

聚偏氟乙烯超滤膜抗污染改性材料研究进展^{*}

唐玉兰 孙先源 周东锐 张献坤 齐琬羽
 (沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜由于膜污染影响其使用寿命,目前关于其抗污染改性研究已成为研究焦点之一。分别从亲水改性材料、功能改性材料、界面改性材料 3 类抗污染改性材料角度对 PVDF 超滤膜抗污染改性研究成果进行了综述,并介绍了几种潜力抗污染改性材料。最后,对 3 类抗污染改性材料存在的局限性进行了分析,并对抗污染改性材料的未来发展作出展望,如膜抗污染改性领域中普遍存在的 Trade-off 效应的解决途径。

关键词 聚偏氟乙烯超滤膜 抗污染改性材料 抗污染改性方法

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.11.016

Advances in anti-pollution modification of PVDF ultrafiltration membranes TANG Yulan, SUN Xianyuan, ZHOU Dongrui, ZHANG Xiankun, QI Wanyu. (College of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang Liaoning 110168)

Abstract: PVDF ultrafiltration membranes have become one of the focal points of research on their anti-pollution modification due to the influence of membrane contamination on their service life. The research results on the anti-pollution modification of PVDF ultrafiltration membranes were reviewed from the perspectives of three types of anti-pollution modification materials: hydrophilic modified materials, functional modified materials and interfacial modified materials, and several potential anti-pollution modification materials were introduced. Finally, the limitations of the three types of anti-pollution modifiers were analyzed, and the future development of anti-pollution modifiers such as the Trade-off effect, which was prevalent in the field of membrane anti-pollution modifications, was also prospected.

Keywords: PVDF ultrafiltration membrane; anti-pollution modified materials; anti-pollution modification methods

超滤是一种广受欢迎的水处理技术,通过超滤膜两侧的压差,利用膜孔的物理筛分及渗透等原理,达到水与水中杂质分离的目的。目前制备超滤膜的常用材料有纤维素类、聚砜类、聚酰胺类、含氟聚合物等,其中含氟聚合物中的聚偏氟乙烯(PVDF)因其良好的物理性能、较强的耐化学试剂性能、易成膜等优点,深受人们重视。此外,由于 PVDF 超滤膜相较于目前比较新颖的膜如致密、稳定的异质晶格共生型金属有机骨架膜、智能响应有机分子笼膜、大面积结晶沸石咪唑骨架薄膜等更易于制备,且大量文献表明 PVDF 超滤膜具有较好的水处理效果,故 PVDF 是目前水处理领域实际应用较广的材料之一。

PVDF 超滤膜常被用于印染废水处理、医疗废水处理、废水回用等水处理领域,但由于 PVDF 超滤膜表面能较低,具有疏水性质^[1],导致其在过滤过

程中容易黏附蛋白质、油脂等大分子有机污染物,易受到微生物的污染,造成不可逆的膜污染,增加了工艺运行阻力,影响了膜的寿命,从而限制了其在水处理领域的广泛应用。因此,PVDF 超滤膜抗污染改性成为目前研究热点之一。目前 PVDF 超滤膜抗污染改性途径主要是通过添加改性材料来提高膜的抗污染性能,改性材料主要有 3 大类,即亲水改性材料、功能改性材料和界面改性材料。因此,从这 3 类改性材料角度分别对 PVDF 超滤膜抗污染改性研究成果进行了介绍。

1 亲水改性

20 世纪 80 年代已有通过亲水改性提高 PVDF 超滤膜抗污染性能的研究报道^[2]。至今用于 PVDF 超滤膜亲水改性的材料主要有纳米颗粒、亲水化合物、亲水聚合物、两亲聚合物。纳米颗粒主要是通过

第一作者:唐玉兰,女,1971 年生,博士,教授,博士生导师,研究方向为流域水环境治理、膜处理技术。
^{*} 辽宁省科技计划资助项目(No.2021JH2/10100003)。

纳米颗粒表面极性化学基团,增加 PVDF 超滤膜的亲水性。大部分亲水化合物、亲水聚合物和两亲聚合物是通过其自身含有的亲水性基团如羟基、氨基、羧基、磺酸基等增强膜的亲水性。

1.1 纳米颗粒改性

BOTTINO 等^[3]采用 ZrO₂ 纳米颗粒对 PVDF 超滤膜进行亲水改性,以此提高膜的抗污染性能。目前用于 PVDF 超滤膜亲水改性的主要纳米颗粒材料有氧化物纳米颗粒、碳纳米材料、多孔纳米材料和纳米颗粒前驱体。主要改性方法有直接共混、原位杂化、原位植入及表面接枝等。其中,直接共混因其易于操作且改性效果较好而较受欢迎。

