



# PVDF 膜表面两性离子化改性及其性能

胡 峰, 陈锋涛, 俞三传

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 为了赋予 PVDF 膜高的渗透通量和优秀的抗污染性能, 以商品用 PVDF 膜为基膜, 对其表面进行碱化处理和丙烯酸聚合以构建丰富的羧基活性位点, 然后在多肽缩合剂作用下通过酰胺键接枝聚乙烯亚胺(PEI), 用 1, 3-丙烷磺酸内酯(1,3-PS)与 PEI 中的叔胺基团间的开环反应制备出超亲水和优秀抗污染性能的两性离子化功能层。采用衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)和 X-光电子能谱(XPS)对改性过程进行跟踪分析, 利用水接触角(WCA)对膜表面亲水性能进行表征分析, 通过错流过滤含油废水实验对膜的分离性能和抗污染性能进行测试和评价。结果表明: 制备的两性离子化功能层被成功修饰在 PVDF 膜表面, 膜亲水性得到明显的提高(水接触角从原膜 117° 降到 39°), 改性 PVDF 膜具有高的渗透通量(纯水通量从原膜的 396.8 L/(m<sup>2</sup>·h) 提高到 635.1 L/(m<sup>2</sup>·h)), 优异的抗污染性能(通量可恢复性从原 PVDF 膜的 34.6% 提高到 79.1%) 和高效的油水分离性能(121.8 L/(m<sup>2</sup>·h) 水渗透通量和 92.0% 油污截留率)。该改性膜在含油废水处理领域具有良好的潜在应用前景。

**关键词:** PVDF 膜; 表面改性; 两性离子化; 抗污染; 亲水性

**中图分类号:** TQ028.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2020)11-0774-07

## Surface zwitterionic modification and performance analysis of PVDF membrane

HU Feng, CHEN Fengtao, YU Sanchuan

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

**Abstract:** To make poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane have high permeation flux and excellent anti-pollution property, commercial PVDF membrane was used as the base membrane, and alkaline treatment and acrylic polymerization of the membrane surface to construct rich carboxyl active sites. Then, the zwitterionic functional layer with super-hydrophilic property and excellent anti-pollution property was prepared by ring-opening reaction between 1,3-propane sultone (1,3-PS) and tertiary amine group in PEI through amido bond grafting of polyethyleneimine (PEI) under the action of polypeptide condensing agent. The modification process was analyzed by Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Hydrophilicity of membrane surface was characterized by water contact angle (WCA). Membrane separation and anti-fouling properties were evaluated via cross-flow filtration of oily wastewater. The results showed that the zwitterionic function layer was successfully modified on the membrane surface and the hydrophilicity of PVDF membrane was improved significantly (the WCA decreased from 117° to 39°). The modified PVDF membrane had a high permeation flux (rose to 635.1 L/(m<sup>2</sup>·h) from 396.8 L/(m<sup>2</sup>·h)), excellent anti-fouling property (flux recovery ratio rose to 79.1% from 34.6%), and efficient oil/water separation

收稿日期: 2020-07-09 网络出版日期: 2020-09-03

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2020C03081); 浙江理工大学科研启动基金项目(18062306-Y)

作者简介: 胡 峰(1996-), 男, 河北邢台人, 硕士研究生, 主要从事超滤膜抗污染改性方面的研究。

通信作者: 俞三传, E-mail: yuschn@163.com

performance (water permeation flux 121.8 L/(m<sup>2</sup>·h) and retention rate of oil pollutants 92.0%). The modified membrane has good potential application prospects in the field of oily wastewater treatment.

**Key words:** PVDF membrane; surface modification; zwitterionic modification; anti-fouling; hydrophilicity

## 0 引 言

超滤膜分离技术具有分离、纯化和浓缩等功能,被广泛应用于食品加工、生物制药、化工生产、污水处理、废水资源化和饮用水净化等领域<sup>[1-4]</sup>。聚偏氟乙烯(PVDF)是目前市场占有率较高的超滤膜材料之一,具有高的机械强度、好的耐腐蚀性、优异的耐候性和耐热性以及易成膜性,其成膜条件易调控,膜产品形状具有多样化等特点,被广泛用于超滤分离膜材料的加工制造<sup>[5]</sup>。PVDF 材料因其自身表面能低,导致膜产品疏水性强,在过滤水基流体时,存在易粘附或吸附蛋白质或油污等有机物污染物,从而导致严重的膜污染,渗透通量降低,膜清洗和更换频率增高、膜使用寿命缩短、运行和维护成本增加等瓶颈问题,制约了超滤膜分离技术的规模化应用和推广<sup>[6-7]</sup>。

