

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.23.002

# 多壁碳纳米管改性PVDF中空纤维膜制备及膜污染行为

李松哲<sup>1</sup>, 陈贵靖<sup>2</sup>, 李子喻<sup>1</sup>, 王子成<sup>1</sup>, 张瑞刚<sup>1</sup>, 杨 峥<sup>1</sup>,  
刘百仓<sup>1,2</sup>

(1. 四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065; 2. 四川大学 灾后重建与管理学院,  
四川 成都 610207)

**摘 要:** 采用非溶剂致相转化法制备了三种多壁碳纳米管改性聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜,探究了多壁碳纳米管(MWCNTs)、羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)和羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs-OH)对其结构与性能的影响。结果表明,添加MWCNTs-COOH和MWCNTs-OH改变了PVDF膜表面的物化特性,增加了总表面张力,提高了亲水性。MWCNTs-COOH改性中空纤维膜的纯水通量是原膜的1.6倍,对腐殖酸(HA)和牛血清白蛋白(BSA)的截留率分别从97.5%和75.4%提高到98.0%和95.5%,HA的通量恢复率从82.7%提高到98.5%,而BSA的通量恢复率从91.5%降低到69.0%。同时,结合XDLVO理论解释了改性膜抗污染性能的差异性。

**关键词:** 聚偏氟乙烯膜; 多壁碳纳米管; 物化特性; 表面张力; 膜污染

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)23-0008-07

## Preparation of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Hollow Fiber Membrane Modified by Multi-walled Carbon Nanotubes and Its Membrane Fouling Behavior

LI Song-zhe<sup>1</sup>, CHEN Gui-jing<sup>2</sup>, LI Zi-yu<sup>1</sup>, WANG Zi-cheng<sup>1</sup>, ZHANG Rui-gang<sup>1</sup>,  
YANG Zheng<sup>1</sup>, LIU Bai-cang<sup>1,2</sup>

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;  
2. Institute for Disaster Management and Reconstruction, Sichuan University, Chengdu 610207,  
China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes modified with three types of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared by non-solvent induced phase separation method. The effects of pristine MWCNTs, carbonylated MWCNTs (MWCNTs-COOH), and hydroxylated MWCNTs (MWCNTs-OH) on the structure and properties of the PVDF membranes were investigated. The results indicated that MWCNTs-COOH and MWCNTs-OH enhanced the surface hydrophilicity and total surface tension. The MWCNTs-COOH modified membrane exhibited a pure water flux 1.6 times that of the pristine membrane. The rejection of HA and BSA increased from 97.5% and 75.4% to 98.0% and 95.5%, respectively. The flux recovery rate for HA improved from 82.7% to 98.5%, whereas that for BSA

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52070134,52270075); 四川省自然科学基金杰出青年科学基金资助项目(2025NSFJQ00010)

通信作者: 刘百仓 E-mail: bcliu@scu.edu.cn

decreased from 91.5% to 69.0%. The anti-fouling mechanisms were further elucidated using the XDLVO theory.

**Key words:** PVDF membrane; MWCNTs; physicochemical properties; surface tension; membrane fouling

超滤膜技术已被广泛应用到污水处理、饮水净化、食品等行业,市场需求量巨大。中空纤维膜由于装填密度高、占地面积小、成本低等优势成为超滤膜的主要使用类型。聚偏氟乙烯(PVDF)因成本低、化学性能稳定和机械性能良好而成为使用最广泛的膜材料之一。然而,PVDF分子结构中仅含结合能强的C—F键使得表面自由能低,具有疏水特性,容易通过静电作用吸附亲水性污染物,导致膜孔堵塞、通量降低及膜污染加重<sup>[1-2]</sup>。因此,需改善PVDF中空纤维膜的抗污染性能以延长其使用寿命。