1.1.1 氧化物纳米颗粒改性

氧化物纳米颗粒主要包括二氧化硅(SiO₂)、氧化铝(Al₂O₃)、二氧化钛(TiO₂)以及具有磁偏析潜力的磁性纳米材料(如纳米四氧化三铁(Fe₃O₄)等)。

孙红光^[4]采用共沉淀法制备出纳米 Fe₃O₄@聚磺酸甜菜碱(PSBMA)纳米颗粒,添加到铸膜液中,利用磁场,使 Fe₃O₄@PSBMA 纳米颗粒向膜表面富集,得到改性膜。该膜表面接触角由 79.3°降到了 58.3°,亲水性提高,且纯水通量、对牛血清蛋白(BSA)的截留率同时增加,打破了截留率与通量之间的相互限制关系(即 Trade-off 效应)。

目前,常用于 PVDF 超滤膜抗污染改性的氧化物纳米颗粒通常元素及其结构单一,而具有元素、结构多样性的多元氧化物(MEO)纳米颗粒综合性能更好^[5],但目前受制备方法复杂、操作条件严苛等因素的制约,尚未在超滤膜抗污染改性领域普遍应用。因此,简单可行的 MEO 制备方法是突破其在 PVDF 超滤膜抗污染改性领域应用的关键。

1.1.2 碳纳米材料改性

碳纳米材料具备优异的导电性、导热性、化学稳

定性、光学性能和高机械强度等卓越性能。因此,目前有学者尝试将石墨烯类、碳纳米管类或修饰碳纳米材料等碳基材料,通过共混或表面接枝等方法,对 PVDF 超滤膜进行亲水改性。

课题组在以往的研究中,探索了 4 种带有不同表面基团的碳纳米管对 PVDF-g-聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA)/PVDF 超滤膜的影响,发现羧基化碳纳米管改性膜抗污染等性能最优,纯水通量可达 2 089.07 L/(m²·h),对 BSA 的吸附量减少了 70%^[6]。孟蝶^[7]采用自制的氨基化氧化石墨烯(GO)接枝在含有聚多巴胺(PDA)涂层的 PVDF 超滤膜表面,发现该改性膜具备亲水性强、导电性强等特点。但该膜存在 Trade-off 效应,即改性膜提高了截留率,但损失了部分纯水通量。CHEN 等^[8]通过共混-表面接枝耦合改性 PVDF 超滤膜,首先共混 GO 制膜,然后在膜表面接枝氨基化聚乙二醇(PEG-NH₂),发现该改性膜亲水性增强,通量恢复率达到了 90.2%,抗污染能力得到了提高。

1.1.3 多孔纳米材料改性

目前,在 PVDF 超滤膜改性中使用的多孔纳米材料主要有共价有机骨架(COF)、介孔碳、介孔硅及微孔沸石分子筛等,如表 1 所示。金属有机骨架类多孔纳米材料由于具有极大比表面积、大孔容、优异的化学稳定性和独特的形貌^[13],作为膜改性材料也得到关注。如王海涛等^[14]利用室温搅拌的方法制备了对苯二甲酸铜(Cu(tpa))金属有机骨架纳米材料,通过共混对 PVDF 超滤膜进行改性,发现改性膜纯水通量提升了约 1.1 倍,对 BSA 的截留率仍可保持在 96%以上,在一定程度上克服了 Trade-off 效应。这可能是由于多孔纳米材料具备特殊的孔道结构,能在一定程度上克服 Trade-off 效应。因此,多孔纳米材料是有可能打破 Trade-off 效应的潜力材料。但目前存在制备成本高、制备程序较为复杂

表 1 多孔纳米材料在超滤膜改性中的应用
Table 1 Application of porous nanomaterials in the modification of ultrafiltration membranes

多孔纳米材料	应用	亲水性	抗污染性能	通量	截留率	参考文献
COF	TpPa-2(Tp 为三醛基间苯三酚,Pa-2 为 2,5-二甲基对苯二胺)共混改性聚砜膜	接触角从 90.1°降低到 69.2°	抗污染性能增强	纯水通量提高达 67%	腐殖酸截留率高于原膜	[9]
介孔碳	介孔碳共混改性聚醚砜膜	接触角从 74°降低到 36°	BSA 吸附量由约 40 μg/cm ² 降低到约 7.5 μg/cm ²	改性膜纯水通量高出约 50 L/(m ² ·h)	改性膜对 BSA 的截留率均高于 99%	[10]
介孔硅	介孔硅共混改性聚砜膜	改性膜接触角降低约 5°	抗污染性能增强	显著提高纯水通量	对右旋糖酐的截留率呈升高趋势	[11]
微孔沸石分子筛	Y 型纳米沸石分子筛共混改性聚砜膜	改性膜接触角降低约 30°	抗污染性能增强	改性膜染料废水通量约 45 L/(m ² ·h)	对染料分子的截留率提高约 40%	[12]