Rana 等<sup>[8]</sup>研究发现,提高膜表面亲水性是改善膜抗污染性能的有效措施。亲水性好的膜材料表面一般含有丰富的亲水性官能团,能与水分子通过氢键作用形成水化层,有效阻碍疏水性的有机污染物或蛋白质粘附。因此,设计和制备超亲水表面的 PVDF 超滤膜对减轻膜污染具有重要的研究意义。膜表面两性离子化改性被认为是提高膜抗污染改性的新思路,其抗污染优势与常规亲水性分子相比,两性分子的结合水更多且更稳定;受压时,两性分子间存在排斥力,有效阻止污染物接触膜表面,而常规亲水分子可能会坍塌在膜表面<sup>[9-10]</sup>。

本文以商品用 PVDF 膜作基膜,表面碱化处理后进行丙烯酸聚合,在多肽缩合剂作用下接枝聚乙烯亚胺,用 1,3-磺酸内酯进行磺化修饰,制备出具有超亲水的两性离子化功能层的 PVDF 改性膜。采用 ATR-FTIR、XPS 和 WCA 等测试技术对改性膜的表面性能进行表征分析;以食用油水溶液作为模拟含油废水,采用错流过滤装置对改性膜的分离性能进行评价,研究改性 PVDF 膜在含油废水处理

领域的运行参数和抗污染能力。研究工作对膜法处理含油废水具有重要的理论意义和实际应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与设备

PVDF 膜(孔径 0.22 μm,海宁益博过滤器材厂);丙烯酸(AA,阿拉丁试剂(上海)有限公司);聚乙烯亚胺(PEI400,阿拉丁试剂(上海)有限公司);氢氧化钾(KOH,GB,杭州高晶精细化工有限公司);1,3-丙烷磺酸内酯(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S,阿拉丁试剂(上海)有限公司);多肽缩合剂(EDC·HCl 和 NHS,上海麦克林生化科技有限公司);2-(N-吗啉)乙磺酸(MES,上海麦克林生化科技有限公司);四氢呋喃(THF,杭州高晶精细化工有限公司)。

Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪(美国热电公司);X-光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);JC2000C 接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司);TOC 测试仪(美国通用电气公司)。

### 1.2 PVDF 膜表面两性离子化方法

#### 1.2.1 PVDF 膜表面接枝丙烯酸(M<sub>1</sub> 膜的制备)

将 PVDF 商品膜(记作 M<sub>0</sub>)依次浸渍在乙醇和去离子水中对膜片进行清洗处理,在室温下将清洗处理好的膜片浸渍在 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液中 12 h,使 PVDF 发生消去反应脱去 HF 生成双键和羟基<sup>[11]</sup>,然后用去离子水冲洗至中性,接着将碱化处理的膜片浸渍在 100 mL 体积浓度为 5% 的丙烯酸溶液中, N<sub>2</sub> 鼓泡 30 min 后向体系中加入 1.0 g NaHSO<sub>3</sub> 和 1.0 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,在磁力搅拌作用下 60 °C 反应 6 h,从反应液中取出膜片,用去离子水反复冲洗膜表面,去除没有反应的或被吸附的丙烯酸单体,即可获得表面接枝丙烯酸的 PVDF 膜(PVDF-g-PAA,记作 M<sub>1</sub> 膜)。最后在去离子水中浸泡保存,用于后续接枝聚乙烯亚胺。

接枝丙烯酸过程示意如图 1 所示。

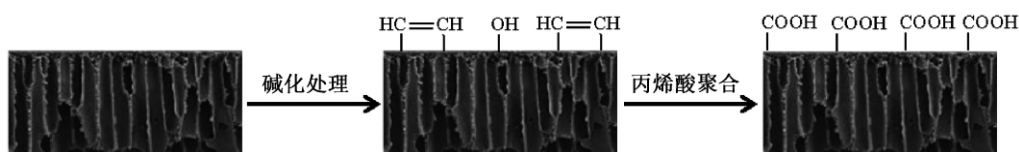


图 1 PVDF 膜表面碱化处理和丙烯酸聚合示意

### 1.2.2 PVDF膜表面接枝聚乙烯亚胺(M<sub>2</sub>膜的制备)

PVDF膜表面接枝聚乙烯亚胺过程示意如图2所示。将M<sub>1</sub>膜浸渍在200 mL含有多肽缩合剂(2 mmol EDC·HCl和5 mmol NHS)的MES缓冲溶液(10 mmol, pH=5.5~6.7)中1 h,然后将膜片

