

# 改性 PVDF 中空纤维膜抗污染性能研究

杨亮<sup>1,2</sup>, 魏俊富<sup>1,2</sup>, 赵孔银<sup>1,3</sup>, 张环<sup>1,2</sup>, 刘剑波<sup>2</sup>

(1. 天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地, 天津 300387; 2. 天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300387; 3. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 通过高能电子束辐照接枝丙烯酸制备了亲水改性 PVDF 中空纤维膜, 根据纯水通量和对牛血清白蛋白溶液、腐植酸溶液、酵母菌溶液的渗透性能研究 PVDF 膜表面亲水改性对抗污染的影响。结果表明: 辐照接枝改性使 PVDF 中空纤维膜的纯水通量提高了 1 倍; 改性膜对腐植酸溶液和酵母菌溶液的渗透通量下降率较原膜分别降低 58% 和 37%; 碱性条件下, 改性膜对牛血清白蛋白溶液的渗透通量下降率较原膜降低 35%。

**关键词:** 亲水改性; PVDF 中空纤维膜; 膜污染; 酵母菌; 腐植酸

**中图分类号:** TS102.528.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2013)04-0010-04

## Study on anti-fouling property of modified PVDF hollow fiber membrane

YANG Liang<sup>1,2</sup>, WEI Jun-fu<sup>1,2</sup>, ZHAO Kong-yin<sup>1,3</sup>, ZHANG Huan<sup>1,2</sup>, LIU Jian-bo<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** Hydrophilic modified PVDF hollow fiber membrane is prepared by grafting acrylic acid (AA) onto its surface by high energy electron beam. The pure water flux and permeation of bovine serum albumin (BSA) solution, humic acid (HA) solution, and saccharomycetes solution are considered to be the main parameters that to measure the anti-fouling property of modified PVDF membrane. The results indicate that the pure water flux of PVDF membrane improved nearly 1 times by hydrophilic modification. Compared to original PVDF membrane, the reduction rates of permeation flux of modified PVDF membrane for HA solution and saccharomycetes solution decrease 58% and 37%, respectively. The reduction rate of permeation flux of modified PVDF membrane for BSA solution decreases 35% compared with the original membrane in alkaline condition.

**Key words:** hydrophilic modification; PVDF hollow fiber membrane; membrane fouling; saccharomycetes; humic acid

PVDF 是一种性能优良的高分子材料, 其突出的化学稳定性、耐辐射特性、抗污染性和耐热性更使其在膜分离领域大显身手, 其中 PVDF 微滤膜和超滤膜已成功地应用于化工、电子、纺织、食品、生化等领域<sup>[1-2]</sup>。但 PVDF 树脂表面能极低, 有极强的憎水性, 易产生吸附污染, 使膜通量下降, 降低了膜的使用寿命<sup>[3]</sup>。膜的亲水改性对抗污染十分重要<sup>[4-6]</sup>, 因此改善 PVDF 分离膜的亲水性, 提高膜的抗吸附污染能力和降低膜运行中的动力消耗成为当前分离膜研究的热点<sup>[7]</sup>。本文以 PVDF 中空纤维超滤膜为基膜, 通过高能电子束引发

接枝聚合丙烯酸<sup>[8-9]</sup>, 得到改性 PVDF 中空纤维膜, 然后对其抗污染性能进行测试分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

所用原材料包括: 甘油, 分析纯, 天津市医药公司产品; 无水乙醇, 分析纯, 天津市江天化工有限公司产品; 丙烯酸(AA), 腐植酸(HA), 均为分析纯, 天津市光复精密化工研究所产品; 五水合硫酸铜, 化学纯, 天津

收稿日期: 2013-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51103102, 51078264); 天津市应用基础及前沿技术研究计划项目(09JCZDJC23200); 天津市科技创新专项资金资助项目(10FDZDSW01500)

第一作者: 杨亮(1987—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 魏俊富(1963—), 男, 教授, 博士生导师。E-mail: jfwei@tjpu.edu.cn

市化学试剂二厂产品;牛血清白蛋白(BSA),分析纯,联星生物科技公司产品;酵母菌,河北马利食品有限公司产品;蒸馏水,实验室自制;PVDF中空纤维超滤膜,采用外压式过滤,外径1200 μm,内径800 μm,天津膜天膜科技股份有限公司生产。