等问题。

1.1.4 纳米颗粒前驱体改性

纳米颗粒前驱体改性在形成纳米颗粒的过程中,受膜基体空间限制、高黏体系等因素影响,可得到纳米颗粒分散均匀的改性膜。其中,较为常用的改性剂是钛酸正丁酯(TBT)等 TiO_2 前驱体及硅酸四乙酯(TEOS)等 SiO_2 前驱体。如钟翔燕^[15]通过向 PVDF 铸膜液中添加 TBT,采用相转化过程与 TBT 水解过程的耦合,原位生成的 TiO_2 直接嵌入了 PVDF 超滤膜,完成膜的改性。通过 TiO_2 原位改性膜与添加商用 TiO_2 纳米颗粒改性膜的性能对比,发现 TiO_2 纳米颗粒在原位改性膜中分散更均匀,比改性膜亲水性和抗污染等性能更好。

1.2 亲水化合物改性

由于亲水化合物一般具有极性、分子链短等性质,与 PVDF 超滤膜基底的相容性较亲水聚合物差,很少采用共混法改性 PVDF 超滤膜亲水性,通常采用接枝法改性 PVDF 超滤膜。接枝改性的亲水化合物带有多个活性基团,因此在接枝改性后,可以在膜表面提供进一步修饰的活性位点。亲水化合物主要通过两种方法接枝到膜上,即化学试剂处理接枝和自由基引发接枝。化学试剂处理接枝的过程中,存在破坏 PVDF 超滤膜结构的可能,相较于自由基引发接枝存在一定的劣势。自由基引发接枝主要是通过原子转移自由基聚合(ATRP)和高能辐射引发自由基反应。自由基引发接枝改性的亲水化合物主要是含有活泼不饱和键的化合物,典型的有丙烯酸类等^[16]。

1.3 亲水聚合物改性

亲水聚合物对 PVDF 超滤膜进行亲水改性始于 20 世纪 80 年代^[17]。目前,改性方法通常有共混、接枝、涂覆等,其中常作为共混改性剂的亲水聚合物有非水溶性亲水聚合物,常作为接枝改性材料的是含有活性基团的亲水聚合物,而常作为涂覆改性材料的是贻贝仿生聚合物和水凝胶材料。

1.3.1 非水溶性亲水聚合物

在共混法改性中,亲水聚合物分为水溶性极性改性剂(如聚乙二醇(PEG)等)和非水溶性极性改性剂(如聚乙烯醇缩丁醛(PVB)等)。前者与 PVDF 相容性较差,在制膜及膜使用过程中易浸出,现已较少单独对膜改性,主要用于膜的致孔。非水溶性亲水聚合物在共混改性中因其与膜基底较好的相容性而相对不易浸出,改性效果较好,如 LI 等^[18]采用相转化法制备的 PVB/PVDF 超滤膜,具有高通量、良

好机械强度及亲水性。

共混改性受到亲水聚合物与膜基底相容性的影响,而化学共聚及接枝、表面涂敷不受相容性影响。因此,大量学者尝试将含有活性基团的亲水聚合物、贻贝仿生化合物以及水凝胶等亲水改性材料采用接枝和涂覆法用于 PVDF 超滤膜的改性。

1.3.2 含有活性基团的亲水聚合物

含活泼化学基团的亲水聚合物接枝改性,通常采用化学试剂处理接枝改性及自由基引发接枝改性。自由基引发接枝改性往往要求亲水聚合物具有活泼的不饱和键,这限制了改性剂的选择范围。GU 等^[19]采用 γ 射线照射,将亲水性的不包含非饱和键的聚乙烯醇(PVA)直接固定在 PVDF 超滤膜表面。表明通过高能辐射接枝改性可以拓宽改性剂的选择范围,而不必局限于具有不饱和键的改性剂,其有望推动 PVDF 超滤膜改性领域发展。

1.3.3 贻贝仿生聚合物

涂覆改性普遍存在涂层与基膜结合力弱的问题,而受到贻贝与礁石良好黏附性的借鉴,多巴胺(DA)及单宁酸(TA)等贻贝仿生化合物形成的聚合物涂层,成为超滤膜抗污染改性材料的研究热门之一。贻贝仿生聚合物对 PVDF 超滤膜抗污染改性研究成果如表 2 所示。

