doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.08.013

QCM-D 研究 BSA 在不同改性 PVDF 超滤膜表面的吸附行为

王 磊,黄 松,黄丹曦,王旭东,吕永涛,贾世发

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院,西安 710055)

摘 要:为进一步探究经不同改性添加剂(聚乙烯吡咯烷酮 PVP、聚乙烯醇 PVA 和聚乙二醇 PEG)改性后的聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜表面对牛血清蛋白(BSA)的动态吸附行为,用旋转涂覆法将膜固定在晶片表面,采用耗散型石英晶体微天平(QCM-D)研究不同改性膜表面上的蛋白质吸附行为以及吸附层的黏弹性随时间的变化规律.结果表明:BSA 的吸附行为不仅与膜表面的亲水性有关,还受其表面化学性质的影响.不同亲水性条件下 PVDF/PEG 膜表面吸附量较少且不易清洗;对于 PVDF/PVP 和 PVDF/PVA 膜,随着亲水角减小,$|-\Delta D/\Delta f|$ 值变化显著,吸附层的构象也发生明显的变化.不同添加剂所含的特殊官能团(—OH、—O—和—CON—)不仅能够降低膜表面污染物的吸附量,还能够影响吸附层的结构,易于清洗.

关键词:石英晶体微天平;聚偏氟乙烯超滤膜;牛血清蛋白;亲水性添加剂;官能团

中图分类号:X703.1 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2016)08-0078-06

Adsorption behaviors of BSA on different modified PVDF ultrafiltration membranes using QCM-D

WANG Lei, HUANG Song, HUANG Danxi, WANG Xudong, LÜ Yongtao, JIA Shifa

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: To further unravel dynamic adsorption behavior of bovine serum albumin on the PVDF ultrafiltration membranes modified with three different additives (PVP, PVA or PEG), the membranes were fixed upon clean crystal by spin-coating, and the adsorption and cleaning of protein on different membrane surface were measured using quartz crystal microbalance with dissipation monitoring. It was found that the adsorption amount of BSA on PVDF/PEG membrane was relatively low, and the adsorbed layer structure was dense and difficult to remove by DI water cleaning. While for PVDF/PVP and PVDF/PVA membrane surfaces (especially PVDF/PVA), the conformation of the layers varied on later stage obviously, $|-\Delta D/\Delta f|$ values increased seriously, and the adsorption layers become looser. The results show that the absorbed mass of BSA is related to the hydrophilicity of membrane surfaces using the same additives, and the membranes modified with different additives show the different adsorption behaviors. Specific additives (—OH, —O— and —CON—) play a major role in determining the viscoelastic of absorption layer.

Keywords: quartz crystal microbalance (QCM-D); PVDF; ultrafiltration membrane; BSA; hydrophilic additive; functional groups

聚偏氟乙烯(PVDF)因其优秀的机械性能、耐化学性以及良好的热稳定性,广泛应用于水处理过程中[1-2].但是由于 PVDF 的疏水性,PVDF 膜容易受到水中有机物的污染,导致膜通量的衰减[3-4].水中溶解性有机物(DOM)是引起膜污染的主要原因,而蛋白质是水中溶解性有机物(DOM)的典型代表性物质[5-6].众所周知,蛋白质的污染行为是一个复杂的过程,其中还受多种因素的影响,包括污染物的质量浓度、温度、pH、离子强度以及膜本身的物理化学性质等[7-8].在膜制备过程中,添加一种或多种有机添加剂能够有效地改性膜表面的亲水性,并在一定程度上提高膜表面的抗污染性.聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)等已经广泛应用于超滤膜的改性中[9],由于其所含的亲水性官能团不同,对膜的改性方式上也有一定程度的区别.仅靠亲水性的好坏判断膜抗污染能力强弱是不全面的,因此,进一步深入研究膜表面性质与 BSA 之间的相互作用对 PVDF 超滤膜的改性和抗污染性研究具有重要的意义.