所用仪器包括:中空纤维膜水通量测试仪,自制;分析天平(TG326A),上海良平仪器仪表有限公司生产;双光束紫外分光光度计(TU-1910),北京普析通用有限公司生产;电热鼓风烘箱(DL102),天津市实验仪器厂生产;高能电子束,天津北方滨海辐照有限公司提供;Y82型接触角仪,承德试验机有限公司生产;TGA-Q5000热重分析仪,美国Pekin Elmer公司生产;S-4800场发射扫描电镜,日本日立公司生产。

## 1.2 改性PVDF中空纤维膜的制备

将PVDF中空纤维膜分别在蒸馏水、乙醇和蒸馏水中震荡清洗数小时,除去膜表面和膜孔中的粘附物质;将洗好的PVDF中空纤维膜分别浸泡在一定单体浓度的丙烯酸溶液中,然后在氮气保护下进行高能电子束辐照接枝改性;辐照完后分别用蒸馏水和乙醇洗净膜孔中和表面的均聚物,备用<sup>[9]</sup>。

本次试验过程中均选用接枝率为6.6%的接枝膜作为试验用膜。

## 1.3 结构与性能表征

利用Y82型接触角仪测定20℃下PVDF中空纤维膜表面纯水的接触角;采用TGA-Q5000热重分析仪对原膜和改性膜进行热分析;采用S-4800场发射扫描电镜(FESEM)观察膜表面及断面的形貌。

## 1.4 抗污染性能测试

分别配制20 mg/L的腐植酸溶液、1 g/L的酵母菌溶液和牛血清白蛋白溶液作为过滤液测试原膜和改性膜对天然有机物、活性生物体和蛋白质的抗污染性能。同时为了表征膜对自然水体的抗污染性能,还测试了2种膜对天津市凌庄子自来水厂取自滦河的水源水的过滤性能,试验时向2 L原水中加入20 mL 2 g/L的FeCl<sub>3</sub>溶液作为混凝剂,搅拌均匀,配制成20 mg/L的FeCl<sub>3</sub>水溶液。

膜对上述污染物的过滤性能采用实验室自制的膜评价仪进行测试。将洗净的改性膜和原膜制成一定规格的膜组件,然后在蒸馏水中浸泡24 h以除去膜丝表面及孔中的甘油。测量时将膜组件置于自制的水通量测试仪中,过滤池中加入2 L母液(腐植酸,酵母菌,牛血清白蛋白,滦河水源水)调节压力到0.15 MPa,预压20 min,使膜的渗透性能稳定,然后调节压力到0.1 MPa,测试膜的纯水通量和抗污染性能。膜的纯水通量

和渗透通量按公式(1)测定:

$$J = V / (S \times t) \quad (1)$$

式中:J为测试膜的纯水通量(L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>);V为渗出液体积(L);S为膜组件的有效膜面积(m<sup>2</sup>);t为时间(h)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性对膜亲水性能的影响

丙烯酸(AA)具有很强的亲水性,通过自由基反应使之接枝到其它疏水物质表面能够有效改善该物质的亲水性。图1所示为接枝改性前后PVDF中空纤维膜的表面接触角变化情况。

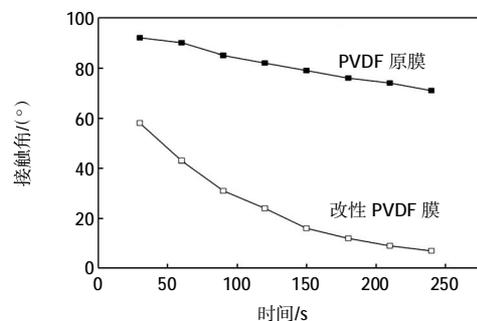


图1 改性前后PVDF中空纤维膜的接触角

Fig.1 Water contact angle of PVDF hollow fiber membrane before and after grafting modification

