

EAA及致孔剂PEG400改性PVDF膜的结构及其渗透性能

薛禹¹, 谭妍妍¹, 张道海^{1*}, 罗筑³, 秦舒浩^{1,2,3}, 武晓^{1,2,3*}

(1. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550014; 3. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 为了调控聚偏氟乙烯(PVDF)膜的孔状结构和性能, 以乙烯丙烯酸(EAA)为添加剂、PEG400为致孔剂, 通过浸入沉淀相转换法制备了PVDF/EAA复合膜。采用SEM、FTIR表征了其结构和成分; 对复合膜的渗透性能和抗污染性能进行了测试, 考察了不同EAA、PEG400质量分数对复合膜结构和性能的影响。结果表明, 与未加EAA的PVDF膜(E-0)相比, PVDF/EAA复合膜表现出更高的渗透性能、分离性能和抗污染性能。EAA可以改善复合膜表面的亲水性, PEG400可以提高铸膜液和凝固浴之间的亲和性, 加快成膜速率, 从而在膜表面形成更多的孔洞。当EAA质量分数为3%, PEG400的质量分数为4%时, PVDF/EAA复合膜(E-3)的纯水渗透通量和牛血清白蛋白截留率分别为271.57 L/(m²·h)和64.83%, 比E-0分别提高了486.42%和116.10%; 通量恢复率和总污染率分别为75.97%和46.51%, 比E-0分别提升了19.37%和降低了26.92%。当EAA的质量分数为3%, PEG400的质量分数为3%时, PVDF/EAA复合膜(P-3)的孔隙率为53.33%, 平均孔径为4.55 nm, 比未加PEG400的PVDF/EAA复合膜(P-0)的孔隙率和平均孔径分别提高了33.33%和88.02%。

关键词: 聚偏氟乙烯; 聚乙烯丙烯酸; 致孔剂; 渗透性能; 抗污染性能; 水处理技术

中图分类号: TQ051.893 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2024)07-1606-09

Structure and permeability of PVDF membranes modified with EAA and porogenic agent PEG400

XUE Yu¹, TAN Yanyan¹, ZHANG Daohai^{1*}, LUO Zhu³, QIN Shuhao^{1,2,3}, WU Xiao^{1,2,3*}

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, National Engineering Research Center for Composite Modified Polymer Materials, Guiyang 550014, Guizhou, China; 3. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: To modulate the pore structure and performance of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane, a series of PVDF/ethylene acrylic acid (EAA) composite membranes were prepared by immersion precipitation phase conversion method using EAA as additive and PEG400 as porogenic agent, and then characterized by SEM and FTIR. The permeability and anti-fouling performance of the composite membranes were analyzed, while the effects of EAA and PEG400 mass fractions on the structure and properties of the composite membranes were investigated. The results showed compared with the PVDF membrane (E-0) without EAA, PVDF/EAA composite membranes exhibited higher permeability, separation performance and pollution resistance. EAA improved the surface hydrophilicity of the composite membrane, while PEG400 enhanced the affinity between the casting liquid and the solidification bath, accelerated the membrane formation rate thus leading to more pores formed on the membrane surface. PVDF/EAA

收稿日期: 2023-07-07; 定用日期: 2023-09-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230555

基金项目: 国家自然科学基金项目(52163001); 贵州省省级科技计划项目(黔科合平台人才-CXTD[2021]005、黔科合平台人才-GCC[2022]010-1、黔科合支撑[2023]一般347、黔科合平台人才-GCC[2022]043); 贵阳市专家工作站资助项目(ZJGZZ2021-07); 贵州民族大学科研平台资助项目(GZMUGCZX[2021]01); 贵阳市观山湖区科技计划项目(观科合同[2022]2号)

作者简介: 薛禹(1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1219609541@qq.com。联系人: 张道海(1981—), 男, 研究员, E-mail: zhangdaohai6235@163.com; 武晓(1988—), 女, 高级工程师, E-mail: 708825997@qq.com。

composite membrane (E-3), prepared with 3% EAA and 4% PEG400 (both are mass fraction, the same below), exhibited a pure water permeability of 271.57 L/(m²·h) and bovine serum albumin retention of 64.83%, which were 486.42% and 116.10% higher than that of E-0, respectively, a flux recovery rate of 75.97% and total contamination rate of 46.51%, which were 19.37% higher and 26.92% lower than E-0. PVDF/EAA composite membrane (P-3) with 3% EAA and 3% PEG400 showed a porosity of 53.33% and an average pore size of 4.55 nm, which were 33.33% and 88.02% higher than that of PVDF/EAA composite membrane (P-0) without PEG400, respectively.

Key words: polyvinylidene fluoride; polyethylene acrylic acid; porogenic agents; permeation properties; anti-fouling properties; water treatment technology

膜分离技术已在气体净化^[1]、水处理^[2]、制药^[3]、抗菌^[4]和环境治理等行业展现出应用潜力。膜作为膜分离技术的核心,对其效率和实际应用具有重要影响。目前,几乎所有的用于工业过程的膜均由聚合物或无机材料制造,其中聚合物膜^[5]由于价格低廉且易于制备,在实际应用中占据了主导地位。

聚偏氟乙烯(PVDF)膜是一种聚合物膜,不仅具有良好的机械强度、热稳定性、极好的耐候性和化学稳定性,还具有优异的介电性能和机械性能。PVDF膜适用于各种分离、过滤和处理过程,成为工业领域中的重要膜材料之一^[6]。然而,纯PVDF膜的疏水性导致其截留率低、水通量低和防污性差,从而限制了其进一步的发展和應用。将PVDF与亲水材料混合可以改善PVDF膜的性能^[7],其中,最简单的构建PVDF混合基质膜的方法是将PVDF与亲水性较高的材料混合,如聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙烯丙烯酸(EAA)等。该法可以有效增加膜的亲水性,改善其水渗透通量和防污性能。LYU等^[8]通过聚氨酯与PVDF直接共混改性,制备出聚氨酯/PVDF复合膜,改善了PVDF膜的亲水性和抗污性。乐茜蓉等^[9]制备了GO/TiO₂/PVDF复合超滤膜,表现出良好的亲水性和抗污性能。