贻贝仿生化合物形成聚合物涂层的亲水改性方法存在主要问题有以下几点:(1)贻贝仿生化合物的沉积速度较慢,可达 8 h 以上。目前主要是通过向缓冲溶液中添加过渡金属离子,与贻贝仿生化合物进行多元共沉淀、曝气充氧等,加快其沉积速度。(2)贻贝仿生化合物形成的聚合物涂层均匀性较差。该问题目前尚未有较好的解决办法,但可尝试通过控制缓冲溶液中贻贝仿生化合物浓度等影响因素和优化操作条件,调控涂层的均匀性。(3)可能存在 Trade-off 效应。(4)部分贻贝仿生化合物价格昂贵。近年来研究人员尝试利用如二氢咖啡酸等低成本、含有邻苯二酚基团、较易反应的原料,合成新型贻贝仿生化合物。这将是贻贝仿生材料在超滤膜抗污染改性领域的未来发展趋势之一。

1.3.4 水凝胶材料

水凝胶是一种具有大量极性基团和三维网络结构的亲水性材料。由于其优异的柔软性、湿润性、响应性、生物相容性和生物活性,水凝胶材料在医学、材料等领域的应用已有大量报道。水凝胶材料用于 PVDF 超滤膜抗污染改性研究也已有报道。主要改性方法采用涂覆及接枝方法,其中表面涂覆是较受

表 2 贻贝仿生聚合物涂层在 PVDF 超滤膜亲水改性中的应用

应用	亲水性	抗污染性能	参考文献
PDA 纳米颗粒共混改性 PVDF 超滤膜	纯水通量提高	改性膜通量恢复率可提高 30%左右	[20]
PDA 涂层作为中间层,固定聚 N-丙烯酰基吗啉(PACMO)	改性膜接触可由 92.8°左右降低到 50°左右	BSA 吸附量由约 70 μg/cm ² 降低到约 20 μg/cm ²	[21]
通过“一锅法”共沉淀,在 PVDF 超滤膜表面沉积了 PDA-氨基官能团硅烷(KH550)-埃洛石纳米管(HNTs)涂层	具备超亲水及水下超疏油性质	改性膜通量恢复率可达 95%左右	[22]
在 PVDF 超滤膜表面三元共沉淀形成 TA/聚乙烯亚胺(PEI)/HNTs 亲水改性涂层	改性膜接触角可由约 75°降低到 40°左右	改性膜通量恢复率约为 90%	[23]
通过喷墨打印技术,在 PVDF 超滤膜表面形成多酚物质聚合物涂层	改性膜接触角较原膜降低约 20°	通量恢复率可达 74%	[24]

表 3 表面偏析聚合物在亲水改性超滤膜中的应用

Table 3 Application of surface segregation polymers in hydrophilic modified ultrafiltration membranes

表面偏析聚合物	应用	亲水性及抗污染性能	参考文献
非膜基质疏水段表面偏析聚合物	利用表面活性剂 Pluronic 与乙烯醋酸乙烯共聚物(PES)的部分相容性,使 Pluronic 在制膜过程中发生表面偏析	改性膜接触角可降低 15°,通量恢复率可提高 30%左右	[29]
	利用表面偏析产生的活性位点接枝修饰。首先合成了三段两亲聚合物聚丙烯酸-b-F10-b-聚丙烯酸,共混制备改性膜。然后将氨基化聚甲基丙烯酸磺基甜菜碱通过酰胺化反应接枝于膜表面	改性膜纯水通量可达原膜的 5.6 倍,通量恢复率可提升约 50%	[30]
膜基质疏水段表面偏析聚合物	利用 PVDF-b-PEG-b-PVDF 三段两亲聚合物,将其作为添加剂加入到铸膜液中,采用相转化法制备改性膜	亲水性提高显著,抗污染性能增强	[31]

研究人员欢迎的改性方法。

WANG 等^[25]采用一步法制备了纤维素分子涂层的 PVDF 表面改性膜,发现通过调节纤维素分子涂层的聚集结构,可以调控涂层的粗糙度。该涂层通过与 PVDF 超滤膜的氢键作用力,可牢固且均匀地涂覆在膜表面和膜孔上。该方法得到的改性膜具有良好的亲水性,最终可被水完全润湿,粗糙度的增加可以缩短膜表面完全被水润湿的时间。汪祺等^[26]通过制备的羧甲基纤维素(CMC)水凝胶涂层与 PVDF 超滤膜基底间氢键作用,在膜表面形成三维仿蜘蛛网结构。该改性膜的油水乳液通量是原膜的 4 倍,且油水分离性能提升 20%,一定程度上打破了 Trade-off 效应且提高了抗污染性能。