由图1可以看出,接枝率为6.6%的改性膜其接触角较原膜明显减小,说明通过接枝丙烯酸可使得PVDF中空纤维膜的亲水性有较大提高。

### 2.2 改性对膜表面形貌的影响

图2所示为PVDF原膜和改性膜的SEM图。

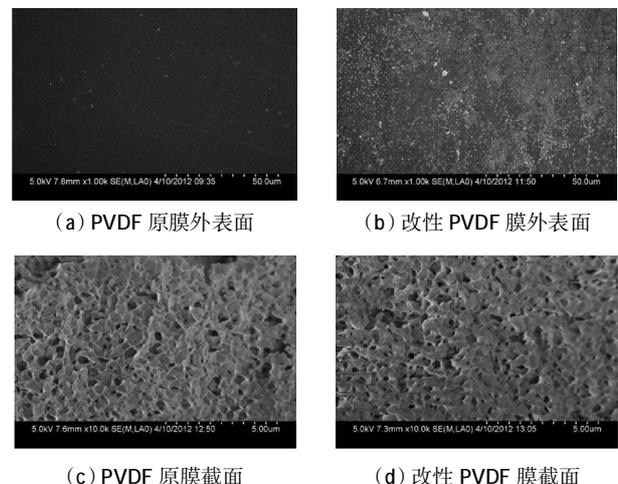


图2 PVDF基膜与改性膜的表面和截面形貌

Fig.2 Surface and cross-section morphologies of PVDF membrane and modified membrane

由图2可见,原膜表面光滑平整,而改性膜表面

变得粗糙不平,这是因为在接枝反应过程中 AA 链不断增长,最终形成块状聚合物覆盖在膜表面.但是,接枝前后 PVDF 膜的截面网状结构没有发生明显的变化,这说明接枝反应只发生在膜的表面,并未影响到膜截面的网状结构.

### 2.3 热重分析

图 3 所示为 PVDF 中空纤维基膜和接枝改性 PVDF 中空纤维膜(接枝率=6.6%)的 TG 曲线图.

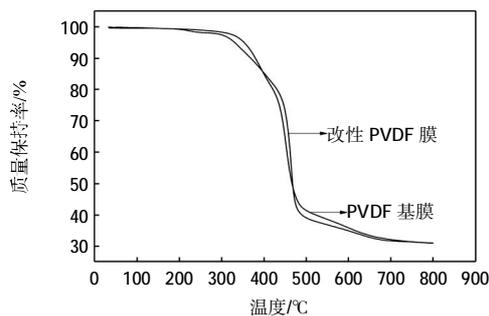


图 3 PVDF 中空纤维膜改性前后的 TG 曲线

Fig.3 TG curves of PVDF hollow fiber membranes before and after grafting modification

由图 3 中可以看出,PVDF 基膜的分解为 2 步,分别对应着添加剂和 PVDF 基体的分解,PVDF 基体从 438 °C 开始分解,最大分解温度为 452.1 °C;改性 PVDF 膜的热分解过程则分为 3 步,分别为接枝物、添加剂和 PVDF 基体的分解,接枝物丙烯酸的分解温度范围为 202 °C 到 278 °C,最大分解温度为 226.5 °C,PVDF 基体的最大分解温度为 464.2 °C,较原膜有了小幅提高,这可能是由于辐照引起 PVDF 链的自交联所导致的<sup>[10]</sup>.

### 2.4 亲水改性对纯水通量的影响

表 1 所示为改性前后膜的纯水通量,表中数值是在膜通量稳定后所取得的平均值.

表 1 改性前后膜的纯水通量

Tab.1 Pure water flux of membranes before and after modification

样品	纯水通量/(L·m <sup>2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
原膜	450±50
改性膜	1 027±35

由表 1 可以看出,改性后膜的纯水通量明显大于原膜的纯水通量,说明改性后 PVDF 中空纤维膜的亲水性得到了很大的提高.

### 2.5 亲水改性对膜抗污染性能的影响

#### 2.5.1 腐植酸对膜污染的影响

图 4 所示为 PVDF 原膜和改性膜在 20 mg/L 腐植酸溶液中的渗透通量.

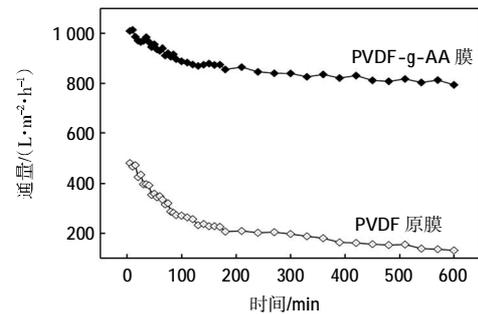


图 4 PVDF 中空纤维原膜和改性膜过滤 20 mg/L 腐植酸溶液时的渗透通量

Fig.4 Permeation flux of PVDF hollow fiber substrate membrane and modified membrane in 20 mg/L humic acid solution