EAA是一种热塑性树脂,具有超高的机械性能、优良的附着力和易加工性,已广泛应用在黏合剂、密封材料、水性溶剂等方面^[10]。由于EAA中的丙烯酸含有大量的羧基,因此表现出轻微的亲水性^[11]。周晓吉等^[12]通过添加EAA和PVP对PVDF膜进行共混改性,结果表明,在一定程度上,EAA的添加可以改善膜的亲水性和疏油性,并且增强膜的抗污染能力。然而,目前对于EAA作为PVDF添加剂的研究还很少,尤其是在膜分离应用方面的研究还十分有限。此外,不同EAA添加量的考察也还不够充分,特别是在改善材料物理和化学性能方面,还需要进一步探索。不同相对分子质量的乙二醇(PEG)对膜分离性能有不同的影响,通常较低相对分子质量的PEG可以增加膜的通透性,提高分离效率,但同时也可能使得膜对较大分子的阻隔

能力降低;而较高相对分子质量的PEG则通常可以提升膜的分离能力。

因此,本研究拟采用EAA为亲水改性添加剂、PEG400为致孔剂,考察不同添加量的EAA和PEG400对复合膜的微观结构、渗透性能和抗污染性能的影响。旨在为膜材料的开发和应用提供有益的指导,明确添加剂和致孔剂的作用机制,进而推动膜分离技术的进一步发展和应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVDF(6020),工业级,美国SOLVAY公司;EAA(5980I),工业级,美国Dow Chemical公司;PEG400,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),德国巴斯夫化学公司;牛血清白蛋白(BSA),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无纺布,上海天略纺织新材料有限公司;去离子水,自制。

NDJ-5S型旋转黏度计,上海昌吉地质仪器有限公司;Quanta250FEG型场发射扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Nicolet公司;DSA25S型接触角测试仪,德国KRUSS公司;752G型紫外-可见分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司。

1.2 PVDF/EAA复合膜的制备

采用浸入式沉淀相转换法制备PVDF/EAA复合膜。首先,将PVDF和一定添加量的EAA溶解于DMAc中,加入一定量的致孔剂PEG400,在70℃下以1000 r/min的转速连续机械搅拌8 h,制备铸膜液,保持70℃静置16 h以消除气泡。之后用胶带将PET无纺布(厚度150 μm)从背面固定在玻璃板上,倾倒入铸膜液在PET无纺布上,并使用铸造刀在其表面刮出厚度为400 μm的膜,之后,立即将玻璃板整体浸入含水的30℃凝固浴中,凝胶化30 min后,将膜转移到去离子水中,浸泡48 h以去除残留的溶剂,制备得到厚度约为100 μm的PVDF/EAA

复合膜，在 4 °C 的去离子水中保存，然后进行下一步实验，具体配方如表 1 所示。

表 1 不同膜的铸膜液配方

Table 1 Casting solution formula for different membranes

样品	w(PVDF) /%	w(EAA) /%	w(PEG400) /%	w(DMAc) /%
E-0	16	0	4	80
E-2	14	2	4	80
E-3	13	3	4	80
E-4	12	4	4	80
E-6	10	6	4	80
E-8	8	8	4	80
P-0	13	3	0	84
P-1	13	3	1	83
P-2	13	3	2	82
P-3	13	3	3	81
P-4	13	3	4	80
P-5	13	3	5	79

1.3 PVDF/EAA 复合膜的表征

铸膜液黏度测定：采用旋转黏度计对铸膜液的黏度进行测试。将未降温的（70 °C）铸膜液进行真空脱泡，迅速将铸膜液倒入 10 mL 量杯中，之后将旋转黏度计的金属转子伸入量杯中，在铸膜液中自由旋转，保持 25 °C，每个样品测试 3 次并取其算术平均值。SEM 测试：对复合膜的表面和断面微观结构进行测试，首先，在 35 °C 下将复合膜置于鼓风干燥箱中干燥 24 h；随后，将复合膜剪成合适大小，并用导电胶黏贴在圆盘表面制样，断面在测试之前需要将复合膜用液氮进行脆断，选择断面略平整的位置黏贴在圆盘上；然后，将圆盘放于粒子喷射仪中，使用粒子喷射仪喷金 2 次，每次 60 s；完成喷金后，将圆盘置于 SEM 中，观察复合膜的微观形貌。FTIR 测试：使用傅里叶变换红外光谱仪对复合膜表面的特征化学结构进行分析，先将复合膜放入 35 °C 的鼓风干燥箱中干燥 24 h；之后将复合膜剪为片状，进行 FTIR 测试。接触角测试：采用接触角测试仪对复合膜的水接触角进行测试，先将复合膜样品在 35 °C 下干燥 24 h，将复合膜裁剪为合适大小，并用双面胶固定于载玻片上，对每个复合膜至少选取 3 个不同的位置进行测试，测试时间均为 1 min，最后取算术平均值。孔隙率测定：通过湿膜和干膜的质量差来测量，首先，将 PVDF/EAA 复合膜用干净的剪刀剪成 2 cm×2 cm 正方形样品，并测量剪下的样品的厚度；接着，将膜浸泡在去离子水中至少 12 h，以确保彻底湿润；然后，用滤纸将样品膜表面的水擦干，称量样品膜的质量；最后，将膜放在 60 °C 的真空干燥箱中干燥，使水从膜孔

中蒸发出来，直到质量不再发生变化为止，称量干燥后的样品膜质量^[13]。采用式（1）计算样品膜的孔隙率：

$$\eta / \% = \frac{m_w - m_d}{\rho \cdot S \cdot \delta} \times 100 \quad (1)$$

式中： η 为膜的孔隙率，%； m_w 为湿润的膜质量，g； m_d 为干燥的膜质量，g； S 为样品膜面积，4 cm²； δ 为样品膜厚度，cm； ρ 为去离子水的密度，1.0 g/cm³。

使用 Guerout-Elford-Ferry 方程〔式（2）〕来计算复合膜的平均孔径：

$$K_m = \sqrt{(2.9 - 1.75\eta) \cdot (8\beta \cdot n \cdot J_0) / (\eta \cdot L \cdot \Delta M)} \quad (2)$$

式中： K_m 为膜的平均孔径，nm； β 为纯水在 25 °C 时的黏度，0.89 mPa·s； n 为膜厚度，cm； L 为膜面积，cm²； J_0 为膜的纯水通量，L/(m²·h)； ΔM 为跨膜压力，0.1 MPa^[5]。