转移到5 g/L的聚乙烯亚胺的水溶液中,室温条件下浸渍24 h,最后将该膜片用去离子水反复冲洗,去除掉表面吸附的聚乙烯亚胺溶液,即可获得表面接枝聚乙烯亚胺的PVDF膜(PVDF-g-PAA-PEI,记作M<sub>2</sub>膜)。最后在去离子水中浸泡保存,用于后续的磺酸化反应。

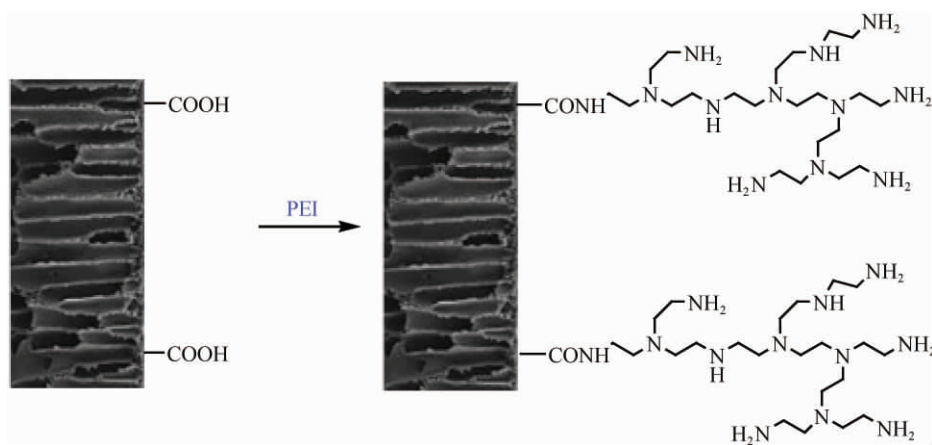


图2 PVDF膜表面接枝聚乙烯亚胺过程示意

### 1.2.3 PVDF膜表面接枝1,3-丙烷磺酸内酯(M<sub>3</sub>膜的制备)

PVDF膜表面接枝1,3-丙烷磺酸内酯过程示意如图3所示。将M<sub>2</sub>膜片阴干去除水分,浸渍在含有体积浓度为1%的1,3-丙烷磺酸内酯的四氢呋喃

溶液中,40 °C下回流反应8 h后,用四氢呋喃和去离子水反复交替冲洗膜表面,即可获得表面磺酸化处理的PVDF膜(PVDF-g-PAA-PEI-PS,记作M<sub>3</sub>膜)。最后在去离子水中浸泡保存,用于后续的分析表征和性能评价。

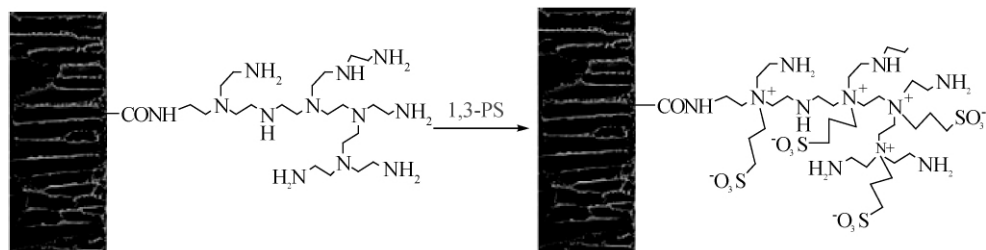


图3 PVDF膜表面接枝1,3-丙烷磺酸内酯过程示意<sup>[12]</sup>

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 膜分离性能分析与评价

膜分离性能测试的实验装置是自行设计和加工的错流过滤评价装置,由原料罐、热交换器、加压泵、流量计、膜过滤池、计数电子天平、数据储存和分析的电脑构成,膜的有效过滤面积为23.58 cm<sup>2</sup>。膜分离性能测试时,所有膜片在0.2 MPa下预压30 min。整个测试过程设定压力为0.1 MPa、温度为25 °C,每5 min进行一次渗透液重量数据采集,通过公式(1)计算膜渗透通量(单位时间内单位膜面积上的物质透过量,J<sub>1</sub>)。采用食用大豆油的水溶液来模拟含油废水评价膜截留性能,油含量是1.0 g/L,在2500 r/min下搅拌2 h直至液面无浮油。