目前,物理共混<sup>[3]</sup>、表面接枝<sup>[4]</sup>、表面涂覆<sup>[5]</sup>等改性方法被证明可以改善PVDF膜的通量、溶质截留效果和抗污染性能,其中物理共混改性具有效率高、成本低、易工业化生产等优势,只需调控铸膜液配方即可达到改性目的。共混改性方法通过引入有机(如F127、Tween80等)或无机纳米粒子(TiO<sub>2</sub>、GO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CNT等)亲水剂来强化膜表面的物化特性,实现分离性能的提升<sup>[6]</sup>。然而,无机纳米粒子在长时间使用过程中存在脱落风险,导致后期分离性能变差。多壁碳纳米管(MWCNTs)是一种由多层石墨烯构成的无缝纳米圆柱体,具有开口或闭合端的特征<sup>[7-8]</sup>,还能提供纳米通道实现水通量提升。相比于其他纳米粒子,MWCNTs具有一定长度,这在相分离过程中会被聚合物链缠结固定多孔结构中,避免了长时间过滤过程中的脱落。由于MWCNTs的特殊结构使其难以在铸膜液体系中完全分散,需要进行功能化改性,尤其是接枝亲水基团如羟基和羧基,以提高与溶剂的共混性。尽管添加MWCNTs会对PVDF膜的微观结构产生有利影响,进而改善膜的抗污染性能,但是现有研究并没有探明膜表面物化特性的定量变化以及膜与污染物之间的相互作用对膜抗污染行为的影响机制,尤其是在已经亲水改性的PVDF膜体系中添加MWCNTs是否会进一步提高膜的抗污染性能还有待考察。

笔者采用非溶剂致相转化法(NIPS)制备含有不同功能化MWCNTs的PVDF中空纤维膜,考察纯

MWCNTs、羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)、羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs-OH)对其表面物化特性、多孔结构和分离性能的影响。同时,采用扫描电子显微镜(SEM)、全反射衰减傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)和水接触角仪表征中空纤维膜的形貌、表面官能团和亲水性,探究不同MWCNTs膜的纯水通量、牛血清白蛋白(BSA)和腐殖酸(HA)截留率,并结合XDLVO理论分析了其对膜抗污染性能的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

PVDF购自Solvay公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和聚乙烯吡咯烷酮(PVPK30)均为分析纯,购自成都科龙化学有限公司;MWCNTs、MWCNTs-OH和MWCNTs-COOH的直径为10~20 nm,长度为10~30  $\mu\text{m}$ ,纯度>98%,购自中科时代纳米有限公司;BSA(分子质量为66.7 ku)和Pluronic F127均为分析纯,购自Sigma公司;聚乙烯醇6000(PEG6000,分子质量为6 ku)为分析纯,购自上海麦克林生化科技股份有限公司;HA(黄腐殖酸>90%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水为实验室超纯水机自制。

### 1.2 中空纤维膜的制备

为了使MWCNTs更好地分散在铸膜液中,首先将共混一定量MWCNTs和DMAc的三口烧瓶在超声清洗机中超声处理30 min;然后,按照比例加入PVDF、PEG6000、PVPK30和F127,并将三口烧瓶放置于70  $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴锅中,持续机械搅拌12 h;之后,将铸膜液恒温脱泡24 h,得到混合均匀的黑色铸膜液;将脱泡完全的铸膜液倒入注射器中,用微型动泵匀速推动注射器使铸膜液缓慢注入中空纤维膜的特定模具,利用NIPS法原理制备中空纤维膜。在铸膜液体系中,PEG6000和PVPK30为致孔剂,F127为亲水改性剂。模具的空气浴高度为8.0 cm,凝固浴水温为40  $^{\circ}\text{C}$ ,铸膜液留空时间为10 s。成型后,所有中空纤维膜在去离子水中保存24 h以便溶

剂完全被置换。铸膜液共4种,分别记作M0、M1、M2、M3。各组铸膜液的PVDF、PVPK30、F127、PEG6000、DMAc用量相同,分别为5.7、0.3、0.6、1.2、22.2 g;M0中未添加碳纳米管,M1、M2、M3分别添加了0.021 g的纯MWCNTs、羧基化多壁碳纳米管和羟基化多壁碳纳米管。

### 1.3 测试与表征方法

#### 1.3.1 表征方法

采用Regulus 8230扫描电子显微镜观察膜表面和断面的形态结构,加速电压为5 kV。断面样品通过液氮脆断获得,所有样品在拍摄前需真空喷金90 s。采用Nicolet IS20全反射衰减傅里叶变换红外光谱仪对膜的表面化学组成进行表征,检测波数范围为400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。采用水接触角仪测试膜的静态接触角,所有样品在测试前需在45  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥24 h。采用Nano Measure软件测定膜表面SEM图像的孔尺寸,至少统计200个孔径值。