1.4 PVDF/EAA 复合膜渗透性能测试

采用自制改良的渗透通量测试装置^[14]（图 1）对复合膜纯水渗透通量进行测试。

在 25 °C、0.15 MPa 下对复合膜进行渗透性能测试。将去离子水作为进料液，测试时，先将复合膜在 0.15 MPa 下预压 30 min；随后，在 0.1 MPa 下对复合膜进行 15 min 的过滤测试，并记录平均测量值，按式（3）计算纯水渗透通量：

$$J_w = V / (A \cdot t) \quad (3)$$

式中： J_w 为纯水渗透通量，L/(m²·h)； V 为过滤液水的体积，L； A 为过滤膜有效过滤面积，m²； t 为过滤时间，h。

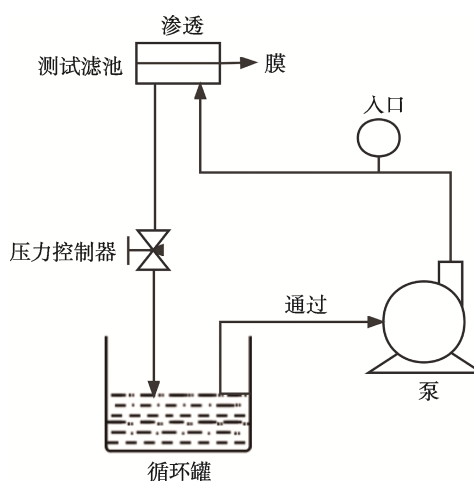


图 1 渗透性能测试设备的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of penetration performance test equipment

使用质量浓度为 1.0 g/L 的 BSA 水溶液作为膜截留率测试的进料液，测试条件与纯水渗透通量测试一致，并收集渗透过程中 15 min 内的 BSA 过滤

液, 通过紫外-可见分光光度计在 280 nm 波长下测定进料液与过滤液中 BSA 的吸光度, 并分别计算 BSA 的质量浓度, 得到吸光度 (y) 与 BSA 质量浓度 (x) 的标准曲线方程为 $y=6.251 \times 10^{-3}x+1.3253 \times 10^{-2}$ ($R^2=0.9996$)。BSA 截留率及 BSA 溶液渗透通量按式 (4) 和 (5) 进行计算:

$$R/\%=(\rho_0-\rho_1)/\rho_0 \times 100 \quad (4)$$

$$J_{BSA}=V/(A \cdot t) \quad (5)$$

式中: R 为 BSA 截留率, %; ρ_0 和 ρ_1 分别为进料液和过滤液中 BSA 的质量浓度, mg/L; J_{BSA} 为 BSA 渗透通量, L/(m²·h); V 为 BSA 过滤液体积, L; A 为过滤膜有效过滤面积, m²; t 为过滤时间, h。

1.5 PVDF/EAA 复合膜抗污染性能测试

采用自制的渗透通量测试装置对复合膜抗污染性能进行测试。复合膜进行纯水测试及 BSA 溶液截留率测试后, 将复合膜通过超声清洗仪在常温下超声 10 min 以去除污染, 再重新测试复合膜的纯水渗透通量, 通过式 (6)~(10) 计算通量恢复率、总污染率、可逆污染率和不可逆污染率。

$$J_{w1}=V/(A \cdot t) \quad (6)$$

$$FRR/\%=J_{w1}/J_w \times 100 \quad (7)$$

$$DR_t/\%=(J_w-J_{BSA})/J_w \times 100 \quad (8)$$

$$DR_r/\%=(J_{w1}-J_{BSA})/J_w \times 100 \quad (9)$$

$$DR_{ir}/\%=(J_w-J_{w1})/J_w \times 100 \quad (10)$$

式中: J_{w1} 为经过滤 BSA 后重新测得的纯水渗透通量, L/(m²·h); V 为过滤液体积, L; A 为过滤膜有效过滤面积, m²; t 为过滤时间, h; FRR 为通量恢复率, %; DR_t 为总污染率, %; DR_r 为可逆污染率, %; DR_{ir} 为不可逆污染率, %。

2 结果与讨论

2.1 EAA 质量分数对复合膜的影响

2.1.1 黏度分析

图 2 为 EAA 质量分数对 PVDF/EAA 铸膜液黏度的影响。

从图 2 可见, 随着 EAA 质量分数的增加, PVDF/EAA 铸膜液体系的黏度逐渐增大, 其中 EAA 质量分数为 4% 时, 铸膜液的黏度达到 37266 mPa·s, 这是因为, PVDF 与 EAA 链段相容性增加, 链缠绕加剧, 进而整个体系黏度增加。当 EAA 质量分数进一步增加到 6% 和 8% 时, 铸膜液的黏度分别达到了 62133 和 86600 mPa·s, 比 EAA 质量分数为 4% 时铸膜液的黏度明显增加, 显示出异常高的黏度。这可能是由于 EAA 的质量分数过高导致分子间通过氢键作用形成了高相对分子质量的聚集体结构; 另一方面, 部分 EAA 和 PVDF 产生了团聚, 影响了聚合

物链段之间的链缠绕, 进一步加剧了 PVDF/EAA 铸膜液的黏度。

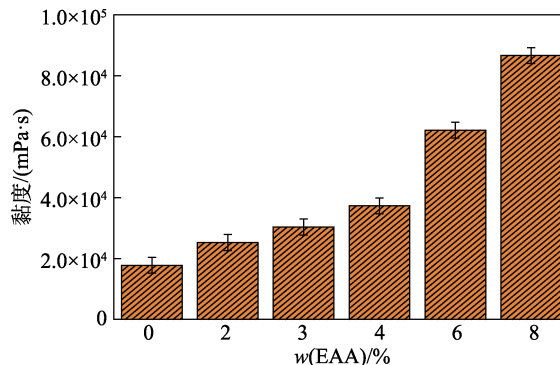
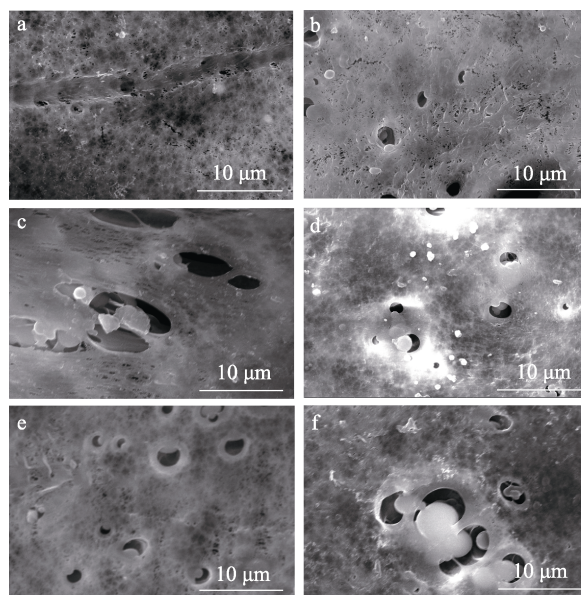