由图 4 可以看出,随着过滤时间的增长,PVDF 原膜的渗透通量迅速下降,到 200 min 时,原膜的渗透通量下降了将近 60%;而 PVDF-g-AA 膜的渗透通量则下降的较为缓慢,到第 200 min 时,接枝膜的渗透通量则仅仅下降了大约 12%;连续过滤 10 h 之后,原膜的渗透通量下降了 78% (131 L/(m<sup>2</sup>·h)),而接枝膜的渗透通量则只下降了 20% (793 L/(m<sup>2</sup>·h)),说明 PVDF-g-AA 中空纤维膜对天然有机物(NOM)腐植酸具有良好的抗污染性.这是由于改性提高了 PVDF 中空纤维膜的亲水性,且接枝单体丙烯酸和污染物腐植酸之间存在静电排斥作用力,而未改性的 PVDF 疏水膜的表面极易粘附水中的天然有机物腐植酸等,从而造成膜污染.可见接枝 AA 改性有利于增强 PVDF 中空纤维膜对天然有机物的抗污染性.

#### 2.5.2 酵母菌对膜污染的影响

图 5 所示为 PVDF 中空纤维基膜和改性膜在 1 g/L 酵母菌溶液中的渗透通量.

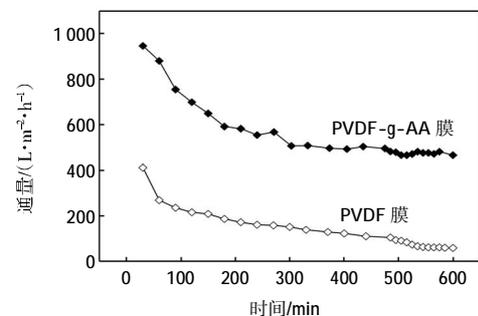


图 5 PVDF 中空纤维原膜和改性膜过滤 1 g/L 酵母菌溶液时的渗透通量

Fig.5 Permeation flux of PVDF hollow fiber substrate membrane and modified membrane in 1 g/L saccharomyces solution

由图 5 可以看出,在酵母菌溶液中,改性 PVDF 中

空纤维膜和原膜的渗透通量都随着过滤时间的延长而下降,但改性PVDF中空纤维膜的渗透通量下降速度比原膜缓慢.到90 min时,原膜的渗透通量下降了38%,而改性膜则下降了20%;连续过滤10 h之后,原膜的渗透通量下降了86% ( $58 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ),而接枝膜的渗透通量则只下降了49% ( $464 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ).实验结果表明PVDF-g-AA中空纤维膜对大颗粒活性生物体具有良好的抗污染性.这是由于改性PVDF膜表面的PAA接枝链对酵母菌产生亲水作用和静电排斥作用,但是由于酵母菌的体积较大( $5\sim 30 \mu\text{m}$ ),静电排斥力和疏水作用力不足以完全抵挡酵母菌粘附到膜表面上,所以其对酵母菌的抗污染性不及其对天然小分子有机物腐植酸的抗污染性.

### 2.5.3 牛血清白蛋白对膜污染的影响

图6所示为PVDF原膜和改性膜在不同pH条件下的牛血清白蛋白溶液中的渗透通量.

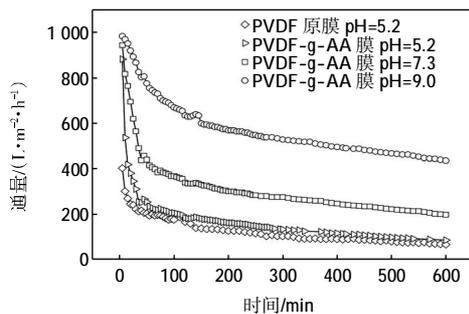


图6 PVDF中空纤维原膜和改性膜在0.01 g/L牛血清白蛋白溶液中的渗透通量

Fig.6 Permeation flux of PVDF hollow fiber substrate membrane and modified membrane in 0.01 g/L BSA solution

由图6可知,在pH=5.2的牛血清白蛋白溶液中,改性膜和原膜的渗透通量都急剧下降;随着溶液pH值的增大,改性膜的渗透通量下降趋势逐渐减缓,膜污染逐渐减轻.前60 min,原膜的渗透通量下降了51%,改性膜在3种pH值条件下的渗透通量分别下降了74%(pH=5.2)、57%(pH=7.3)和24%(pH=9.0);连续过滤600 min后,原膜的渗透通量下降了84%,改性膜的渗透通量则分别下降了90%(pH=5.2)、79%(pH=7.3)和55%(pH=9.0).