#### 1.3.2 膜的渗透通量与截留率

用实验室自制的错流装置进行渗透性能测试。首先,用纯水在0.15 MPa压力下预压30 min,以获得恒定通量;然后,将压力降为0.10 MPa,并按照式(1)计算渗透通量( $J$ )。

$$J = \frac{V}{S \cdot t \cdot \Delta p} \quad (1)$$

式中: $V$ 为渗透体积,L; $S$ 为膜有效面积, $\text{m}^2$ ; $t$ 为渗透时间,h; $\Delta p$ 为跨膜压差,MPa。

在截留试验中,用0.5 g/L BSA溶液或0.1 g/L HA溶液分别替换纯水进行测试,收集过滤液,并用AquaMate 8000紫外-可见分光光度计分别在280和254 nm处测量吸光度,通过计算得到截留率( $R$ ):

$$R = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $A_1$ 、 $A_0$ 分别为渗透液和原料液的吸光度。

#### 1.3.3 膜抗污染测试

选用BSA和HA分别作为蛋白质和天然有机物的模型污染物来研究中空纤维膜的抗污染性能。首先,中空纤维膜在0.10 MPa压力下过滤纯水30 min,记录渗透通量为 $J_w$ ;之后分别用0.5 g/L BSA溶液或0.1 g/L HA溶液替换纯水,并持续过滤30 min,记录渗透通量为 $J_p$ ;接着,用纯水在无压力下冲洗10 min;然后,持续过滤纯水30 min,记录渗透通量为 $J_r$ 。按照公式(3)~(6)分别计算总污染率( $R_t$ )、可

逆通量污染率( $R_i$ )、不可逆通量污染率( $R_{ir}$ )和通量恢复率(FRR)。

$$R_t = (J_w - J_p) / J_w \times 100\% \quad (3)$$

$$R_r = (J_r - J_p) / J_w \times 100\% \quad (4)$$

$$R_{ir} = (J_w - J_r) / J_w \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{FRR} = J_r / J_w \times 100\% \quad (6)$$

#### 1.3.4 XDLVO理论计算

根据XDLVO理论原理计算中空纤维膜的表面张力和自由能变化,以阐述膜污染的差异性。选择非极性溶剂二碘甲烷及极性溶剂甲酰胺和水作为探针液体,通过水接触角仪测定三种液体在膜表面的接触角,根据XDLVO理论模型计算相关参数值<sup>[9]</sup>,如非极性分量 $\gamma^{\text{LW}}$ 、极性分量 $\gamma^{\text{AB}}$ 、电子受体分量 $\gamma^+$ 、电子供体分量 $\gamma^-$ 、总界面张力值 $\gamma^{\text{TOT}}$ 、总界面自由能 $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{TOT}}$ 、路易斯酸碱自由能 $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{AB}}$ 、范德华自由能 $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{LW}}$ 和静电双电层自由能 $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{EL}}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的形貌分析

图1为PVDF中空纤维膜表面和断面形貌。

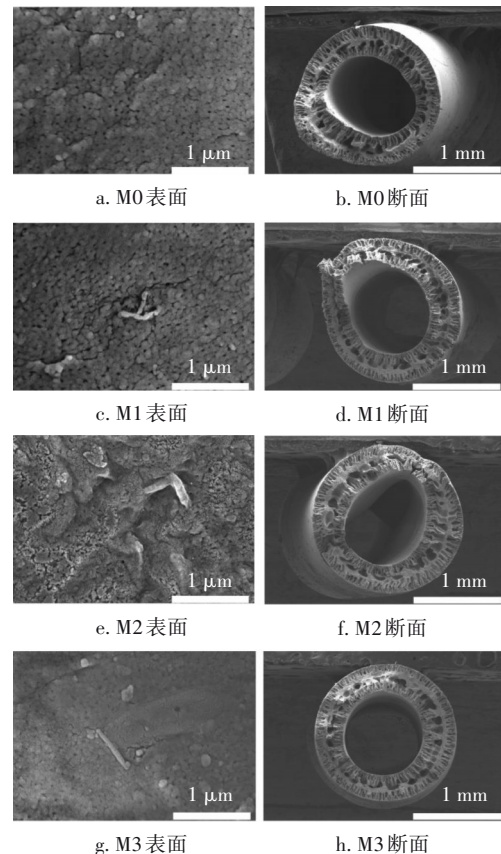


图1 PVDF膜表面和断面的SEM照片

Fig.1 SEM images of surface and cross-section of PVDF membranes

中空纤维膜的表面孔为圆形孔,是由瞬时相分离机制所导致的,M0~M3膜的平均孔径依次为29.8、26.3、29.3和18.6 nm。同时,在膜表面观察到添加的MWCNTs。由断面图可知,中空纤维膜具有双层指状孔特征,也说明其相分离机制为瞬时相分离。这是由于所有铸膜液体系中均含有亲水物质F127和致孔剂PVPK30和PEG,三者的协同作用削弱了具有疏水特性的MWCNTs对膜孔形态的影响。然而,MWCNTs-COOH中-COOH会在相分离过程中加速水分子的传递,导致M2膜的孔尺寸最大。