水凝胶材料特殊的三维网络结构和大量极性基团,不仅可以提升 PVDF 超滤膜的纯水通量,同时还增加了截留率,其有望打破超滤膜领域普遍存在的 Trade-off 效应。此外,水凝胶涂层可以在亲水性提升的同时适当提升粗糙度,具有实现超亲水性的潜力。但常规水凝胶用于表面涂覆改性 PVDF 超滤膜时,通常存在基材黏附性与抗油污染能力的相互制约,而梯度水凝胶有望解决该问题^[27]。水凝胶材料是一类值得深入研究的抗污染改性材料。

1.4 两亲聚合物改性

两亲聚合物含有亲水段和疏水段,一般与

PVDF 超滤膜基质的相容性优于只有亲水段的亲水聚合物。现阶段较为常用的两亲型改性剂材料主要是非离子型表面活性剂类。如和树立^[28]将在水中较稳定的非离子型表面活性剂 OP-10 与 PVDF 铸膜液进行共混制膜,改性膜的亲水性及机械性能都有所提高。此外,改性膜的纯水通量最高可达原膜的 3 倍,但截留率稍降低。

两亲聚合物表面偏析亲水改性是指具有偏析性能的聚合物在相转化过程中自发向表面偏析,进而改善膜表面性质及膜结构,如改善膜亲水性、提供活性位点和具有致孔作用等。从两亲聚合物疏水段选择的角度,对表面偏析聚合物改性超滤膜的成果进行小结,结果见表 3。

将膜基质作为疏水段,与一个或多个链段合成两亲聚合物,对膜基质具有较好表面锚固能力,是制备表面偏析改性剂的热门策略之一。课题组对此也有研究,如孙健^[32]利用 ATRP 方法,将膜基质 PVDF 作为疏水段与亲水聚合物 PEGMA 聚合,形成了 PVDF-g-PEGMA 两亲聚合物,并将其作为改性材料,与 TiO₂ 协同共混改性 PVDF 超滤膜。研究结果表明,BSA 吸附量更低,抗污染性能增强。较低浓度乙醇溶液作为凝固浴有助于 PVDF-g-PEGMA 的表面偏析,而 TiO₂ 的加入,阻碍了

PVDF-g-PEGMA 的表面偏析。

虽然表面偏析改性材料具有多链段可实现不同功能等优点,但目前表面偏析材料在超滤膜改性中应用存在合成过程复杂、长时间使用表面改性剂可能导致浸出等问题,限制了其在膜中的应用。

综上,通过添加亲水改性材料改善 PVDF 超滤膜抗污染性能,主要是通过增强膜的亲水性,在膜表面形成水化层,减少污染物与膜表面的直接接触,从而达到强化膜的抗污染性能。

2 功能改性

功能化改性材料主要包括光催化材料、主动抑菌材料、生物功能材料等,其负载到 PVDF 超滤膜上可以赋予膜光催化性质(自清洁性质)、抑菌性质、酶分解等生物功能性质等,这些性质已被大量文献报道可以通过催化分解等作用减少膜污染。

2.1 光催化材料

DAMODAR 等^[33]通过光催化功能化 PVDF 超滤膜以增强其抗污染性能。目前,借助光催化材料制备的光催化膜,通常存在光利用范围窄、光生电子-空穴复合速率快及光催化材料在膜体内等问题,从而影响膜的光催化性能。因此,通过拓宽光催化材料的光吸收范围和减缓光催化材料光生电子-空穴复合速率、提高光催化材料在膜表面的含量是增强改性膜光催化性能的主要途径,如表 4 所示。

COF 是一类新兴的多孔纳米光敏材料,有希望利用其制备更好的光催化材料,并对超滤膜进行抗污染改性。此外,钙钛矿材料在光催化领域具有巨

大的应用潜力(如制备量子点等),但其在水中的稳定性不好,且往往含重金属铅。现阶段大量学者致力于解决上述问题,如 LIU 等^[42]利用原位生长的方法在 COF 上形成了无铅的铋钙钛矿量子点,提高了钙钛矿材料在水和光下的稳定性且具有很好的光催化性能。

光催化功能化赋予超滤膜催化分解性能,可以实现催化超滤处理工艺。ZHOU 等^[43]研究指出,以 TiO₂为改性剂制备的 PVDF 改性膜,可以通过催化超滤处理工艺实现对水中磺胺类抗生素的有效去除。在最佳运行条件下,该催化超滤处理工艺对磺胺类抗生素的去除率可达 91.4%。此外,其他催化材料负载到 PVDF 超滤膜上的研究虽然相对较少,但有研究指出其也可以赋予改性膜自清洁性质,增强改性膜的抗污染性能,并能实现催化超滤处理工艺,如 SUN 等^[44]通过浸泡前驱体—热分解的方式使氯化铁(FeOCl)负载到 PVDF 超滤膜上,制备了一种可实现芬顿反应的 PVDF 改性膜。改性膜亲水性大大提高,并在模拟污染物双酚 A 的过滤试验中,展现出了良好的催化降解性能,具备自清洁性质。