收稿日期:2015-05-27

基金项目:国家自然科学基金(51178378, 51278408);陕西省科技统筹创新工程计划项目(2012KTCL03-06, 2013KTCL03-16)

作者简介:王 磊(1971—),男,教授,博士生导师

通信作者:王 磊,wl0726@126.com

耗散型石英单晶微天平（QCM-D）是近年发展起来的界面表征技术，不仅可以检测到吸附层质量和厚度等信息，通过测量耗散系数（dissipation，D）还能够得到更多表面上吸附层结构变化的信息，从而极大地丰富了薄膜的表面信息，为研究微观作用机理提供了一种强有力的手段.目前，国内已有学者将 QCM-D 技术应用于化学、材料[10]、生物[11]、医学[12]等多个领域.本文采用 QCM-D 研究了经 PVP、PVA 或 PEG 改性后的 3 种 PVDF 超滤膜在不同亲水性表面上的蛋白质吸附行为及蛋白吸附层黏弹性随时间的变化规律.

1　实　验

1.1　试剂与仪器

牛血清白蛋白（BSA，M_w = 67 ku，美国 Sigma 公司），二甲基乙酰胺（DMAc，天津科密欧化学试剂有限公司，分析纯），聚偏氟乙烯（PVDF，6020，Solef©，Solvay），聚乙烯吡咯烷酮（PVP，K30，德国 BASF），聚乙烯醇（PVA，AH-26，日本合成化学工业），聚乙二醇（PEG，M_w = 20 ku，天津市科密欧化学试剂有限公司），超纯水，去离子水，十二烷基硫酸钠（SDS）.

E1 型石英晶体微天平（QCM-D，瑞士 Q-Sense 公司），晶片（QSX 303，SiO_2，d = 14 mm），原子力显微镜（AFM，美国 Nanoscope 公司），匀胶机（KW-4A，中国科学院微电子研究所），亲水角测定仪（SL200B，美国科诺工业有限公司）.

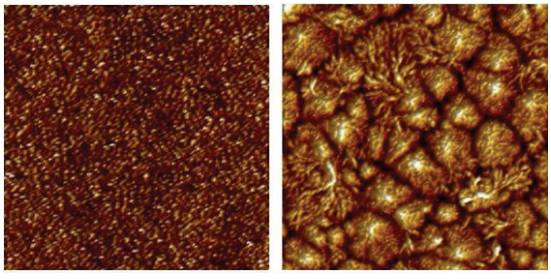
1.2　铸膜液的配制与亲水角的测定

分别将一定量的添加剂（PVP/PVA/PEG：PVDF = 1/40～1/20）溶于 49 g DMAc 中，60 ℃下搅拌完全溶解后各加入 1 g PVDF 搅拌 3 h，获得 3 种含不同添加剂的均一铸膜液.

分别取 10 mL 铸膜液，滴在干净的载玻片上，60 ℃条件下干燥 15 min，使溶剂挥发完全，并固化成膜，待其冷却完全后，将样品浸泡在去离子水中 20 min，取出干燥备用.室温下，每个样品平行测定 3 个点，然后取平均值.通过调节 PVP、PVA、PEG 的添加量使不同改性膜的亲水角分别维持在（65±2）°、（75±2）°、（85±2）°（PVDF/PVP、PVDF/PVA、PVDF/ PEG分别代表 3 种含不同改性剂的膜；PVP65/75/85、PVA65/75/85、PEG65/75/85 分别代表不同亲水性膜）.

1.3　QCM-D 样品的制备及表征

采用旋转涂膜法制备 QCM-D 样品，先将晶片固定在匀胶机上，取配置好的铸膜液 15 μL 滴在晶片中心，在低/高速（低速 1 200 r/min，t_1 = 10 s；快速 6 000 r/min，t_2 = 40 s）条件下通过离心作用分相，从而获得比较薄且均质的膜.将制好的成膜晶片用超纯水浸洗，N_2 吹干，最后置于真空干燥箱中备用.图 1为接触模式下晶片表面的 AFM 形貌图，可以看出，PVDF 膜已均匀地涂覆在晶片上.



(a) 干净晶片　　(b) PVDF 膜

图 1　晶片的 AFM 表面形貌（5 μm×5 μm）

Fig.1　AFM surface morphology of sensor（5 μm×5 μm）

1.4　蛋白质的吸附性 QCM-D 研究

室温条件下，将一定量牛血清蛋白溶于去离子水中，配成质量浓度为 100 mg/L 的溶液.4 ℃条件下静置储藏备用，缓冲溶液为去离子水（DI），清洗液为质量分数 2%SDS.将表面成膜后的晶片置于 QCM-D 流动池中，温度控制在（23±0.1）℃.先让样品在空气中检测，待基线平衡后再注入缓冲溶液直至曲线平衡，然后以 0.1 μL/min 注入 BSA 溶液 30 min，接着注入缓冲溶液.实验过程中记录 3，5，7 和 9 次倍频的频率（f）和耗散因子（D）随时间的变化曲线直至达到平衡，取相同倍频下不同改性膜的频率和耗散的变化数据，并作归一化处理，据此讨论膜表面吸附 BSA 的过程.取倍频 n = 5 进行研究.