采用总有机碳分析仪测试膜过滤前后的水溶液中油含量,通过公式(2)计算出膜截留率(膜截留特定溶质占溶液总特定溶质的比例,R)。含油废水过滤完成后,对膜片进行物理冲洗,然后重复过滤通量测试,渗透通量为J<sub>2</sub>,通过公式(3)计算膜通量恢复率(清洗膜渗透通量与原膜渗透通量之比,FRR)。

$$J = \frac{W}{A \times t} \quad (1)$$

$$R/\% = (1 - \frac{TOC_p}{TOC_f}) \times 100 \quad (2)$$

$$FRR/\% = \frac{J_2}{J_1} \times 100 \quad (3)$$

其中:J代表膜渗透通量,L/(m<sup>2</sup>·h);W代表渗透液体积,L;A代表膜的有效过滤面积,m<sup>2</sup>;t代表膜

过滤过程运行的时间,  $h$ ;  $R$  代表膜截留率, %;  $TOC_f$  和  $TOC_p$  分别代表含油废水在膜过滤前后的油含量,  $mg/L$ 。

### 1.3.2 膜表面物化性能表征

采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR, Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪, ZnSe 内反射元件, 入射角为  $45^\circ$ , 扫描次数为 64 次, 分辨率为  $0.09\text{ cm}^{-1}$ ) 和 X-射线光电子能谱(XPS, K-Alpha X 射线光电子能谱仪, 真空度优于  $5 \times 10^{-9}\text{ mbar}$ , 能量分辨率不大于  $0.5\text{ eV}$ ) 研究膜表面化学组成; 采用躺滴法(Sessile Drop Method, JC2000C 接触角测定仪, 纯水,  $20^\circ\text{C}$ ) 测定膜表面的水接触角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的 ATR-FTIR 分析

采用 ATR-FTIR 对 PVDF 膜表面的改性过程进行跟踪分析, PVDF 膜表面改性过程的红外谱如图 4 所示。图 4 中, 原膜和改性后的膜都展现出 PVDF 的特征吸收峰: 在  $1406\text{ cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_2-$  弯曲振动峰,  $1180\text{ cm}^{-1}$  处是  $-\text{CF}_2-$  伸缩振动峰<sup>[13]</sup>。经过碱化处理和丙烯酸聚合后, 改性膜都在  $1727\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}=\text{O}$  特征峰<sup>[14]</sup>, 该  $\text{C}=\text{O}$  基团主要来源于丙烯酸上的羧基, 说明改性膜表面已经接枝上了聚丙烯酸。通过酰胺键接枝 PEI 后, 在  $1565\text{ cm}^{-1}$  处出现酰胺 II 带特征峰<sup>[15]</sup>, 在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{NH}_2$  特征吸收带, 说明聚乙烯亚胺被成功接枝在膜表面。磺酸化反应后, 在  $1037\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{SO}_3^-$  特征峰<sup>[11]</sup>, 说明 1,3-丙烷磺酸内酯成功接枝在膜表面。上述结果分析, 证明成功地对 PVDF 膜表面进行两性离子化修饰。