2.2 主动抑菌材料

PVDF 超滤膜抗微生物污染改性可以追溯到 21 世纪初^[45]。现阶段,PVDF 超滤膜抗微生物污染主要是通过两种途径:一种是被动防御即亲水改性,减少黏附;另一种是主动杀菌即负载抑菌材料,对细菌生长起到抑制作用。抗微生物污染改性中使用的主动抑菌材料可以分为无机抑菌材料(如纳米 Ag 及

表 4 提高改性膜光催化性能的主要途径
 Table 4 The main ways to improve photocatalytic performance of photocatalytic modified membrane

主要途径	机理	应用及改性膜性能	参考文献
制备异质结:将传统光催化材料与铋基材料、碳纳米材料等材料复合	异质结拓宽了改性剂的光吸收范围,减缓了光生电子-空穴的复合速率	将 TiO ₂ 与铋基材料、氮掺杂碳量子点复合,制备三元氮掺杂碳量子点(NCQDs)-BiOBr-TiO ₂ 异质结材料,共混改性 PVDF 超滤膜。改性膜具有可见光下的光催化性能,抗污染性能得到提高	[34]、[35]
		将 ZnS 与 GO 复合,形成异质结,共混制备 ZnS/GO-PVDF 超滤膜。改性膜通量衰减速率降低,紫外照射下体现出更好的抗污染性能	[36]
提高光催化材料在膜表面的含量:(1)直接接枝、涂覆于膜表面;(2)光催化材料与磁性纳米材料复合,磁溶改性超滤膜	接枝及涂覆方法使光催化材料分布在膜表面。光催化材料通过强电负性基团(如羧基)接枝到膜上,减缓光生电子-空穴的复合速率,提高改性材料的光催化性能。利用磁场,将光催化材料与磁性材料复合物强制偏析到膜表面	光催化材料通过接枝、涂覆方式负载在超滤膜表面,具有较好的光催化性能,增强了抗污染性能 将核-壳结构的 TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ 作为改性剂,通过磁溶共混,制备了改性膜。该改性膜的亲水性能提升很小,但提高了光催化效率。在紫外线的照射下,改性膜的不可逆污染指数仅为 8.9%,抗污染性能提高较为显著 将 Ni-ZnO 加到铸膜液中,通过磁溶共混,制备了改性膜。虽然改性膜在 4 个过滤周期后,通量损失了近 50%,但在紫外光照射 6 h 后,改性膜通量可基本恢复,具备较强的抗污染性能	[37]至[39] [40] [41]

其复合物等)和有机抑菌材料(如季胺盐类聚合物、胍基聚合物、壳聚糖类、酶类(如溶菌酶)、抑菌药物(如左氧氟沙星)等)。

李鑫等^[46]在铸膜液中原位还原硝酸银形成纳米 Ag,搅拌均匀后通过相转化法制膜,试验结果表明原位还原形成 Ag 较直接加入 Ag 有更好的分散性,且改性膜具有很好的抗细菌污染性能。卢佳琦^[47]制备了 Ag-GO/PVDF 共混膜,发现亲水性、水通量、抗菌性等方面的性能都较未改性前有所提高。KAKIHANA 等^[48]首先利用 ATRP 技术处理甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸二甲氨基-2-乙酯两种材料,然后用碘甲烷作为烷基化剂进行季铵化,制备了含有季铵阳离子的阳离子聚合物,再以其作为改性剂制备了季铵盐阳离子聚合物/PVDF 共混改性膜。试验表明,仅添加少量改性剂(质量分数 0.9%)即可显著提高所得共混改性膜的抗菌性能。刘昊松^[49]在 GO 上利用原位生长的方式制备了季胺化的 GO,并将其作为改性剂添加到铸膜液中共混成膜,发现改性膜具有很好的抗微生物污染性能。孙雪飞等^[50]利用熔聚反应制备了一种以聚乙烯亚胺和盐酸胍为反应产物的胍类聚合物,并通过迈克尔加成反应及席夫碱缩合反应接枝到 PDA 修饰的 PVDF 超滤膜上。在最佳条件下,改性膜的抗菌率可达 99.5%。