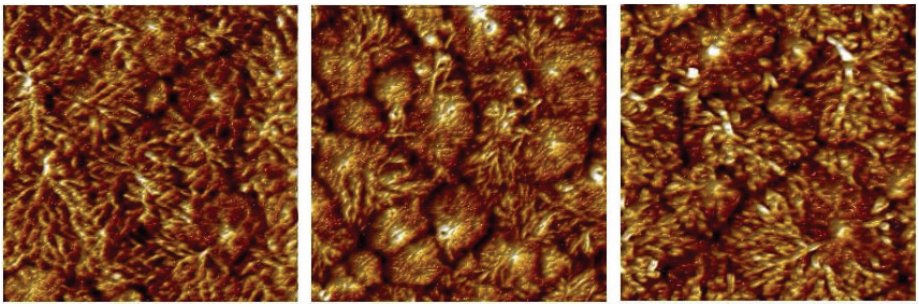
1.5　PVDF 超滤膜污染研究

以 PVP75/PVA75/PEG75 膜对应各聚合物的比例配置所需的铸膜液，通过添加可溶性较强的添加剂（如 LiCl）作为制孔剂.以去离子水作为凝固浴，通过浸没凝胶相转化法制得 PVDF 平板超滤膜.用 J/J_0 表征过滤过程中膜通量的衰减，J_0、J 分别指超滤膜的纯水通量以及污染实验过程中的水通量.膜过滤实验中，污染物 BSA 的质量浓度为 20 mg/L.

2　结果与讨论

2.1　晶片表面形貌表征

图 2 为亲水角 75°时不同膜晶片的 AFM 表面形貌.通过分析软件得到 PVP75、PVA75 以及 PEG75 的平均粗糙度分别为 2.15、3.33、2.48 nm.由图 2 可知，旋转涂膜法制成的不同改性膜表面整体较为均匀且平整.祝振鑫[13]认为影响亲水角测量的主要原因有固体表面性状及其亲/疏水性，由于晶体表面膜的粗糙度很小，可以忽略其对亲水角测量的影响.



(a) PVP75 膜 (b) PVA75 膜 (c) PEG75 膜

图 2 不同改性膜晶片的 AFM 表面形貌(5 μm×5 μm)

Fig.2 2-dimensional surface morphology of the sensors coated with different membranes (5 μm×5 μm)

2.2 不同改性膜的 QCM-D 吸附行为研究

图 3 是在不同亲水角条件下 3 种 PVDF 改性膜表面吸附 BSA 过程中 QCM-D 的频率和耗散的变化曲线.在吸附起始阶段(<15 min)频率值(Δf)迅速下降,而后逐渐变缓直至平衡,说明膜在过滤初期受到的污染较严重.由图 3(a)、(c)、(e)可以看出,相同添加剂改性情况下,亲水角越小,频率变化越小.相比 PVP85 和 PVA85 膜,PEG85 膜对 BSA 的吸附量最小,说明添加少量的 PEG 后能够有效地抑制 BSA 在膜表面的吸附,减小 BSA 在膜表面的吸附量,与 Contreras 等[14]研究结果一致.但是随着亲水角的减少,BSA 的吸附量略微减小,用去离子水清洗后频率几乎没有发生变化,说明随着 PEG 含量的增加,膜的抗污染性能并没有显著提高.而对于 PVP 和 PVA 改性膜,随着亲水角的减少,初期吸附过程逐渐变缓并且吸附量出现减小,其中 PVDF/PVA 膜吸附量变化尤为明显.图 3(b)、(d)、(f)为 BSA 吸附到不同的表面上时耗散 D 的变化,对于吸附层厚度较薄并且致密度较高的薄膜,ΔD 值几乎没有明显变化;相反,对于一些吸附层厚度较厚并且黏弹性较大的薄膜,ΔD 值出现显著变化.由图 3(c)可以看出,当 BSA 吸附到不同亲水性 PVDF/PEG 膜表面上时,ΔD 值非常小且无明显变化,表明 BSA 吸附到 PVDF/PEG 膜表面上时形成较为致密的污染层,并且不易受亲水角变化的影响.相反,当吸附到 PVDF/PVP 和 PVDF/PVA 膜上时,ΔD 值相对较大,即吸附层黏弹性变大,清洗时频率与耗散也变化愈加明显,说明吸附层黏弹性变大后清洗时吸附层容易洗脱下来.由此可见,BSA 的污染行为除了与膜表面亲疏水性有关,还与膜表面的化学性质密切相关.