实验结果表明:PVDF-g-AA中空纤维膜在碱性条件下(pH=9.0)对牛血清白蛋白具有一定的抗污染性;在中性条件下(pH=7.3)对牛血清白蛋白的抗污染性较差;而在酸性条件下(pH=5.2)对牛血清白蛋白则完全不具有抗污染性.这是由于在pH=5.2时,正好处于牛血清白蛋白的等电点,此时牛血清白蛋白的净电

荷为零,而蛋白质上的氨基与膜表面的羧基又存在化学吸附作用,故而导致严重的膜污染;而在中性或碱性条件下,牛血清白蛋白带负电荷,碱性越强,牛血清白蛋白所带负电荷也越强,与膜表面的静电排斥作用也越强,而羟基的存在,也阻挡了膜表面羧基与蛋白质氨基之间的化学吸附,故而有效减缓牛血清白蛋白对膜的污染.

### 2.5.4 滦河水源水对膜污染的影响

图7所示为PVDF原膜和改性膜过滤滦河水源水的渗透通量.

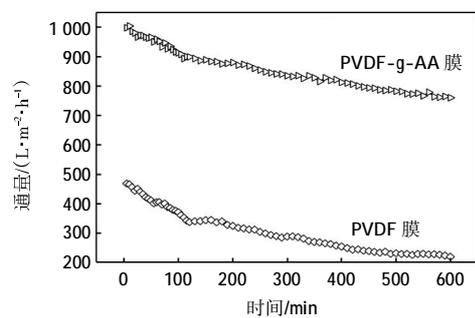


图7 PVDF中空纤维原膜和改性膜过滤滦河水源水的渗透通量

Fig.7 Permeation flux of PVDF hollow fiber substrate membrane and modified membrane in source water of River Luan

由图7可以看出,随着过滤时间的增长,PVDF原膜和PVDF-g-AA膜对原水的渗透通量都呈下降趋势,且原膜的下降速度大于改性膜.前120 min,原膜的渗透通量下降了28%,而改性膜的渗透通量仅下降了10%;连续过滤600 min后,原膜的渗透通量下降到 $216 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,下降幅度为55%,而改性膜的渗透通量则下降到 $760 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,下降了24%.实验结果表明PVDF-g-AA中空纤维膜对滦河水源水具有比PVDF原膜更好的抗污染性.这是由于PVDF-g-AA膜表面PAA接枝链的亲水作用和静电排斥作用阻挡了水源水中的有机物以及带电胶体粒子在膜表面的粘附.

## 3 结论

(1) 通过高能电子束辐照接枝丙烯酸对PVDF中空纤维膜进行亲水改性,成功提高了PVDF中空纤维膜的纯水通量,使之由 $450 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提高到 $1027 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ .

(2) 改性PVDF-g-AA中空纤维膜对腐植酸、酵母菌、滦河水源水具有良好的抗污染性.

(下转第42页)