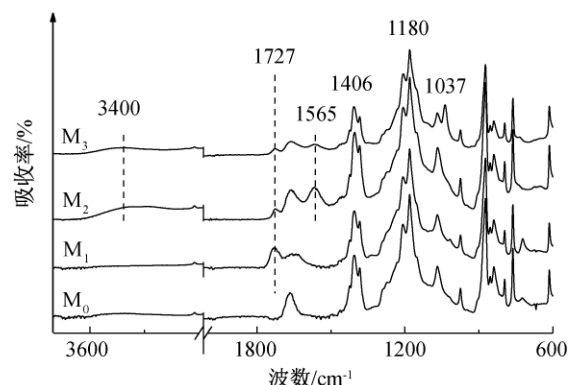


图4 PVDF膜表面改性过程的红外谱图

### 2.2 膜的 XPS 分析

采用 XPS 分析 PVDF 膜在改性过程中表面化学组成变化。PVDF 膜表面改性过程的 XPS 谱如图 5 所示。从 XPS 全谱中可以发现,  $M_2$  在  $400\text{ eV}$  出现 N 元素的信号峰,  $M_3$  在  $230\text{ eV}$  和  $166\text{ eV}$  出现 S 元素的信号峰, 表明 PVDF 膜表面有 PEI 和 1,3-PS 存在。分别对膜  $M_0$ 、 $M_1$ 、 $M_2$  和  $M_3$  上的  $\text{C}1\text{s}$  进行分峰处理,  $M_0$  上的  $\text{C}1\text{s}$  在  $284.81$ 、 $286.3$  和  $290.6\text{ eV}$  处出现三个信号峰, 分别归属于 PVDF 分子链端的  $\text{C}-\text{H}$  和 PVDF 分子链上的  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CF}_2-$ <sup>[16]</sup>, 且  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CF}_2-$  峰的积分面积比接近  $1:1$ , 完全符合 PVDF 分子链的结构式(见图 5(b))。  $M_1$  上的  $\text{C}1\text{s}$  在  $287.40\text{ eV}$  处多出一个信号峰(见图 5(c)), 该信号峰对应的官能团为  $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ , 表明 PVDF 膜表面成功接枝了聚丙烯酸。从表 1 可见  $-\text{CF}_2-$  的含量从  $M_0$  膜的  $34.75\%$  下降到  $M_1$  膜的  $9.02\%$ , 且  $-\text{COO}$  的含量从  $M_0$  膜的  $0$  升到  $M_1$  膜的  $22.50\%$ , 充分说明商品用 PVDF 膜被成功碱化处理并在表面聚合一层聚丙烯酸。同样在

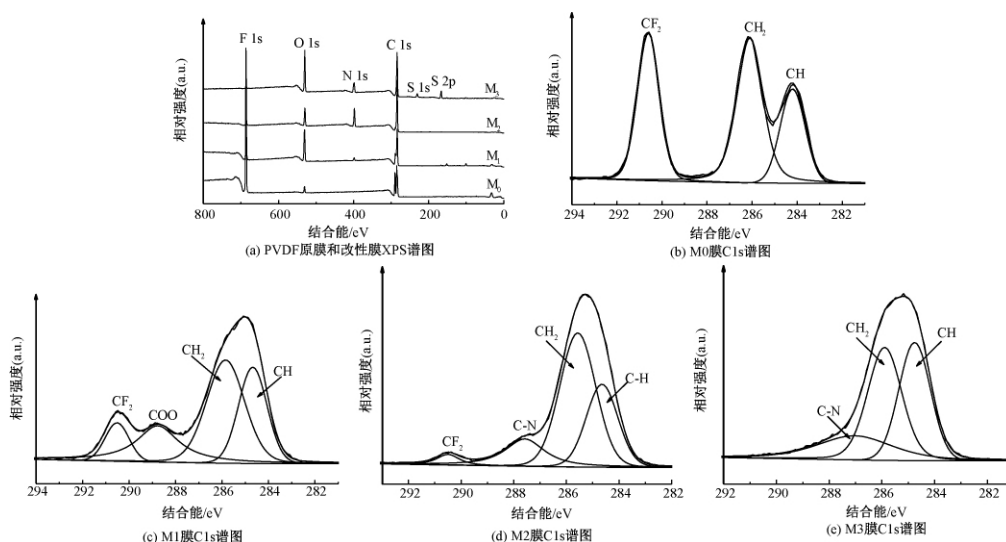


图5 PVDF膜表面改性过程的XPS谱图

表1 膜表面化学组成

%

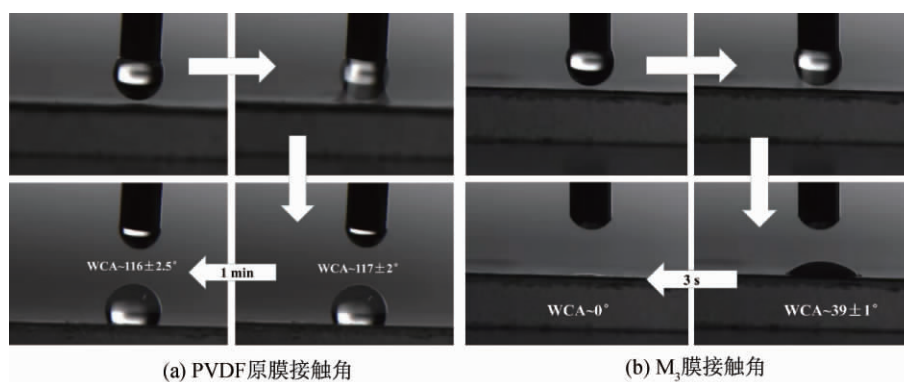
膜样品	表面元素相对含量					表面化学组成相对含量				
	C	F	O	N	S	—CF <sub>2</sub>	—CH <sub>2</sub>	C—H	—COO	C—N
M <sub>0</sub>	56.92	43.08	0	0	0	34.75	41.78	23.47	0	0
M <sub>1</sub>	65.22	15.78	19.03	22.55	0	9.02	40.97	27.45	22.55	0
M <sub>2</sub>	67.95	4.42	10.96	16.66	0	3.50	52.58	28.30	0	15.52
M <sub>3</sub>	61.26	1.80	20.63	11.34	4.97	0	48.58	35.22	0	16.20