实际上,膜污染主要由 BSA 与膜间的物理化学作用导致的,并非膜表面 BSA 之间的相互作用引起的.Huisman 等[15]发现,聚醚砜超滤膜与 BSA 之间的疏水性作用是造成膜初期污染的主要原因,而后期污染主要是受 BSA 与 BSA 相互作用的影响.为了进一步了解 BSA 吸附过程中吸附层的构象信息,常用$|-\Delta D/\Delta f|$值直接反映 BSA 吸附层流动性,进而获得 BSA 吸附层的黏弹性性质,即$|-\Delta D/\Delta f|$值越大,吸附层流动性越强,黏弹性越好[16].图 4 为不同亲水角下 3 种 PVDF 改性膜表面吸附 BSA 过程中$|-\Delta D/\Delta f|$的变化曲线.可以看出,BSA 吸附到 PVDF/PVP 膜过程主要分两个阶段,第一阶段是吸附初期蛋白分子迅速在膜表面附着,形成较为致密污染层,该过程主要受蛋白分子和膜材料之间相互作用的影响,实际上是多种力共同作用的结果,如范德华力、静电力、疏水作用等;第二阶段是蛋白分子在吸附层上进一步沉积,当膜表面的吸附量趋于平衡后,耗散仍会发生变化,即在吸附后期$|-\Delta D/\Delta f|$值较第一阶段更大,说明 BSA 在 PVDF/PVP 膜表面吸附平衡后随时间发生了构象上的变化,黏弹性越来越大[17].随着亲水角的下降,两个阶段的$|-\Delta D/\Delta f|$值均有明显提高,即随着 PVP 含量的升高,BSA 在膜表面的吸附层逐渐变得疏松,黏弹性大.相对于 PVDF/PVP 膜,PVA 的添加对 BSA 吸附层的影响更加明显.如图 4(d)所示,在亲水角 75°时 PVA75 膜的$|-\Delta D/\Delta f|$值比 PVP75 膜更大,形成的污染层更加疏松.这可能与膜表面的水合作用有关,随着 BSA 吸附过程的进行,由于受到膜表面化学改性的影响,越来越多的水分子逐渐进入吸附层内,使得膜表面吸附层的构象发生明显的变化.相反,随着 PEG 含量的升高(即亲水角变小),$|-\Delta D/\Delta f|$值几乎无明显变化,污染层的结构受亲水角的影响并不明显,反而在吸附后期$|-\Delta D/\Delta f|$有变小的趋势,表明吸附层更加倾向与膜表面结合,结构变得致密.因而控制膜表面第一阶段的污染对提高膜的抗污染性很有帮助.综上可知,在膜的改性过程中,有机亲水添加剂对吸附层影响的大小顺序为 PVA > PVP > PEG.