图 2 EAA 质量分数对 PVDF/EAA 铸膜液黏度的影响
Fig. 2 Effect of mass fraction of EAA on viscosity of PVDF/EAA casting film solutions

2.1.2 SEM 分析

图 3 是 E-0~E-8 复合膜的表面 SEM 图。



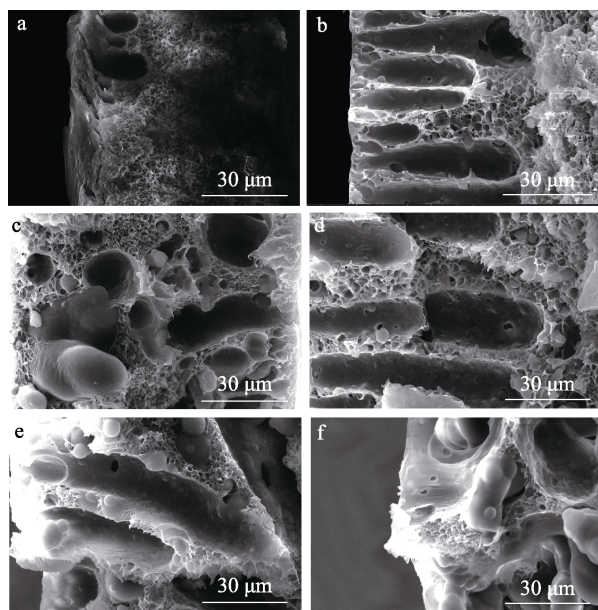
a—E-0; b—E-2; c—E-3; d—E-4; e—E-6; f—E-8

图 3 不同 PVDF/EAA 复合膜的表面 SEM 图
Fig. 3 Surface SEM images of different PVDF/EAA composite films

从图 3 可见, 未加 EAA 的 PVDF 膜表面较为紧实, 膜表面有一层致密的皮层, 孔数量较少, 而且伴随着细细的褶皱 (图 3a)。相比之下, 添加 EAA 后, 膜的表面具有明显的孔状结构, 随着 EAA 质量分数的增加, 孔的数量逐渐增多, 孔径逐渐变大 (图 3b、c), 尤其是 E-3 (图 3c) 的孔径明显较大, 约为 4 μm, 之后随着 EAA 质量分数的继续增加, 膜的孔径又开始变小 (图 3d~f), 其中 E-8 (图 3f) 出现了之前从未出现的球状结构, 这可能与上述黏度过高的原因一样, 膜表面形成的缺陷影响了膜的结

构,从而造成了孔的堵塞。在成膜过程中,铸膜液的成膜速率与溶剂在凝固浴的扩散有关^[15],扩散速率越快,成膜效果越明显,EAA增加了铸膜液的黏度,降低了溶剂与非溶剂交换的速率和运动能力,导致扩散较平稳,从而减少了褶皱结构。在凝固浴中,EAA具有微弱的亲水性,其与PVDF基质之间在相转化的过程中改变了DMAc和凝固浴的扩散速率,加快了溶剂与非溶剂的双向扩散,形成了更多的孔状结构。但EAA质量分数过大导致了新结构的形成,在膜表面形成了团聚。

图4为E-0~E-8复合膜的截面SEM图。



a—E-0; b—E-2; c—E-3; d—E-4; e—E-6; f—E-8

图4 不同PVDF/EAA复合膜的截面SEM图

Fig. 4 Cross-section SEM images of PVDF/EAA composite films

从图4可以看到典型的指状结构。未添加EAA时,膜产生的指状结构较小且单一(图4a),随着EAA质量分数的增加,膜内部开始出现较大的孔,并且这些孔之间开始相互贯通(图4b~d)。随着EAA质量分数的进一步增加,孔径逐渐变成单一的尺寸(图4e)。然而,在EAA质量分数达到一定程度时,膜表面的EAA开始出现团聚现象(图4f),在膜表面形成缺陷。

以上结果说明,EAA的添加会显著改变复合膜的表面形貌和内部结构,具体表现为膜表面的褶皱消失,内部孔道增多,孔径逐渐变大,最终形成相互贯通的孔状结构。

2.1.3 FTIR 和水接触角分析

图5为E-0~E-8复合膜的FTIR谱图和水接触角测试结果。从图5a可见,在波数为1723和1241 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰,对应C=O键的伸缩振动,

表明膜含有丰富的羰基,添加EAA之后,膜中C=O键的伸缩振动吸收峰强度比纯PVDF膜中的略强,表明PVDF/EAA膜中羰基略多。在1123 cm^{-1} 处出现了一个明显的吸收峰,对应C—F键的伸缩振动,这是PVDF中C—F键的对称伸缩振动,表明EAA成功均匀地混合在PVDF膜中。从图5b可知,不同PVDF/EAA复合膜的水接触角均 $<90^\circ$,表明其均是亲水的。随着EAA质量分数的增加,复合膜的水接触角呈先下降后缓慢上升的趋势,特别是E-3膜具有最低的水接触角(69.5°)。这是因为,EAA具有亲水性,其加入提高了复合膜的亲水性;但EAA添加过多,会产生团聚,导致其在膜内分布不均匀,从而使亲水性变差,增大了膜的水接触角。

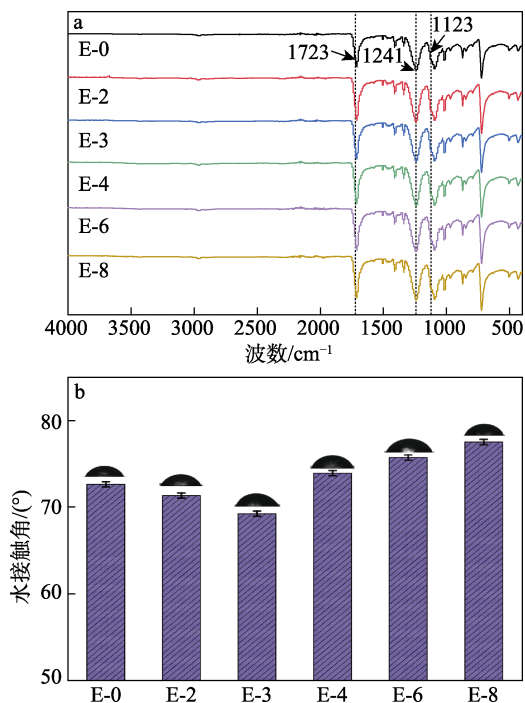


图5 不同PVDF/EAA复合膜的FTIR谱图(a)和水接触角(b)