该表中也可以发现 C—N 中的含量从 M<sub>0</sub> 膜的 0 升高到 M<sub>2</sub> 膜的 15.52%，说明 PEI 也被成功接枝到膜表面。最后在该表中也可以观察到 4.97% 的 S 元素相对含量在 M<sub>3</sub> 膜中出现，也同样说明成功接枝了 1,3-PS。XPS 全谱 C1s 精细峰以及表面元素和化学组成相对含量数据分析充分说明 PVDF 膜表面已成功实现了两性离子化改性。

### 2.3 膜表面亲水性能分析

膜表面亲水性对膜的渗透通量和抗污染性能有着重要的影响。膜表面亲水性越好，越容易促进水

分子的渗透，越能抑制污染物的粘附，因此通过测试膜表面水接触角来研究膜亲水性能有着重要的意义<sup>[17]</sup>。PVDF 原膜和表面两性离子化修饰的 PVDF 膜的表面水接触角随时间的变化情况如图 6 所示。PVDF 原膜和 M<sub>3</sub> 膜初始水接触角分别为 117°和 39°，说明两性离子化改性后，膜的亲水性能得到明显提高。经过 60 s 后，PVDF 原膜的水接触角基本保持不变。表面两性离子化修饰的 PVDF 膜 3 s 之后，水接触角从 39°降到 0°，展现了很好的表面水润湿性能。

图6 PVDF 原膜和 M<sub>3</sub> 膜水接触角随时间的变化

### 2.4 膜的分离性能分析

通过错流过滤模式对 M<sub>0</sub>、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> 和 M<sub>3</sub> 膜的纯水通量和含油废水截留率进行测试和评价。PVDF 原膜和改性膜纯水通量与截留率如图 7 所示。从中可见，PVDF 原膜的纯水通量是 396.8 L/(m<sup>2</sup>·h)，对膜表面进行碱化处理以及接枝丙烯酸改性后，膜的纯水通量明显提高，达到 644.5 L/(m<sup>2</sup>·h)，截留率从原膜的 95.3%降低到 82.2%。一方面，碱化处理使 PVDF 分子链脱去氟化氢，导致膜表面孔径变大，对含油废水的截留率明显降低；另一方面，膜表面聚合丙烯酸，丰富的羧基基团与水分子形成氢键作用，提高膜表面亲水性，促进水分子的渗透，膜水通量明显提高<sup>[18]</sup>。在膜表面接枝 PEI 后，膜纯水通量和对含油废水截留率分别为 603.9 L/(m<sup>2</sup>·h)和 87.0%。这可能是由于聚乙烯亚胺的接枝，使得膜表面致密

化，阻碍水分子的渗透，并对油污染的截留明显提高<sup>[19]</sup>。在膜表面接枝 1,3-PS 后，膜表面形成了两性离子，膜的纯水通量和含油废水截留率分别达 635.1 L/(m<sup>2</sup>·h)和 92.2%。这主要是由于接枝