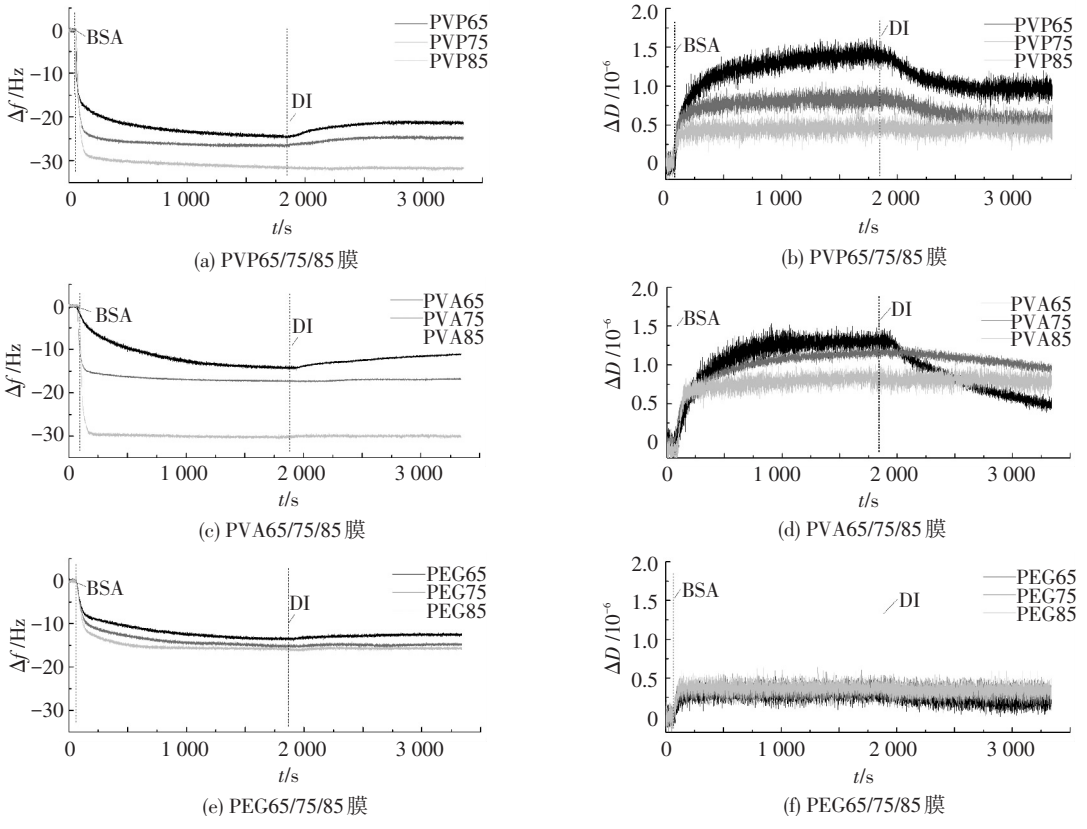
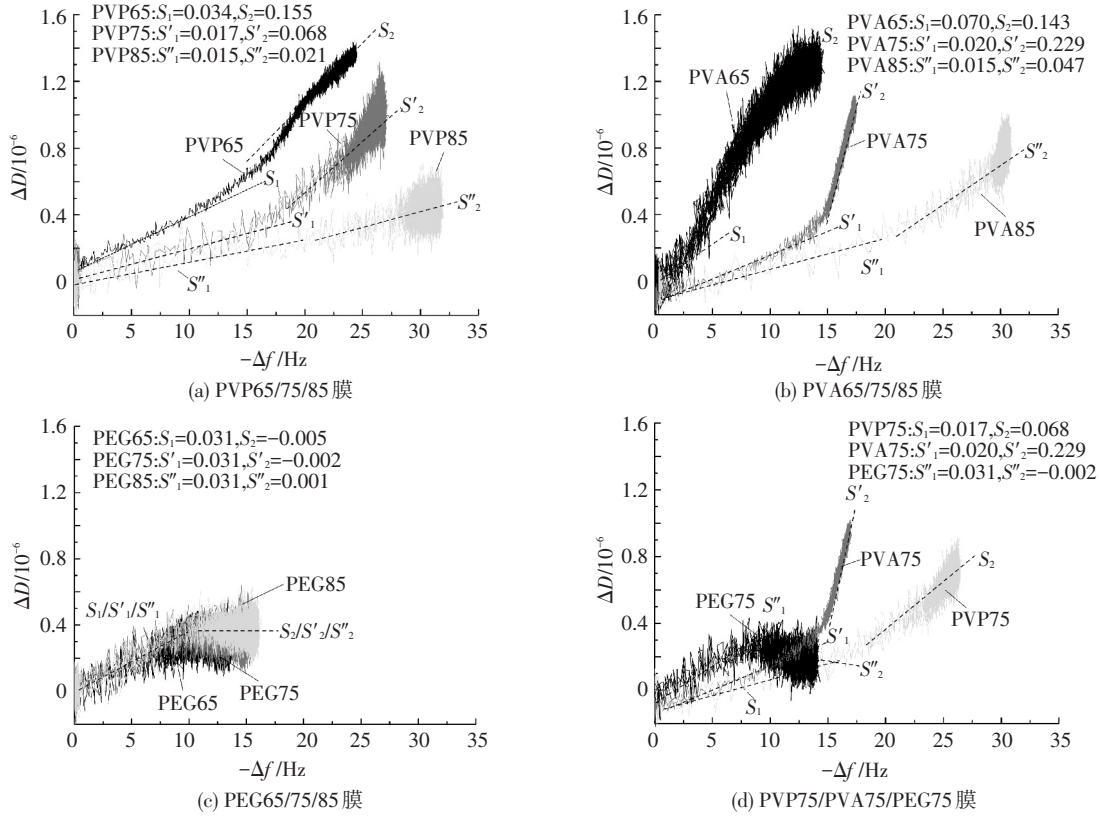