Fig. 5 FTIR spectra (a) and water contact angle (b) of different PVDF/EAA composite films

2.1.4 渗透性能以及抗污染性能分析

图6为E-0~E-8复合膜的渗透性能以及抗污染性能测试结果。

从图6a的渗透性能测试结果可见,加入EAA复合膜的纯水渗透通量和BSA截留率有了明显的提高,随着EAA质量分数的增加,复合膜的纯水渗透通量逐渐上升,其中,纯PVDF膜(E-0)的纯水渗透通量为46.31 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,E-3和E-8分别达到271.57和423.15 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,比纯PVDF膜分别提高了486.42%和813.73%。而随着EAA质量分数的增加,复合膜的BSA截留率却呈先急剧上升后缓慢降低的趋势,其中,纯PVDF膜(E-0)的BSA截留

率为 30.00%, E-3 和 E-8 分别为 64.83%和 48.79%, 比纯 PVDF 膜分别提高了 116.10%和 62.63%。这是因为, 一方面, EAA 改善了膜表面亲水性, 增加了其纯水渗透通量; 另一方面, 根据 SEM 图, 添加 EAA 复合膜的孔径较大且孔之间贯通, 而膜的纯水渗透通量和 BSA 截留率与膜的亲水性和孔径有很大关系, 超滤膜的孔径可能会变大或孔径分布范围增宽, 导致 BSA 颗粒更容易通过膜孔, 从而降低截留率。而 E-8 的 BSA 截留率明显变小, 这是因为, 随着 EAA 质量分数的升高, EAA 颗粒的沉积可能会增加, 在超滤膜表面形成颗粒层, 阻碍 BSA 颗粒与膜孔径的交互作用, 导致截留率下降。

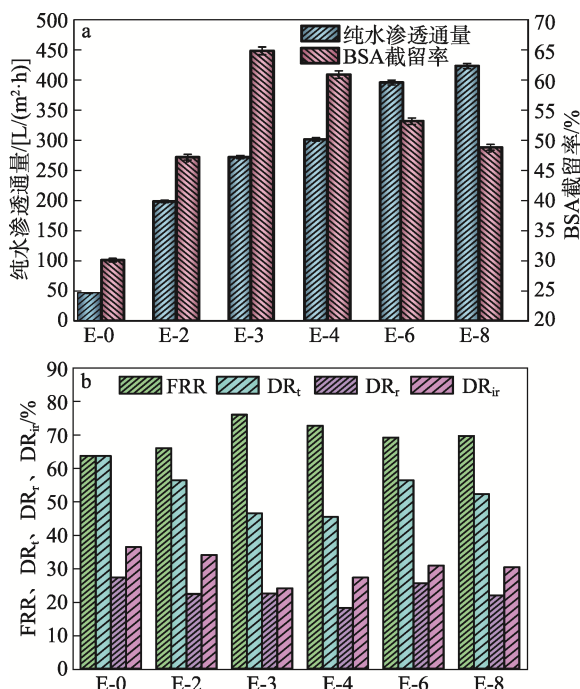


图 6 不同 PVDF/EAA 复合膜的渗透性能 (a) 和抗污染性能 (b)

Fig. 6 Permeability properties (a) and anti-fouling properties (b) of different PVDF/EAA composite films

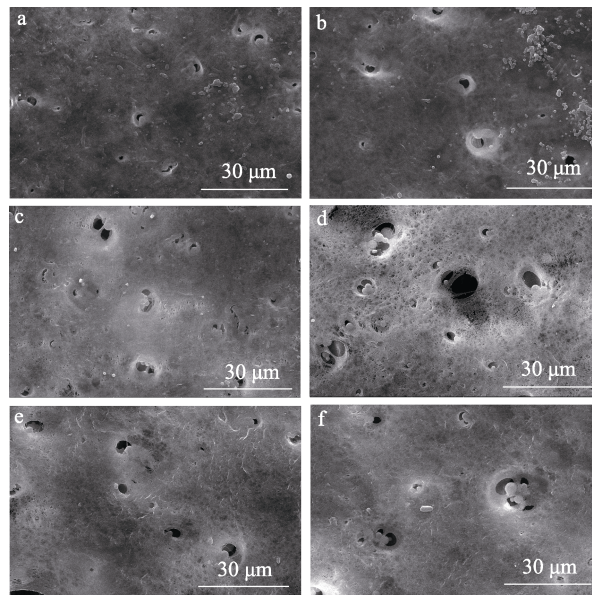
图 6b 为 PVDF/EAA 复合膜抗污染性能。可以看出, 纯 PVDF 的流量恢复率和总污染率分别为 63.64%和 63.64%, E-3 的流量恢复率和总污染率分别为 75.97%和 46.51%, 流量恢复率相对于纯 PVDF 膜提升了 19.37%, 总污染率相对于纯 PVDF 膜降低了 26.92%; 而 E-8 的流量恢复率和总污染率分别为 69.65%和 52.24%, 流量恢复率相对于纯 PVDF 膜提升了 9.44%, 总污染率相对于纯 PVDF 膜降低了 17.91%。总之, 加入 EAA 后, 膜的总污染率下降, 流量恢复率有所上升, 而可逆污染率和不可逆污染率未有明显变化, 所有含 EAA 复合膜的抗污染性能均大于纯 PVDF 膜的抗污染性能。这可能是因为 PVDF 与 EAA 之间的相互作用, EAA 的添加改善了

PVDF/EAA 复合膜的亲水性, 也进一步改善了复合膜整体的抗污染性能。

2.2 PEG400 质量分数对复合膜的影响

2.2.1 SEM 分析

图 7 为 P-0~P-5 的表面 SEM 图。



a—P-0; b—P-1; c—P-2; d—P-3; e—P-4; f—P-5

图 7 不同 PEG400 质量分数的 PVDF/EAA 复合膜的表面 SEM 图

Fig. 7 Surface SEM images of PVDF/EAA composite films with different PEG400 mass fraction

从图 7 可见, P-0 表面出现了分散的小孔 (图 7a), 整体呈现较为紧实的结构, 相比之下, P-1 膜的形态发生了变化 (图 7b), 膜表面孔数量增多, 孔径增加, 这是因为, PEG400 作为致孔剂发挥了作用, 随着 PEG400 质量分数的增加, 膜表面的孔数量继续增多, 孔径继续变大 (图 7c、d), 同时出现了少量的褶皱结构, 褶皱结构会增加膜的表面积, 使表面形态粗糙, 从而提高水的渗透性^[16]。此外, 在铸膜液内部 PVDF 疏水端与 PEG400 疏水性高分子长链相互作用, 会减少聚合物分子间的相互作用, 提高整个体系的扩散速率, 促进膜表面孔状结构的形成以及厚实皮层的减薄^[17]。在 P-4 表面可以观察到更均匀、密集的孔状结构以及更明显的网状褶皱结构 (图 7e), 这与 PEG400 质量分数的增加有关。但随着 PEG400 质量分数的进一步增加 (图 7f), 膜表面出现了新的结构, 而孔状结构变稀疏, 这可能是因为, PEG400 的过量加入对原有体系造成了一定的冲击, 会在膜表面形成缺陷。