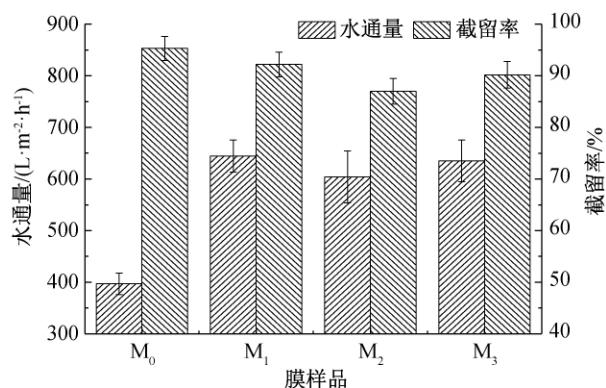


图7 PVDF 原膜和改性膜纯水通量与截留率



1,3-PS后,膜表面形成了两性离子化功能层,正负电荷的排斥作用,使得该功能层比较蓬松,对水的阻力相对减小,所以膜的渗透通量得到提高<sup>[10]</sup>;对含油废水的截留率提高可能归因于磺酸根负离子对油滴分子的排斥作用。含油废水经  $M_3$  膜处理前后的光学照片和显微照片(图8所示)可以很清楚发现膜过滤渗透液中没有明显的油滴,说明两性离子化改性的PVDF膜可以应用在含油废水的处理工艺中,不仅渗透通量比PVDF原膜高,而且对油污染物的截留率超过92.0%。因此,两性离子化改性的PVDF膜表现出高的渗透通量和优异的截留率。

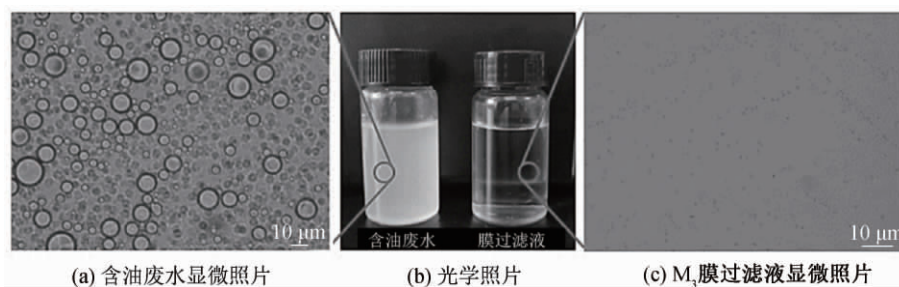


图8 含油废水与  $M_3$  膜过滤液的光学照片和显微照片

的渗透阻力<sup>[21]</sup>。所有过滤完含油废水的膜片经相同条件的水力冲洗后,通量恢复率分别是34.6%、68.6%、69.40%和79.1%。表明两性离子化改性的PVDF膜具有优异的抗污染性能,这主要归结于改性膜表面优异的亲水性和两性离子化PEI分子刷的反弹性<sup>[22-23]</sup>。抗污染性能研究表明:PVDF膜表面两性离子化修饰是一种有效的和可行的抗污染改性技术。

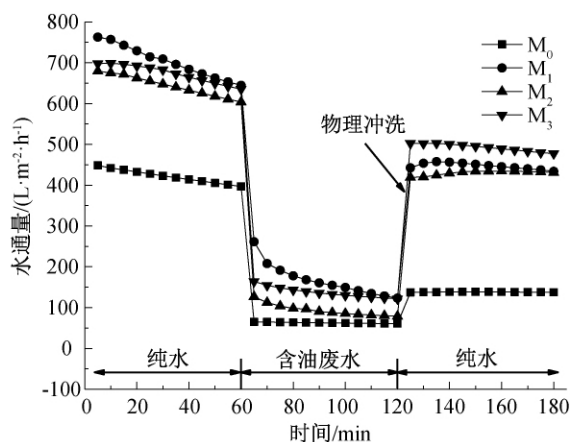


图9 PVDF原膜和改性膜的渗透通量随时间的变化曲线

### 3 结论

本文通过表面碱化处理和丙烯酸聚合,在PVDF膜表面构建羧基活性位点,然后在多肽缩合剂作用下通过酰胺键接枝PEI,最后用1,3-PS进行

### 2.5 膜的抗污染性能分析

通过错流过滤模式对  $M_0$ 、 $M_1$ 、 $M_2$  和  $M_3$  膜进行污染强化实验以及通量可恢复性测试。PVDF原膜和改性膜的渗透通量随时间的变化如图9所示,可见,所有膜片样品在过滤纯水时,都表现出高的渗透通量;过滤含油废水时,渗透通量明显衰减。其主要原因是在加压作用下油污染物在膜表面的吸附和沉积,阻碍了水分子的渗透<sup>[20]</sup>。同时也发现改性膜过滤含油废水的渗透通量高于PVDF原膜,其主要原因是改性膜表面的亲水性得到明显的提高,从而产生对油污染物的排斥作用,减缓了水分子透过膜