图 3　不同亲水角下 3 种 PVDF 改性膜表面吸附 BSA 过程中 QCM-D 的频率(Δ*f*)和耗散(Δ*D*)变化

Fig.3　QCM-D measurement of change in frequency(Δ*f*) and change in dissipation(Δ*D*) versus time upon adsorption of BSA onto the sensors coated with different membranes



图中 S_1、S_2 分别为|−Δ*D*/Δ*f*|的两个变化阶段斜率

图 4　不同亲水角下 3 种 PVDF 改性膜表面 BSA(100 mg/L)吸附过程中|−Δ*D*/Δ*f*|的变化

Fig.4　Relation between dissipation shift(Δ*D*) versus frequency shift(Δ*f*) induced by adsorption of BSA solution(100 mg/L) onto 3 kinds of PVDF modified membrane surface under different hydrophilic angle

2.3 不同改性膜对 BSA 吸附的影响机理

实验结果表明,随着亲水角的降低,不同改性膜所受亲水性的影响程度不一样,不同阶段下 $|-\Delta D/\Delta f|$ 值也呈现不同的变化趋势,因此,仅靠亲水角的变化考察 BSA 在膜表面的吸附行为是不全面的,其吸附行为还很大程度受膜表面化学性质的影响.图 5 为 3 种添加剂(PVP、PVA 和 PEG)的化学结构式.从 PEG(M_w = 20 ku)的化学结构式看,除了含有羟基(—OH)外,还含有大量的醚基(—O—),由于其氧原子的电负性比碳强,具有微弱的极性,醚基中氧原子的孤电子对使其有可能与水分子形成氢键,因而表现出一定的亲水性[18-19].图 6为接触角为 75°时不同膜表面上 BSA 的吸附过程示意图.当部分 BSA 分子在驱动力作用下通过破坏 PEG 膜表面的水合层吸附到膜上时,转而受到 PVDF 的强疏水化作用,水分子较难再进入吸附层内,致使所形成的污染层比较密实,后期吸附层几乎无明显的构象变化.由图 3(a)可知,BSA 在 PVDF/PEG 膜表面的吸附量并不大,这可能是由于静电作用的影响,PEG 的添加改变了吸附初期膜表面吸附层的电负性,通过影响吸附层的结构进而有效地阻碍了后期 BSA 的吸附.而 PVA 分子富含羟基,在水溶液中很容易与水分子结合,形成很强的氢键,膜面很容易再次吸附水分子,从而使吸附层变得越来越疏松,清洗时蛋白质层更容易被洗脱下来.随着 PVA 含量的升高,膜表面与水分子形成更紧密的水合层,从而有效地阻碍了吸附初期 BSA 分子与膜表面的吸附速度(见图 3(c)).PVP 分子中存在大量的官能团—CON—,也具有较强的亲水性,但弱于羟基,因此,造成 PVDF/PVP 膜对 BSA 的吸附量有所增加,但随着添加剂含量的提高,吸附量和吸附层也逐渐发生明显变化.由此可见,通过添加有机亲水改性添加剂能够影响 BSA 在膜表面的吸附行为,并且通过选择含特殊官能团的添加剂可以有效地减少蛋白质的吸附量,而且能够改变了蛋白质吸附层的结构,提高膜的抗污染性.

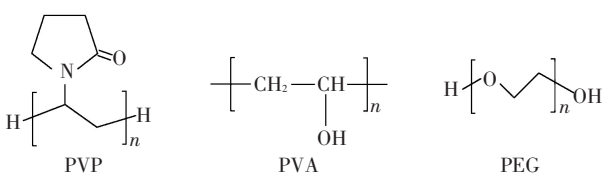
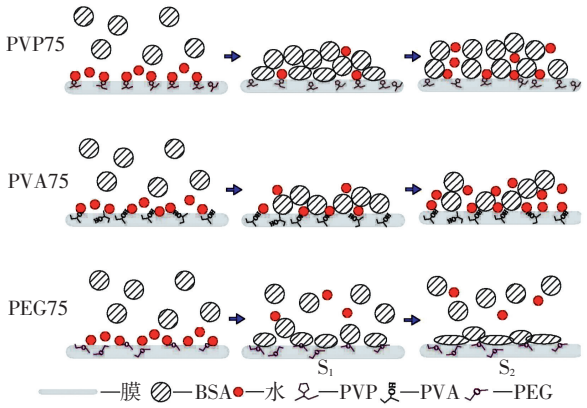