此外,有学者研究了一种基于 PDA 涂层的抗菌改性^[51],其利用 PDA 的氨基与次氯酸根反应形成有抑菌性能的氯胺基团,从而制备了一种抗细菌涂层,这有望用于 PVDF 超滤膜抗细菌污染改性。

2.3 生物功能材料

PVDF 超滤膜抗污染改性领域中广泛使用的生物功能材料是载酶材料,其中常使用的生物酶主要是蛋白酶(如溶菌酶等)。由于酶分子一般存在不耐高温或低温、对环境 pH 敏感等问题,酶分子直接用于抗污染改性超滤膜,很难取得理想的改性效果。LIANG 等^[52]研究发现,封装在亲水性锌金属偶氮盐骨架-7(MAF-7)或沸石咪唑酯框架-90(ZIF-90)中的酶,即使暴露于高温、蛋白水解剂或有机溶剂时仍可保持酶活性。LI 等^[53]通过仿生矿化方法,利用酶、2-甲基咪唑、石胆酸以及锌离子制备了一种分层的多孔亲水金属有机骨架。该方法中固定化酶保留了比游离酶更高的催化活性,并在碱性、有机试剂或高温等恶劣条件下仍能保持良好催化性能,且具有良好的可重复使用性能。可见亲水性多孔纳米材料与生物酶的复合在 PVDF 超滤膜抗污染改性领

域具有很大的应用潜力。

具有丰富极性基团的三维膜胶囊(3-DMCs)封装各种酶、化学氧化剂等材料后,在环境污染物治理领域展现出巨大的应用潜力^[54]。此外,仿酶材料具有和生物酶相似的催化性能,且环境稳定性更优越^[55],在催化领域深受研究人员重视。目前,上述材料合成复杂、成本高且对于性能的研究还不够完善,在 PVDF 超滤膜抗污染改性领域中的应用受到限制,但仍有望用于 PVDF 超滤膜的生物功能改性。

综上,功能改性增强膜的抗污染性能,主要是通过添加功能性材料,引入光催化、抑菌、酶分解等功能化性能,一般伴随着 PVDF 超滤膜的亲水性提高,通过催化分解、抑菌作用以及水化层,减少膜污染。

3 界面改性

由于在实际应用中与高浓度污染物首先接触的是膜界面,故大量研究人员尝试对膜界面改性,以达到减少膜污染的目的。界面改性主要通过改变膜界面结构或膜界面性质,以实现抗污染性能的提升。

3.1 界面结构改性

传统观点普遍认为膜界面粗糙度的提升,将导致大分子物质黏附增加,增加膜污染。近些年来,有一些文献分析指出,在提高膜界面亲水性的同时,通过形成微纳结构适当增加膜界面的粗糙度,可以进一步提高 PVDF 改性膜的亲水性,并提高抗污染性能。其原因可能是膜界面粗糙度的增加,进一步提升了表面润湿性。此外,膜界面粗糙度的提升将使膜面水流更加紊乱,更有利于破坏污染物层。膜界面粗糙度的适当提升,除了可能会增强改性膜的抗污染性能之外,也会增加改性膜的过滤面积,从而使改性膜的分离能力得到增强,进一步增强改性膜性能。现阶段,常用的界面结构改性材料是有机涂层改性材料。

ZHAO 等^[56]通过共沉积原花青素与 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)在膜表面形成了纳米颗粒结构,增加膜表面粗糙度,改性膜的拒油率可达 99.5%,具有很好的抗油污染能力。FENG 等^[57]通过氨基官能团硅烷(KH550)和单宁共沉积在膜表面形成微纳结构,增加了膜表面粗糙度。试验结果表明,改性膜具有良好的油水分离能力,且较未改性膜有较大的亲水性提升,抗污染性能增强。姬胜强^[58]基于 TA 及 APTES 的特性,设计了具有微纳

结构的超亲水涂层,改性表面具有很强的抗污染性能。该方法操作简单、适用范围广且形成的涂层与基底结合较为牢固。前文提及的水凝胶涂层也具备增加膜界面亲水性的同时,适当提升膜界面粗糙度的能力。

此外,纳米颗粒界面结构改性 PVDF 超滤膜也有所报道,如贾宁^[59]首先利用 TA 与过渡金属离子 Ti^{4+} 在 PVDF 微滤膜表面络合形成涂覆层。然后,在膜表面原位生长沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIF-8,形成微纳结构,增加了改性膜的平均粗糙度。最后,在膜表面进行 TA、 Ti^{4+} 的再组装,进一步提高改性膜的亲水性。改性膜具备超亲水性以及良好的抗污染性能。黄小川^[60]通过原位植入的方法,在聚砜超滤膜表面固定无抑菌作用的纳米颗粒,增加了改性膜的粗糙度。在细菌污染试验中,改性膜抗微生物污染能力随改性膜粗糙度的提升,呈大致增强趋势。该研究可为 PVDF 超滤膜界面结构改性提供借鉴。