图2为PVDF膜断面形貌的SEM照片,可以看到所有中空纤维膜断面均出现了双层指状孔,且中间层为海绵多孔层。这种多孔结构是由非溶剂发生瞬时相分离所形成的。从放大的断面SEM照片中可以看到,皮层边缘出现了指状小孔,进一步证明铸膜液表面在接触非溶剂水相时发生了瞬时相分离。之后随着内部的溶剂逐渐被非溶剂置换,形成孔隙的混合液体逐渐变大,此时含有溶剂的聚合物富相被快速挤压形成多孔支撑结构,将MWCNTs锁定在多孔支撑结构中,这可能会增大水分子的渗透阻力,进而影响膜的渗透速率。

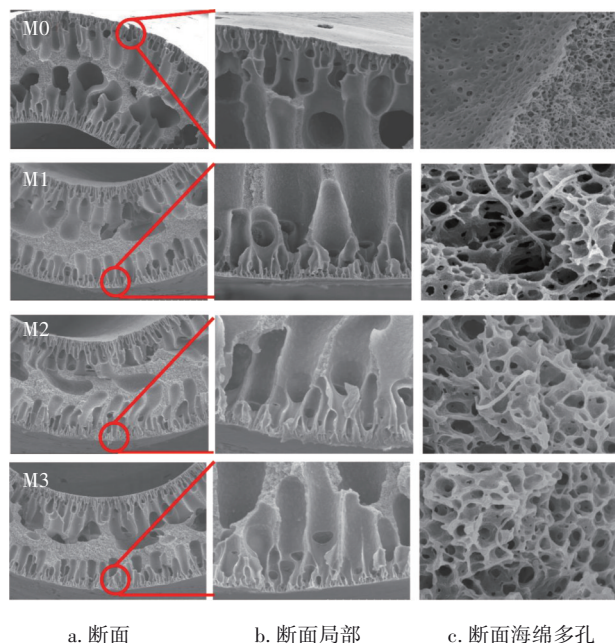


图2 PVDF膜断面放大SEM照片

Fig.2 Enlarged SEM images of cross-section of PVDF membranes

中间海绵层多孔结构的厚度排序为M1>M2>

M3>M0,表明MWCNTs的添加会阻碍内部铸膜液相分离产生的空腔结构继续长大,形成较厚的海绵多孔层,尤其是M1膜的中间海绵多孔层的平均厚度达 $(44.1 \pm 13.4) \mu\text{m}$ ,是M0膜 $(21.1 \pm 7.2) \mu\text{m}$ 的两倍。而含有亲水基团的MWCNTs会减小海绵多孔层的厚度,这将有利于水分子的快速传递,从而削弱铸膜液黏度造成的影响。

## 2.2 膜表面化学组成

采用ATR-FTIR表征膜表面的化学组成,结果如图3所示。所有中空纤维膜均出现了PVDF的特征吸收峰,其中, $1180 \text{ cm}^{-1}$ 处对应的是-CFH-的拉伸振动, $3022$ 、 $2980$ 、 $1402 \text{ cm}^{-1}$ 处分别为-CH<sub>2</sub>-的反对称拉伸、对称拉伸和变形振动。由于亲水剂F127的存在,在波数为 $3400 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了-OH伸缩振动的大宽峰<sup>[10]</sup>。同时,-OH大宽峰的吸收强度顺序为M3≈M2>M0>M1,表明添加MWCNTs-OH和MWCNTs-COOH引入了更多的-OH,而MWCNTs会削弱-OH响应信号。M2膜在 $1590 \text{ cm}^{-1}$ 处观察到-COOH的反对称伸缩振动特征峰。以上结果表明,亲水剂F127和MWCNTs均分布于膜表面,同时会引起膜表面的总张力( $\gamma^{\text{TOT}}$ )增大。