图 5 PVP、PVA、PEG 的化学结构式

Fig.5 Chemical structure formula of PVP, PVA and PEG

2.4 不同改性超滤膜对 BSA 的抗污染性研究

BSA 的膜过滤实验中,膜表面污染层的形成以及膜孔的堵塞是造成膜通量下降的主要原因.图 7 为不同改性膜的通量随过滤时间的变化,可以看出,在过滤前期,3 种超滤膜的衰减速率大小顺序分别为 PVP75>PEG75>PVA75,这与图 3(a)、(c)、(e)中频率 f 的变化过程相符;从污染曲线达到平衡所需的时间长短看,依次为 PVA75>PEG75>PVP75,表明添加剂 PVA 能够有效地减缓膜过滤过程中的初期污染;当过滤曲线达到平衡时,3 种膜通量衰减幅度大小为 PEG75 > PVP75 > PVA75. 由图 4 可知,PVDF/PEG 膜表面 BSA 吸附层更加致密,因而过滤时水力阻力变大,不利于水分子透过,这可能是造成该膜通量下降幅度增加的主要原因.将 3 种污染过的膜进行简单的表面冲洗后,发现 PVP75、PVA75、PEG75 膜的通量恢复率分别为 45.7%、85%、66%.可以看出,PVP75 的恢复率最低,这表明除了 PVP75 膜表面易形成污染层外,部分 BSA 分子还有可能进入到超滤膜内部,堵塞膜孔,不易清洗,恢复率偏低.在实际膜制备过程中,需要综合考查添加剂的改性作用和制孔作用,探索出一种合适的改性添加剂仍需进一步研究.



S_1、S_2分别代表吸附层变化的不同阶段

图 6 接触角为 75°时不同改性膜表面所含特殊官能团影响 BSA 吸附过程示意

Fig.6 Schematic diagram of the layer structure of BSA adsorbed onto three different modified membrane when the contact angle is 75 degrees

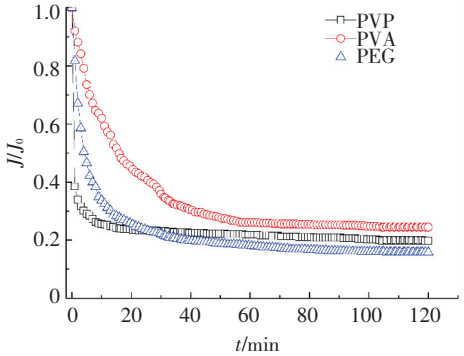


图 7 不同改性膜通量随 BSA 过滤时间的衰减曲线

Fig.7 Flux decline curve of the three modified membrane with BSA filtration

3　结　论

1）亲水性越好，BSA 的吸附量就越少，结构也越疏松.随着亲水角的变化，不同改性膜表面对 BSA 表现出明显不同的吸附行为，即 BSA 的吸附行为除了受亲水性的影响，还受膜表面化学性质的影响.

2）当亲水性较差时，PEG 能够有效地抑制 BSA 在膜表面的吸附，减小 BSA 在膜表面的吸附量.随着亲水性的改善，PVDF/PVA 与 PVDF/PVP 膜表面的吸附行为发生显著变化，吸附量逐渐降低，吸附层的结构逐渐由密实转变得疏松，黏弹性也越好，同时也便于清洗，而 PEG 膜表面对 BSA 的吸附行为几乎无明显变化，且形成的污染层均较为致密.

3）不同化学官能团能够极大地影响膜表面对 BSA 吸附行为.在吸附 BSA 的实验中，PVDF/PEG 膜易受到醚基的静电作用，使其吸附过程与亲水角的变化无明显的线性关系；而对于 PVDF/PVA 与 PVDF/PVP 膜，BSA 的吸附行为极易受到亲水性的影响，但是不同改性膜表面吸附层的变化仍极大地取决于膜表面的化学性质.

