- [9] 高虹,段月琴,袁志好. 超亲水-水下超疏油 PVDF-g-PAA 多孔膜的制备及油水分离性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(6): 1208-1215.
- [10] Shi F, Ma Y, Ma J, et al. Preparation and characterization of PVDF/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes with different dosage of nano-TiO<sub>2</sub> particles [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 427(1): 259-269.
- [11] Liu J, Shen X, Zhao Y, et al. Acryloylmorpholine-grafted PVDF membrane with improved protein fouling resistance [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 52(51): 18392-18400.
- [13] 丁述基. 达西及达西定律[J]. 水文地质工程地质, 1986 (3): 37-39.
- [14] 曹占平,张景丽,张宏伟. 微滤膜过滤阻力机理及模型研究[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(1): 18-23.
- [15] Childress A E, Elimelech M. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 119(2): 253-268.
- [16] 闫凯波,郭贵宝,刘金彦. 四乙基氢氧化铵改性聚偏氟乙烯接枝聚丙烯酸油水分离膜的制备[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(8): 1565-1572.
- [17] Bera A, Kumar C U, Parui P, et al. Stimuli responsive and low fouling ultrafiltration membranes from blends of polyvinylidene fluoride and designed library of amphiphilic poly (methyl methacrylate) containing copolymers [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 481: 137-147.
- [18] Sharma P P, Gahlot S, Kulshrestha V. One Pot synthesis of PVDF based copolymer proton conducting membrane by free radical polymerization for electrochemical energy applications[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 20: 239-245.
- [19] 朱孟府,龚承元,苏建勇. 荷电微孔滤膜流动电位测量方法的研究[J]. 医疗卫生装备, 1996(1): 1-4.
- [20] 马旭敏,杜春慧,吴春金,等. 荷电 P(MMA-co-BVIm-Br)/PVDF 共混膜的制备及其抗污染性能研究[J]. 功能材料, 2015(1): 1079-1083.
- [21] Yu J Z, Zhu L P, Zhu B K, et al. Poly (N-isopropylacrylamide) grafted poly(vinylidene fluoride) copolymers for temperature-sensitive membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 366(1): 176-183.
- [22] Han Y, Song S, Lu Y, et al. A method to modify PVDF microfiltration membrane via ATRP with low-temperature plasma pretreatment[J]. Applied Surface Science, 2016, 379: 474-479.



## Preparation of PVDF/PVDF-g-PMABSA composite membranes with electrical charge and hydrophilicity and study on its protein fouling resistance

SHI Xingxing, CHEN Fengtao, CHEN Xiaobing, ZHU Jintao

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Amphiphilic copolymer PVDF-g-PMABSA was prepared by means of radical polymerization with P-methylacrylamide benzenesulfonic acid (MABSA) as hydrophilic monomer, alkalized polyvinylidene fluoride (PVDF) as hydrophobic skeleton, and azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator, and PVDF/PVDF-g-PMABSA composite membrane was synthesized with the method of non-solvent phase transformation (NIPS) with PVDF-g-PMABSA as additive and with blending modification technology. The analysis results of infrared spectroscopy (FTIR) and H-NMR indicate that PMABS has been successfully grafted to PVDF backbone. The surface texture and properties of the composite membrane were represented with a series of determination technologies, including X electron spectroscopy (XPS), surface contact angle (CA), Zeta potentiostat, and scanning electron microscope (SEM). Meanwhile, the efficiency of the composite membrane of separating bovine serum albumin (BSA) solution and its fouling resistance were studied. The results suggest that by adding 3.5% PVDF-g-PMABSA, the pure water flux of the composite membrane is increased from 63.37 L/(m<sup>2</sup> · h) to 136.65 L/(m<sup>2</sup> · h), and the flux recovery is increased from 34.37% to 85.54%.

**Key words:** P-methylacrylamide benzenesulfonic acid; PVDF membrane; antifouling modification; amphiphilic copolymer

(责任编辑:唐志荣)