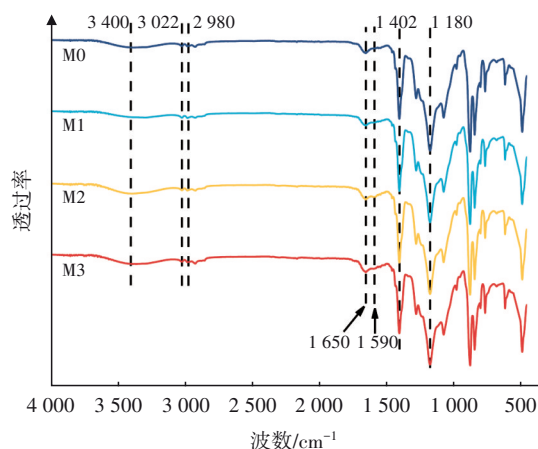


图3 PVDF膜的ATR-FTIR表征

Fig.3 ATR-FTIR of PVDF membranes

## 2.3 膜的亲水性

亲水性是反映膜性能的关键指标,膜越亲水,越有利于压力驱动下水分子的快速渗透,并展现良好的抗污染特性。测定显示,M0~M3中空纤维膜对水的静态接触角分别为 $79.5^\circ$ 、 $83.8^\circ$ 、 $56.7^\circ$ 、 $61.2^\circ$ ,即M1>M0>M3>M2。添加不含亲水基团MWCNTs的M1膜的水接触角比M0膜高,这是由MWCNTs固有的强疏水特性所导致的,根据XDLVO理论计算

结果可知 M1 膜表面的电子供体分量  $\gamma^-$  值最小。而 M2 和 M3 膜的水接触角比 M0 膜小,表明含有亲水基团的 MWCNTs 能够提高膜的亲水性,尤其是一COOH 基团更明显。

在膜表面分布的亲水基团易与水分子形成氢键,使得水滴更快浸入膜孔,呈现更低的水接触角,而 M2 和 M3 膜表面的  $\gamma^-$  值明显增加,表明其接受电子能力增强,这强化了膜表面与水分子的结合力;同时, M2 膜的平均孔径比 M3 膜大,也会加快水的浸润,导致水接触角偏低。

## 2.4 膜的纯水通量和污染物截留率

图4为中空纤维膜的纯水通量以及BSA和HA截留率。

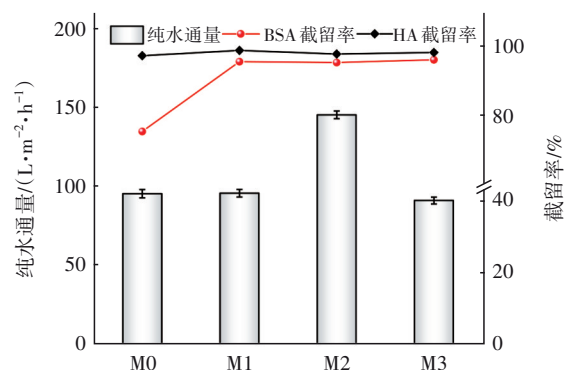


图4 PVDF膜的纯水通量以及BSA和HA截留率

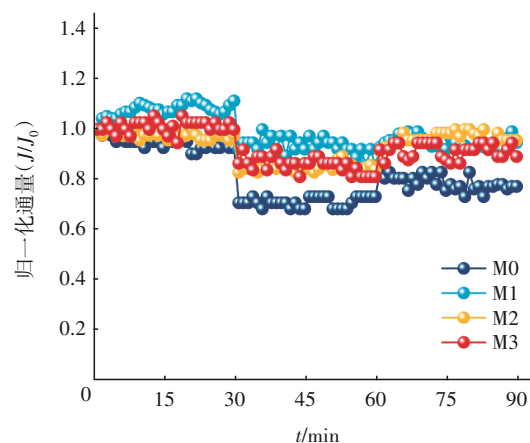
Fig.4 Pure water flux, BSA rejection and HA rejection of PVDF membranes

中空纤维膜的纯水通量大小排序为 M2>M1>M0>M3,其中 M2 膜的纯水通量为  $(145 \pm 2.4) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , M3 膜的纯水通量为  $(91.4 \pm 2.1) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。MWCNTs 改性提高了中空纤维膜对 HA 和 BSA 的截留率, M0、M1、M2 和 M3 膜的 HA 截留率分别为 97.5%、99.0%、98.0% 和 98.4%, BSA 截留率分别为 75.4%、95.7%、95.5% 和 96.3%。MWCNTs 改善了膜表面孔特性,平均孔径变大,纯水渗透通量提高。然而发现,膜断面中间的海绵多孔层厚度对渗透阻力的影响较小,这是因为海绵多孔结构与指状大孔是贯通的。另一方面,亲水性的提高则加快了水分子的渗透并形成水化层,对污染物起到阻隔作用,有利于提高截留率;同时,膜表面较小的孔尺寸会加强膜对污染物的筛分效应,所以 M3 膜对 BSA 的截留率最高。