4）由膜过滤实验可以看出，相比 PVP 和 PEG，添加剂 PVA 能够减缓过滤初期 BSA 在膜表面的堆积，而且能够在过滤后期仍然表现出较好的抗污染性，且易于清洗.

参考文献

[1] WANG Peng, TAN K L, KANG E T, et al. Synthesis, characterization and anti-foulingproperties of poly (ethylene glycol) grafted poly (vinylidenefluoride) copolymer membranes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(3): 783-789.

[2] CHANG Yung, SHIH Y J, RUAAN R C, et al. Preparation of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane with uniform surface-copolymerized poly (ethylene glycol) methacrylate and improvement of blood compatibility [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 309(1): 165-174.

[3] CAO Xiaochun, MA Jun, SHI Xuehua, et al. Effect of TiO_2 nanoparticle size on the performance of PVDF membrane [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 2003-2010.

[4] 王磊，冯玲，王旭东，等. 二级出水残留有机物对 PVDF 超滤膜污染行为研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(4): 105-109.
WANG L, FENG L, WANG X D, et al. Fouling behavior of residual orianic matters of secondary effluent on PVDF UF membrane [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2014, 46(4): 105-109.

[5] YAMAMURA H, KIMURA K, WATANABE Y. Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(19): 6789-6794.

[6] HER N, AMY G, PARK H R, et al. Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling [J]. Water Research, 2004, 38(6): 1427-1438.

[7] JONES K L, O'MELIA C R. Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effects of pH and ionic strength [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 165(1): 31-46.

[8] MO H, TAY K G, NG H Y. Fouling of reverse osmosis membrane by protein (BSA): effects of pH, calcium, magnesium, ionic strength and temperature [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 315(1/2): 28-35.

[9] RANA D, MATSUURA T. Surface modifications for antifouling membranes [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(4): 2448-2471.

[10] 张奕，曾戎，周长忍，等. 基于 QCM-D 的天然多糖材料的蛋白吸附研究 [J]. 功能材料, 2009, 40(2): 287-290.
ZHANG Y, ZENG R, ZHOU C R, et al. Quartz crystal microbalance study of protein adsorption on natural polysaccharides [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(2): 287-290.

[11] 韦晓兰. 基于 QCM-D 技术的细菌生物膜研究 [J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2014, 4: 027.
WEI X L. The improvement of the study on bacteria bio-film(BBF) by quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D) [J]. Journal of Chongqing Normal University (Natural Science), 2014, 4: 027.

[12] 彭采宇. 聚电解质微胶囊的药物缓释及其血液相容性研究 [D]. 杭州：浙江大学, 2010.
PENG C N. Study on drug delivery and blood compatibility of polyelectrolyte microcapsules [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.

[13] 祝振鑫. 膜材料的亲水性、膜表面对水的湿润性和水接触角的关系 [J]. 膜科学与技术, 2014, 34(2): 1-4.
ZHU Z X. Hydrophilicity, wettability and contact angle [J]. Journal of Membrane Science and Technology, 2014, 34(2): 1-4.

[14] CONTRERAS A E, STEINER Z, MIAO Jing, et al. Studying the role of common membrane surface functionalities on adsorption and cleaning of organic foulants using QCM-D [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(15): 6309-6315.

[15] HUISMAN I H, PRÁDANOS P, HERNÁNDEZ A. The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 179(1/2): 79-90.

[16] PLUNKETT M A, CLAESSON P M, ERNSTSSON M, et al. Comparison of the adsorption of different charge density polyelectrolytes: a quartz crystal microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy study [J]. Langmuir, 2003, 19(11): 4673-4681.

[17] 康锴，卢滇楠，张敏莲，等. 动态 Monte Carlo 模拟蛋白质与微滤膜相互作用及其对微滤过程的影响 [J]. 化工学报, 2007, 58(12): 3011-3018.
KANG K, LU D N, ZHANG M L, et al. Dynamic Monte Carlo simulation of protein-membrane interaction and its implication on micro-filtration process [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(12): 3011-3018.

[18] WHITE G F, RUSSELL N J, TIDSWELL E C. Bacterial scission of ether bonds [J]. Microbiological Reviews, 1996, 60(1): 216.

[19] MENGER F M, CHLEBOWSKI M E. Is the ether group hydrophilic or hydrophobic [J]. Langmuir, 2005, 21(7): 2689-2695.

（编辑　刘　彤）