2.2.2 水接触角和平均孔径、孔隙率分析

图 8 为 P-0~P-5 的水接触角和平均孔径、孔隙率测试结果。

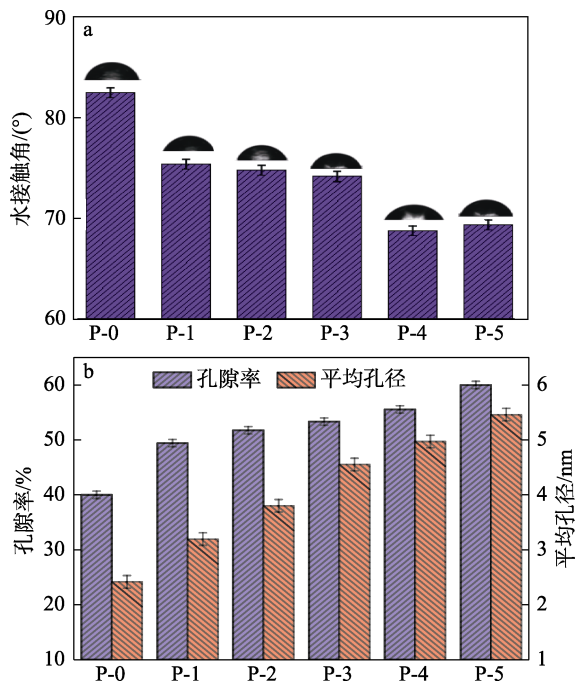


图 8 不同 PEG400 质量分数的 PVDF/EAA 复合膜水接触角 (a)、平均孔径及孔隙率 (b)

Fig. 8 Water contact angle (a) and average pore size and porosity (b) of PVDF/EAA composite films with different PEG400 mass fraction

从图 8a 可以看出,随着 PEG400 质量分数的增加,复合膜的水接触角逐渐降低,表明复合膜的亲水性和 PEG400 的质量分数呈现正相关,这是因为,PEG400 侧链上有一—OH 和—H,作为亲水端及能与水形成氢键,从而提高复合膜的亲水性。

从图 8b 可以看出,随着 PEG400 质量分数的增加,复合膜的平均孔径和孔隙率明显升高,对比来看,P-3 和 P-5 的平均孔径分别为 4.55 和 5.46 nm,比 P-0 的平均孔径 (2.42 nm) 分别提升了 88.02% 和 125.62%; P-3 和 P-5 的孔隙率分别为 53.33% 和 60.00%,比 P-0 的孔隙率 (40.00%) 分别提升了 33.33% 和 50.00%。这是因为,PEG400 作为致孔剂,加剧了 PVDF 和 EAA 分子之间的相互作用,促进了溶剂向非溶剂的扩散,提高了指状孔结构的形成速率,降低了皮层的厚度,促使孔径和孔隙率增大^[18-19]。

2.2.3 渗透性能以及抗污染性能分析

图 9 为 P-0~P-5 复合膜的渗透性能以及抗污染性能测试结果。

从图 9a 可以看出,随着 PEG400 质量分数的增加,复合膜的纯水渗透通量呈上升趋势,BSA 截留率呈先急剧上升后缓慢降低的趋势。从纯水渗透通量上看,P-3 和 P-5 分别为 157.89 和 271.57 L/(m²·h),比未添加 PEG400 的 P-0 [35.79 L/(m²·h)] 分别提高了 341.16% 和 658.79%; 从 BSA 截留率上看,P-3

和 P-5 分别为 77.47% 和 66.73%,比 P-0 (42.54%) 分别提高了 82.11% 和 56.86%。这是因为,PEG400 是亲水性的,在膜形成过程中,其提高了铸膜液和凝固浴之间的亲和性,导致溶剂和非溶剂扩散速率加快,提高了成膜速率,同时 PEG400 很容易从表面脱离,从而在膜表面形成更多的孔洞,这对膜的纯水渗透通量提高^[20];另一方面,过多的 PEG400 使膜的孔洞变大,即 P-4 和 P-5 的 BSA 截留率比 P-3 变小。

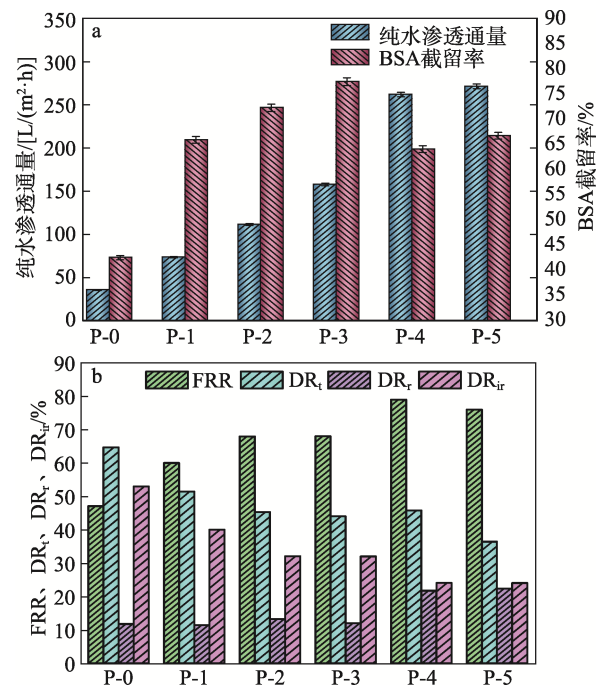


图 9 不同 PEG400 质量分数的 PVDF/EAA 复合膜渗透性能 (a) 和抗污染性能 (b)

Fig. 9 Permeation properties (a) and anti-fouling properties (b) of PVDF/EAA composite films with different PEG400 mass fraction