磺酸化修饰,制备出两性离子化改性的PVDF膜,该膜具有优异的分离和抗污染性能,有望成为一种膜法处理含油废水的新材料。主要研究结果如下:

a) FTIR-ATR 和 XPS 测试结果证实,PEI 和 1,3-PS 被成功接枝到 PVDF 膜表面。

b) WAC 分析结果发现,两性离子化改性的 PVDF 膜亲水性得到明显改善,水接触角从 PVDF 膜的  $117^\circ$  降到  $39^\circ$ 。

c) 错流过滤评价表明,两性离子化改性膜的纯水通量从 PVDF 原膜的  $396.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  提高到  $635.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,油截留率从原 PVDF 膜的 95.3% 降低到 92.2%,通量可恢复性从原 PVDF 膜的 34.6% 提高到 79.1%。

### 参考文献:

- [1] Kang G, Cao Y. Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes; A review [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463: 145-165.
- [2] 张敏,史宝利.膜分离技术在水苏糖提取中的应用[J].食品工业,2019,40(10):102-106.
- [3] 白春英.膜分离技术在水处理的应用探微[J].化工管理,2019,26: 112-113.
- [4] 赵庆山.膜分离技术在水处理方面的应用[J].中国新技术新产品,2019,6: 55-56.
- [5] 陈锋涛.铁酞菁改性 PVDF 催化膜的制备及其对染料水

- 溶液的分离特性研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2018: 8-9.
- [6] 李旭辉. 改性聚偏氟乙烯超滤膜抗污染性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010:3-5.
- [7] 石星星, 陈锋涛, 陈小兵, 等. 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[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(2):242-250.
- [8] Rana D, Matsuura T. Surface modifications for antifouling membranes [J]. Chemical Reviews, 2010, 110: 2448-2471.
- [9] Wu J, Lin W F, Wang Z, et al. Investigation of the Hydration of nonfouling material poly (sulfobetaine methacrylate) by low-field nuclear magnetic resonance [J]. Langmuir, 2012, 28: 7436-7441.
- [10] Lv Y, Du Y, Xu Z, et al. Nanocomposite membranes of polydopamine/electropositive nanoparticles/polyethyleneimine for nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 545: 99-106.
- [11] Zhu Y, Zhu J, Jin J, et al. Zwitterionic nanohydrogel grafted PVDF membranes with comprehensive antifouling property and superior cycle stability for oil-in-water emulsion separation[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 40: 1804121.
- [12] Zhu Y Z, Xie W, Zhang F, et al. Superhydrophilic in situ-cross-linked zwitterionic polyelectrolyte/PVDF-blend membrane for highly efficient oil/water emulsion separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9:9603-9613.
- [13] Chen F, Shi X, Chen W, et al. Preparation and characterization of amphiphilic copolymer PVDF-g-PMABS and its application in improving hydrophilicity and protein fouling resistance of PVDF membrane[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 787-797.
- [14] 李妍, 周晓吉, 沈舒苏, 等. 一种两性性共聚物的合成及其对 PVDF 膜的改性研究[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(6):71-77.
- [15] Hu Y, Lu K, Yu S, et al. Enhancing the performance of aromatic polyamide reverse osmosis membrane by surface modification via covalent attachment of polyvinyl alcohol (PVA) [J]. Applied Surface Science, 2016, 501: 209-219.
- [16] Chen F, Shi X, Chen X, et al. An iron (II) phthalocyanine/poly (vinylidene fluoride) composite membrane with antifouling property and catalytic self-cleaning function for high-efficiency oil/water separation [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 552: 295-304.
- [17] Kang G D, Cao Y M. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review [J]. Water Research. 2012, 46: 584-600.
- [18] 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.
- [19] Li S, Luo J, Wan Y. Regenerable biocatalytic nanofiltration membrane for aquatic micropollutants removal [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 549: 120-128.
- [20] Otitoju T A, Ahmad A L, Ooi B S. Polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane for oil rejection from oily wastewater: A performance review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 14: 41-59.
- [21] 陈小兵, 陈锋涛, 石星星, 等. 两性性共聚物 PVDF-g-GDMA 的合成及对 PVDF 膜抗蛋白质污染的改性研究[J]. 功能材料, 2018, 1:01083-01096.
- [22] 程莹, 蒋文韬, 张迪, 等. 两性离子聚合物改性高分子膜抗污染性能的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(3): 142-149.
- [23] 周晓吉, 黄晶, 张迪, 等. 两性离子聚合物共混改性聚偏氟乙烯膜性能研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(3): 80-85.

(责任编辑:唐志荣)