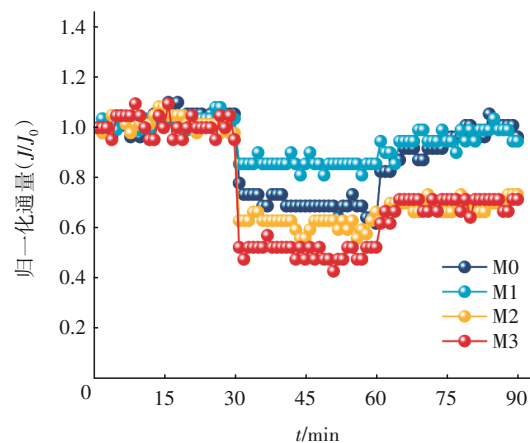
## 2.5 膜的抗污染特性分析

选择 0.5 g/L 的 BSA 和 HA 作为模型污染物来考

察膜的抗污染特性。当过滤污染物溶液时,膜的渗透通量均出现降低现象,且过滤 BSA 溶液的渗透通量明显比 HA 溶液更低(见图5),这是因为在压力驱动下小尺寸的污染物(BSA、HA 尺寸分别为 8、106 nm)更容易富集到膜孔中而堵塞膜孔<sup>[11]</sup>,而且这两种污染物都在短时间内于膜表面形成了稳定的滤饼层。



a. HA膜通量随时间的变化



b. BSA膜通量随时间的变化

图5 过滤HA和BSA溶液时膜通量的变化

Fig.5 Changes in membrane flux during filtration of HA and BSA solutions

当过滤 HA 溶液时,经 MWCNTs-COOH 改性后,中空纤维膜的通量恢复率从 82.7% 提高到 98.5%,总污染率从 25.3% 降低到 13.4%,不可逆污染率从 17.3% 降低到 1.5%, M2 膜展现出更好的抗污染特性;当过滤 BSA 溶液时,经 MWCNTs 改性后,中空纤维膜的通量恢复率从 91.5% 升高到 93.6%,总污染率从 32.3% 降低到 16.3%,不可逆污染率从 8.5% 降低到 6.4%, M1 膜对蛋白质表现出更好的抗污染特性(见图6)。

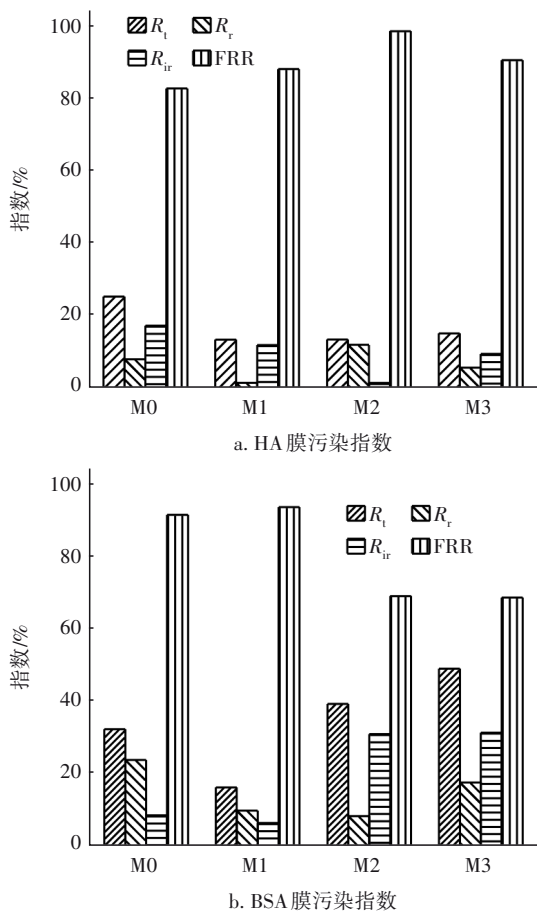


图6 PVDF膜的膜污染行为

Fig.6 Membrane fouling behavior of PVDF membranes

膜污染指数的变化与膜表面物化特性变化有关,分别测定膜表面与水、二碘甲烷、甲酰胺的接触角,利用XDLVO理论模型计算得到不同膜的表面张力及其与污染物之间的界面自由能,结果见表1。分析膜抗污染特性存在差异的主要原因如下:

一是在HA分子结构中含有大量的亲水基团(—COOH和—OH),与含亲水基团的中空纤维膜表

面有静电排斥效应,尤其是MWCNTs—COOH和MWCNTs—OH改性的中空纤维膜亲水性越好,静电排斥效应越高,抗污染性能越好。

二是MWCNTs—COOH和MWCNTs—OH改性的中空纤维膜表面的总张力 $\gamma^{\text{TOT}}$ 值升高,会使得BSA分子结构中的疏水残基与膜表面疏水位点结合后难以被水冲走,造成膜孔堵塞,通量降低,膜污染严重,所以M2和M3膜对BSA的抗污染性能差。

三是膜材料与污染物之间的总界面自由能越小,两物质的吸引力越弱,即 $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{TOT}}$ 绝对值越小,膜的抗污染物吸附性越好,从表1可以看出M2膜与污染物HA的 $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{TOT}}$ 值最小,其抗污染性能好。然而,BSA污染下的FRR与XDLVO理论计算得到的总界面自由能呈现出的一致性,M2和M3膜与BSA的 $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{TOT}}$ 绝对值最小,但FRR却最低。这一现象可能与BSA污染物特性和XDLVO理论的局限性有关。富含羧基、氨基等官能团的BSA与表面分布—COOH或—OH基团的M2和M3膜表面可能会形成较强的分子间氢键,这会导致BSA更牢固地黏附在膜表面或孔内,形成致密且难以清洗的污染层,从而表现出较高的 $R_{\text{ir}}$ 和较低的FRR。尽管XDLVO理论中的 $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{AB}}$ 分量部分包含了极性作用,但其基于平均场近似,可能低估了氢键相互作用的强度。反之,对于疏水性强的M1膜与BSA通过疏水相互作用在膜表面形成易被水清洗掉的疏松滤饼层,表现出更高的FRR。此外,HA—HA之间的总界面自由能(−63.91 mJ/m<sup>2</sup>)远负于BSA—BSA之间的值(−9.83 mJ/m<sup>2</sup>),表明HA分子具有极强的自聚集倾向,在膜表面形成的疏松滤饼层易被水冲洗,但自聚集倾向弱的BSA更倾向于与膜材料表面发生吸引作用,这加重了M2和M3膜的不可逆污染。

表1 膜的表面张力以及膜与污染物、污染物与污染物之间的界面自由能

Tab.1 Surface tension parameters and free energy of cohesion between membrane and pollutants, as well as between BSA and HA

mJ·m<sup>-2</sup>

| 项目  | 表面张力                 |            |            |                      |                       | 自由能                                 |                                     |                                      |                                     |                                     |                                      |
|-----|----------------------|------------|------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
|     | $\gamma^{\text{LW}}$ | $\gamma^+$ | $\gamma^-$ | $\gamma^{\text{AB}}$ | $\gamma^{\text{TOT}}$ | HA                                  |                                     |                                      | BSA                                 |                                     |                                      |
|     |                      |            |            |                      |                       | $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{LW}}$ | $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{AB}}$ | $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{TOT}}$ | $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{LW}}$ | $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{AB}}$ | $\Delta G_{\text{mlf}}^{\text{TOT}}$ |
| M0  | 23.57                | 2.06       | 6.74       | 7.46                 | 31.03                 | -0.57                               | -45.85                              | -46.42                               | -0.31                               | -22.40                              | -22.71                               |
| M1  | 29.47                | 0.48       | 5.18       | 3.15                 | 32.62                 | -2.34                               | -53.64                              | -55.98                               | -1.27                               | -25.64                              | -26.91                               |
| M2  | 27.11                | 0.75       | 30.16      | 9.50                 | 36.61                 | -1.65                               | -23.73                              | -25.38                               | -0.91                               | -1.43                               | -2.34                                |
| M3  | 27.51                | 0.74       | 24.78      | 8.55                 | 36.06                 | -1.77                               | -28.37                              | -30.14                               | -0.96                               | -5.27                               | -6.23                                |
| HA  | 38.53                | 0.33       | 3.03       | 2.01                 | 40.54                 | -4.73                               | -59.18                              | -63.91                               | —                                   | —                                   | —                                    |
| BSA | 30.27                | 1.73       | 20.11      | 11.81                | 42.08                 | —                                   | —                                   | —                                    | -1.39                               | -8.44                               | -9.83                                |