从图 9b 可以看出,随着 PEG400 质量分数的增加,复合膜的总污染率和不可逆污染率总体下降,通量恢复率有所上升,而可逆污染率未有明显变化。从数据上看,P-3 的通量恢复率、总污染率和不可逆污染率分别为 68.00%、44.00% 和 32.08%,相对于 P-0 的 47.06%、64.71% 和 52.94%,分别提升了 44.50%、-32.00% 和 -39.40%; P-5 的通量恢复率、总污染率和不可逆污染率分别为 75.97%、36.43% 和 24.03%,相对于 P-0 分别提升了 61.43%、-43.67% 和 -54.61%。这可能和 PVDF 与 PEG400 之间的相互作用有关,PEG400 的添加使 PVDF/EAA 复合膜表面变得更具亲水性,不再吸附过多的疏水性污染物,在一定程度上减少了膜污染,改善了复合膜的抗污染性能。

将本文制备的 PVDF/EAA 复合膜的性能与不同

添加剂的其他膜性能进行了比较, 结果见表 2。结果表明, 本文制备的膜具有理想的纯水渗透通量、BSA 截留率和通量恢复率。

表 2 不同复合膜的性能比较

Table 2 Comparison of the performance of different membranes

复合膜	纯水渗透通量/ [L/(m ² ·h)]	BSA 截留率/%	通量恢复率/%	参考文献
PVDF/氧化石墨烯 (GO)	577	79.22	63.89	[21]
PVDF/壳聚糖 (CS)	665	77.17	64.63	[21]
PVDF/CS-GO	712	84.72	69.57	[21]
P-3	157.89	77.47	68.00	本文
PVDF/苯乙烯马来酸酐 (SMA)	531.1	65.80	98.80	[22]
PVDF/聚甲基丙烯酸甲酯/PEG	201.6	30.40	—	[23]
PVDF/钴铁氢氧化物	328	91.04	76.20	[24]
PVDF/Ag-SiO ₂	500	74.00	53.50	[25]

3 结论

通过浸入沉淀相转换法制备了 PVDF/EAA 复合膜, 考察了不同的 EAA 和致孔剂 PEG400 质量分数对复合膜性能的影响。结论如下:

(1) 与纯 PVDF 膜相比, PVDF/EAA 复合膜表现出更高的渗透性能、分离性能和抗污染性能。EAA 的添加改善了膜表面的亲水性, 可以提升复合膜的纯水渗透通量、孔隙率、BSA 截留率和抗污染性能。E-3 纯水渗透通量达到了 271.57 L/(m²·h), BSA 截留率为 64.83%, 比纯 PVDF 膜分别提高了 486.42% 和 116.10%; 而 E-3 的通量恢复率和总污染率分别为 75.97% 和 46.51%, 相对于纯 PVDF 膜提升了 19.37% 和降低了 26.92%。EAA 的添加可以提升复合膜的纯水渗透通量、孔隙率、BSA 截留率和抗污染性能。

(2) PEG400 的加入提高了铸膜液和凝固浴之间的亲和性, 导致溶剂和非溶剂扩散速率加快, 提高了成膜速率, 从而在膜表面形成更多的孔洞, 在纯水渗透通量、BSA 截留率和通量恢复率方面表现良好, 对 BSA 的截留率较高, 通量恢复率也较高, 表明基膜具有良好的分离性能和清洗效果。其中, P-3 的孔隙率为 53.33%, 平均孔径为 4.55 nm, 相对于未加 PEG400 的 P-0 分别提高了约 33.33% 和 88.02%; 而 P-3 的纯水渗透通量达到了 157.89 L/(m²·h), 相对于 P-0 提高了 341.16%, BSA 截留率达到了 77.47%, 相对于 P-0 提高了约 82.11%。这表明致孔剂 PEG400 的添加可以改变复合膜的孔隙率和孔径大小, 从而提升复合膜的纯水渗透通量、BSA 截留率和抗污染性能。

此外, 相对于其他 PVDF 膜、改性膜和共混膜来说, 本研究制备的 PVDF/EAA 复合膜在纯水渗透通量、截留率和通量恢复率方面表现良好, 对 BSA 的截留率较高, 通量恢复率也较高, 表明基膜具有良好的分离性能和清洗效果, 其作为一种潜在候选材料, 为膜分离技术提供了新的发展途径。未来的研究可以尝试对 PVDF/EAA 复合膜进行表面改性, 以进一步提高其渗透性能、分离能力和抗污染能力, 从而开发出高性能的复合纳滤膜。

参考文献:

- [1] QIAN H D, ZHENG J F, ZHANG S B. Preparation of microporous polyamide networks for carbon dioxide capture and nanofiltration[J]. *Polymer*, 2013, 54(2): 557-564.
- [2] FARAHANI M H D A, RABIEE H, VATANPOUR V, *et al.* Fouling reduction of emulsion polyvinylchloride ultrafiltration membranes blended by PEG: The effect of additive concentration and coagulation bath temperature[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(26): 11931-11944.
- [3] BUONOMENNA M G B J. Organic solvent nanofiltration in pharmaceutical industry[J]. *Separation and Purification Reviews*, 2015, 44(2): 157-182.
- [4] CHIAO Y H, CHEN S T, PATRA T, *et al.* Zwitterionic forward osmosis membrane modified by fast second interfacial polymerization with enhanced antifouling and antimicrobial properties for produced water pretreatment[J]. *Desalination*, 2019, 469: 114090-114122.
- [5] FARAHANI M H D A, VATANPOUR V. A comprehensive study on the performance and antifouling enhancement of the PVDF mixed matrix membranes by embedding different nanoparticles: Clay, functionalized carbon nanotube, SiO₂ and TiO₂[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 197: 372-381.
- [6] CHEN S R, WANG T, ZHUO X Y, *et al.* PVDF mixed matrix membranes by incorporation of ionic liquid and MXene for enhancing permeation and antifouling performance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 108027-108036.
- [7] SUBASI Y, CICEK B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes-A review: Part II[J]. *Membrane Technology*, 2017, 11: 5-11.
- [8] LYU X H, WANG X K, GUO L, *et al.* Preparation of PU modified PVDF antifouling membrane and its hydrophilic performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 684: 933-940.
- [9] YUE X R (乐茜蓉), JI X (季旭), XU H Y (徐海洋), *et al.* Preparation and antifouling performance of PVDF membranes modified with GO/TiO₂ nanocomposites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(4): 820-828.
- [10] LIU X, WU J, ZHANG S W, *et al.* Amidoxime-functionalized hollow carbon spheres for efficient removal of uranium from wastewater[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(12): 10800-10807.
- [11] WANG Y, LIN Z W, LIU Q, *et al.* Ultra-high mechanical property and multi-layer porous structure of amidoximation ethylene-acrylic acid copolymer balls for efficient and selective uranium adsorption from radioactive wastewater[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130722-130730.
- [12] ZHOU X J (周晓吉), ZHANG D (张迪), LIU T S (刘天澍), *et al.* Study of PVDF membranes blended with poly(ethylene-co-acrylic acid)[J]. *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2019, 10(5): 58-64.
- [13] LYU Z W, XUE P, XIE T, *et al.* High-performing PVDF membranes modified by Na⁺ MMT/ionic liquids (ILs) with different chain