- Improvement of mechanical properties of polylactide (PLA) spunbonds with a trial needle processing machine[J]. Textile Machinery Society of Japan, 2002, 55(1): 53-58.
- [23] 张闯, 计建中, 段腊梅. 聚乳酸纺粘针刺非织造布生产工艺探讨[J]. 非织造布, 2007(6): 25-27.
- [24] 倪冰选, 焦晓宁. 纺粘水刺复合非织造布的发展概况[J]. 产业用纺织品, 2010(1): 1-4.
- [25] WATZL A. Spunbonding and spunlacing - two leading technologies coming together[C]//International Nonwovens Technical Conference. Denver: INDA-TAPPI, 2000: 23-29.
- [26] BLECHSCHMIDT D, FUCHS H, LINDNER R. 聚乳酸可生物降解纺粘非织造布-工艺与产品参数[J]. 张静峰, 译. 国际纺织导报, 2004(4): 49-53.
- [27] BLECHSCHMIDT D, LINDNER R, ERTH H, et al. 产业用聚乳酸纤维纺粘非织造布[J]. 王英梅, 李雪纯, 译. 国际纺织导报, 2008(12): 51-56.
- [28] BLECHSCHMIDT D, FUCHS H, LINDNER R. Biologically degradable spunbonded nonwovens from PLA -process and product parameters[J]. Technical Textiles, 2004(3): 156-162.
- [29] BLECHSCHMIDT D, LINDNER H, ERTH H, et al. Spunbonded nonwovens made from polylactides for technical applications[J]. Chemical Fibers International, 2008(3): 190-193.
- [30] KHAN A Y, WADSWORTH L C, RYAN C M. Polymer-laid nonwovens from poly (lactide) resin [J]. International Nonwovens Journal, 1995(7): 69-73.
- [31] BLECHSCHMIDT Dieter, SCHILDE Wolfgang. Biologically degradable spunbonded nonwovens -process engineering and product parameters[J]. EDANA -European Disposables And Nonwovens Association, 2004, 10(4): 457-498.
- [32] LUNT Jim. 用于非织造材料的聚乳酸 [J]. 产业用纺织品, 2006(1): 18-22.
- [33] MATSUNAGA Atsushi. Biodegradation behavior of a sheath/core type of bi-component spunbond nonwovens made from poly (butylene succinate)/poly (lactic acid) [J]. Journal of the Society of Fiber Science & Technology, 2012(68): 218-224.
- [34] 赵耀明. 绿色纤维及环保型非织造布 [J]. 非织造布, 2006(3): 8-11.
- [35] 赵晓慧, 靳向煜, 陈旭炜. 聚乳酸非织造布的降解及其纤维的鉴别[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2004(4): 84-88.
- [36] SHI B, TOPOLKARAEV V, WANG J. Biopolymers, processing, and biodegradation[J]. Renewable and Sustainable Polymers, 2011(1063): 117-132.
- [37] EHRET P. Biodegradable nonwovens based on renewable resources one answer: Deposa[J]. International Nonwovens Conference, 1996(6): 11-13.
- [38] SMITH Brandon R, WADSWORTH Larry C, KAMATH M G, et al. Development of next generation biodegradable much nonwovens to replace polyethylene plastic [C]//Presentation at International Conference on Sustainable Textiles. Wuxi: American Association of Textile Chemists & Colorists, 2008: 21-24.
- [39] 吴改红, 刘淑强. 纺丝温度对可降解聚乳酸长丝性能的影响[J]. 合成纤维, 2012(1): 20-22.
- [40] SPRUIELL J E, MEZGHANI K, RYAN C M, et al. PLA -new material for nonwovens [C]//Largest International Nonwovens Technical Conference. USA: INDA-TEC, 1997: 25-36.
- [41] ZHAO Bo. Experimental study and numerical analysis for prediction of the fibre diameter of polylactic Acid (PLA) spunbonded nonwovens [J]. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2010(17): 82-86.
- [42] 常过, 邓炳耀, 刘庆生, 等. PLA 纺粘非织造材料的制备和表征[J]. 纺织学报, 2012, 34(8): 35-39.
- [43] MOCHIZUKI M. Textile applications[J]. Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, 2011(4): 469.

(上接第 13 页)

(3) 牛血清白蛋白对 PVDF 原膜污染严重且不可逆; 在酸性和中性条件下, 牛血清白蛋白可对 PVDF-g-AA 膜造成严重不可逆的膜污染, 而在碱性环境中这种污染则不那么严重且是可逆的。

#### 参考文献:

- [1] YANG Z Y. Use of membrane in wastewater treatment in China, experiments with hollow fiber membranes in abioreact [J]. Ber Siedlung Swasser Wirtsch, 1997, 145: 75-86.
- [2] DEGEN Peter John. Polyvinylidene fluoride membrane and method for removing viruses from solutions: US, 5736051 [P]. 1998-04-07.
- [3] 吕晓龙, 胡保安, 马世虎. 聚偏氟乙烯中空纤维膜有机污染的化学清洗研究[J]. 天津工业大学学报, 2004, 23(4): 187-193.
- [4] 韩珣, 黎雁, 吕晓龙. 聚偏氟乙烯中空纤维膜化学接枝改性研究[J]. 膜科学与技术, 2007, 23(2): 15-19.
- [5] 苗小郁, 李建生, 王连军, 等. 聚偏氟乙烯的亲水化改性研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 56-59.
- [6] 陆晓峰, 陈仕意, 刘光全, 等. 超滤膜的吸附污染研究[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(1): 37-41.
- [7] 李涛. 改性对 PVDF 膜生物处理性能和膜污染的影响研究 [J]. 给水排水, 2009, 35(11): 157-159.
- [8] 罗子安, 魏俊富, 赵孔银, 等. 辐照接枝改性对 PVDF 中空纤维膜性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2012, 31(3): 6-10.
- [9] WANG X L, WEI J F, DAI Z, et al. Preparation and characterization of negatively charged hollow fiber nanofiltration membrane by plasma-induced graft polymerization [J]. Desalination, 2012, 286: 138-144.
- [10] NASEL M M, SAIDI H, DAHLAN K Z M. Electron beam irradiation effects on ethylene-tetrafluoroethylene copolymer films [J]. Radiat Phys Chem, 2003, 68: 875-883.