四是较大膜孔径也会导致BSA堵塞内孔,加剧了不可逆污染。然而,具有最小平均孔径的M3膜

对BSA的通量恢复率同样很低,这表明膜表面化学性质是决定BSA抗污染性能的主导因素。M3膜表面的一OH与BSA分子之间同样可能形成强氢键作用,导致污染物牢固吸附,这是其FRR低的主要原因。此外,最小孔径的M3膜也会导致BSA分子进入膜孔后堵塞严重,更加难以被冲洗掉。M3膜同时具备了导致不可逆污染的化学特性和易于发生严重孔堵塞的物理结构,所以膜对BSA溶液的FRR最低。

### 3 结论

① 在添加了MWCNTs、MWCNTs-COOH以及MWCNTs-OH后,成膜机制仍为瞬时相分离,对PVDF中空纤维膜的膜孔形态影响较小,平均孔尺寸范围为18.6~29.8 nm,且MWCNTs分布于膜表面和膜断面海绵多孔结构中。

② 添加MWCNTs-COOH和MWCNTs-OH会提高PVDF膜的亲水性,经MWCNTs-COOH改性的膜对HA和BSA的截留率分别为98.0%和95.5%;MWCNTs-COOH改性膜对HA的抗污染性能最好,通量恢复率为98.5%;纯MWCNTs改性膜对BSA的抗污染性能最好,通量恢复率为93.6%。

③ 添加三种MWCNTs会改变膜表面张力及其与污染物之间的界面自由能,从而引起膜对两种污染物吸引力的变化,呈现出不同的抗污染行为。

### 参考文献:

- [1] LIU F, HASHIM N A, LIU Y, *et al.* Progress in the production and modification of PVDF membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1): 1-27.
- [2] ZOU D, LEE Y M. Design strategy of poly(vinylidene fluoride) membranes for water treatment [J]. *Progress in Polymer Science*, 2022, 128: 101535.
- [3] 张溟泉,程彦郡,仇淑宁,等. PVDF/BTO压电超滤膜制备及其抗污染机理[J]. *中国给水排水*, 2024, 40(11): 73-80.  
ZHANG Haoquan, CHENG Yanjun, QIU Shuning, *et al.* Preparation of PVDF/BTO piezoelectric ultrafiltration membrane and its antifouling mechanism [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40(11): 73-80 (in Chinese).
- [4] HASHIM N A, LIU F, LI K. A simplified method for preparation of hydrophilic PVDF membranes from an amphiphilic graft copolymer [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 345(1): 134-141.
- [5] ZHAO S, WANG Z. A loose nano-filtration membrane prepared by coating HPAN UF membrane with modified PEI for dye reuse and desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 214-224.
- [6] GIRO MAITAM M V, NICOLINI J V, DE ARAUJO KRONENBERGER F. Anti-fouling performance of polyamide microfiltration membrane modified with surfactants [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(42): e53015.
- [7] 陈亦洁,王璵,孟晓荣. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT改性纳滤膜对Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup>的分离性能[J]. *中国给水排水*, 2024, 40(21): 81-86.  
CHEN Yijie, WANG Jin, MENG Xiaorong. Performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT modified nanofiltration membranes for separation of Mg<sup>2+</sup> and Li<sup>+</sup> [J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40(21): 81-86 (in Chinese).
- [8] IHSANULLAH. Carbon nanotube membranes for water purification: developments, challenges, and prospects for the future [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 209: 307-337.
- [9] 唐和礼,张冰,黄冬梅,等. XDLVO理论在膜污染解析中的应用研究[J]. *化工学报*, 2021, 72(3): 1230-1241.  
TANG Heli, ZHANG Bing, HUANG Dongmei, *et al.* Advances in membrane fouling analysis based on XDLVO theory [J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(3): 1230-1241 (in Chinese).
- [10] WANG W, XU X, ZHANG Z, *et al.* Study on the improvement of PVDF flat ultrafiltration membrane with MWCNTs-OH as the additive and the influence of different MWCNTs-OH scales [J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 43: 100433.
- [11] WU S, HUA X, MA B, *et al.* Three-dimensional analysis of the natural-organic-matter distribution in the cake layer to precisely reveal ultrafiltration fouling mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 5442-5452.

作者简介:李松哲(2002-),男,重庆人,硕士,主要研究方向为膜材料制备及膜污染分析。

E-mail: lisongzhe2009@163.com

收稿日期:2024-10-19

修回日期:2025-02-03

(编辑:李德强)