- lengths: Dye adsorption and separation from O/W emulsion[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 305: 122516-122527.
- [14] LIU Z Y, ZHAO L H, YE H X, *et al.* Highly anions-selective polyamide nanofiltration membrane fabricated by rod-coating assisted interfacial polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 668: 121273-121283.
- [15] SUKITPANEENIT P, CHUNG T S. Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 340(1/2): 192-205.
- [16] JIA L L, ZHANG X K, ZHU J Y, *et al.* Polyvinyl alcohol-assisted high-flux thin film nanocomposite membranes incorporated with halloysite nanotubes for nanofiltration[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2019, 5: 1412-1422.
- [17] LI L H (李丽华), HU C W (胡朝武), MA M M (马明明), *et al.* Influence of porogens on morphologies and properties of graphene oxide modified polysulfone composite ultrafiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology (膜科学与技术), 2016, 36(1): 39-44.
- [18] AZARTEIMOUR F, AMIRINEJAD M, PARVINI M, *et al.* Organic phase addition of anionic/non-ionic surfactants to poly(paraphenyleneterephthalamide) thin film composite nanofiltration membranes[J]. Chemical Engineering & Processing, 2016, 106: 13-25.
- [19] WANG Q J (王全杰), ZHANG Y Z (张玉洲), YANG Y (杨旻), *et al.* Effect of different porogens on permeability of polyurethane microporous films[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2010, 27(10): 1020-1025.
- [20] FENG X (冯霞), GUO Y F (郭艳芬), ZHAO Y P (赵义平), *et al.* Influence of pore-forming agent on the membrane formation process and properties of PVDF-g-PNIPAAm temperature-sensitizer membrane[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2012, 28(10): 26-29.
- [21] XUE J Q, WANG S, HAN X L, *et al.* Chitosan-functionalized graphene oxide for enhanced permeability and antifouling of ultrafiltration membranes[J]. Chemical Engineering & Technology, 2018, 41(2): 270-277.
- [22] YANG Y Y (杨园园), LEI T (雷婷), QIN Q Q (秦青青), *et al.* Structure and properties of PEO modified PVDF/SMA membrane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2023, 42(3): 1515-1526.
- [23] BIAN X, HUANG J, QIU L, *et al.* Preparation, characterization and dyeing wastewater treatment of a new PVDF/PMMA five-bore UF membrane with β -cyclodextrin and additive combinations[J]. Water Science & Technology, 2021, 83(7): 1847-1862.
- [24] SUN M F, WANG T, WU L G, *et al.* Enhancing the permeation and antifouling performance of PVDF hybrid membranes by incorporating Co-Fe hydroxide nanoparticles in reverse microemulsion[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106556-106566.
- [25] PAN Y, YU Z X, SHI H, *et al.* A novel antifouling and antibacterial surface-functionalized PVDF ultrafiltration membrane *via* binding Ag/SiO₂ nanocomposites[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017, 92(3): 562-572.

(上接第 1598 页)

- [32] DONG Y B (董亚博), LAN T (兰天), FU Y T (付元涛), *et al.* Properties of soybean protein peptide aggregates and (-)-epigallocatechin gallate composite nanoparticles and emulsion stabilized with it[J]. Food Science (食品科学), 2022, 43(6): 1-7.
- [33] YANG M, WEI Y M, ASHOKKUMAR M, *et al.* Effect of ultrasound on binding interaction between emodin and micellar casein and its microencapsulation at various temperatures[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 62: 104861.
- [34] ZHANG J L (张金丽), CHEN Z H (陈子和), CHEN Y T (陈燕婷), *et al.* Preparation and properties of nanoparticles modified fishscale gelatin-agar composite films silver[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(12): 2496-2503, 2509.
- [35] LIU Q, CUI H P, MUHOZA B, *et al.* Fabrication of low environment-sensitive nanoparticles for cinnamaldehyde encapsulation by heat-induced gelation method[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105789.
- [36] SUN C X, GAO Y X, ZHONG Q X. Properties of ternary biopolymer nanocomplexes of zein, sodium caseinate, and propylene glycol alginate and their functions of stabilizing high internal phase Pickering emulsions[J]. Langmuir, 2018, 34(31): 9215-9227.
- [37] CHEN J X, DENG T Y, WANG C, *et al.* Effect of hydrocolloids on gel properties and protein secondary structure of silver carp surimi[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(5): 2252-2260.
- [38] ZHANG H (张华), ZHANG P (张普), ZHANG Y H (张予涵), *et al.* *In situ* characterization and analysis of molecular structure of gluten proteins and moisture distribution in dough during freezing[J]. Food Science (食品科学), 2023, 44(2): 39-44.
- [39] LI J G (栗俊广), ZHANG X Y (张旭玥), WANG Y (王昱), *et al.* Effect of deacetylated konjac glucomannan on the structure and gel properties of pork myofibrillar protein[J]. Food Science (食品科学), 2023, 44(2): 26-31.
- [40] WANG B Q (王柏棋), CHEN F (陈菲), MA Y F (马一帆), *et al.* Emulsifying property and antibacterial activity of esterified soybean protein-chitosan complex[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(8): 1674-1681.
- [41] LIU X L (刘兴丽), WEI Y Y (魏莹莹), ZHANG Y Y (张艳艳), *et al.* Preparation and microrheological properties of deaminated potato protein emulsion[J]. Food Science (食品科学), 2023, 44(2): 94-100.
- [42] LI W R (李宛蓉). Preparation and modification of glycated whey protein isolate nanofibrils and its application in Pickering emulsion system[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology (武汉轻工大学), 2020.
- [43] CABEZAS D M, PASCUAL G N, WAGNER J R, *et al.* Nanoparticles assembled from mixtures of whey protein isolate and soluble soybean polysaccharides. Structure, interfacial behavior and application on emulsions subjected to freeze-thawing[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 445-453.
- [44] BI H M, ZHAO G Y, FAN F Y. Preparation and characteristics of Starch-based Pickering emulsions: Effects of rosin acid and starch size[J]. Starch-Starke, 2023, 75(1/2): 2200108.