虽然目前有关界面结构抗污染改性 PVDF 超滤膜的研究相对较少,但因其具有实现改性膜超亲水/水下超疏油等优良性能的潜力,其仍是一种值得进行深度研究的超滤膜抗污染改性方法。

3.2 界面性质改性

膜界面性质改性主要从两个方面进行抗污染改性:一是通过占位效应,增加膜表面的空间位阻,进而减少膜表面与污染物的接触,减少膜污染;二是增强膜与污染物的排斥力(如静电斥力等),增加污染物与膜界面接触阻力,减少膜污染。空间位阻作用改性材料主要包括高密度接枝的聚合物刷等。排斥作用改性材料主要有两性离子聚合物等。

两性离子聚合物往往通过共混、接枝、层层自组装、涂覆等方法抗污染改性 PVDF 超滤膜。其中接枝是比较受学者欢迎的改性方法,如胡峰^[61]通过碱处理接枝丙烯酸后与聚乙烯亚胺发生酰胺化反应接枝,再利用 1,3-丙烷磺酸内酯与叔胺基团发生开环反应形成两性离子层。试验结果表明,改性膜具有很好的抗污染性能,通量恢复率可达 50% 左右。

近些年来,接枝聚合物刷改性超滤膜因其接枝密度高,亲水改性效果及抗污染改性效果更好而深受重视,如 DAVENPORT 等^[62]研究了两性离子聚合物刷对 PVDF 超滤膜的改性效果,发现改性膜有很好的亲水性,抗污染性能也得到了提高。聚合物刷材料具有高抗污染性能及多形状、多链段可实现多种性能等优点,但直接接枝聚合物刷抗污染改性超滤膜存在材料损耗大问题,限制了其在 PVDF 超

滤膜抗污染改性领域的应用。近些年来,出现了辅助接枝聚合物刷的超滤膜抗污染改性策略,其可以减少材料损耗量。如 BERNSTEIN 等^[63]提出了一种喷墨打印技术辅助紫外接枝聚合物刷的抗污染改性方法,改性膜具有良好的抗污染改性效果,可以减少 5~10 倍的反应物需求量,有望推动聚合物刷在超滤膜抗污染改性中的应用。此外,DU 等^[64]指出聚合物刷存在氧化条件下易失重的问题。其可能在化学清洗过程中从膜上脱落,影响可重复利用性。有关聚合物刷稳定性,尤其是锚定段稳定性的研究,是推动聚合物刷抗污染改性超滤膜发展的迫切需求之一。

综上,界面改性增强膜的抗污染性能,主要是通过 PVDF 超滤膜亲水性的增强以及界面改性材料的作用改变膜表面结构或膜表面性质(如膜表面的空间位阻及膜表面与污染物的排斥作用力等),以减少膜污染。

4 结 语

在 3 类 PVDF 超滤膜抗污染改性材料中,亲水改性材料的研究最多,但仍存在一些问题:(1)改性材料与 PVDF 超滤膜基底的相容性,在共混改性膜使用过程中易浸出。(2)纳米颗粒易团聚,通过修饰减少团聚的过程往往比较复杂。(3)单一纳米颗粒的 PVDF 超滤膜亲水改性,提升往往有限。(4)表面偏析聚合物,实现表面偏析过程的聚合物制备较难。其他两类抗污改性材料也有一定的局限性:光催化膜的催化性能受水体浊度的影响较大;催化分解功能存在催化分解不彻底的问题,可能使大分子污染物变成可以透过超滤膜的小分子污染物,污染出水水质;界面改性材料存在改性效果持久性不理想及两性离子改性膜抗污染性能受盐分子影响显著等问题。

此外,PVDF 超滤膜抗污改性材料普遍存在两方面问题:一是抗污染改性材料如纳米颗粒、长链高分子等的应用普遍存在 Trade-off 效应,影响膜的使用;二是大部分抗污染改性材料的应用还仅停留在实验室阶段,存在改性成本高、改性方法复杂、改性效果不持久等问题,难以大规模应用于工业中。

未来,可以从以下几个方面继续 PVDF 超滤膜抗污染材料的研究:(1)研究多种抗污染改性材料协同改性 PVDF 超滤膜的改性效果,探究其能否克服使用单一改性材料进行抗污染改性的不足。(2)进一步深入研究材料化学,改进现有抗污染改性材料

存在的不足,如 COF 水稳定性一般较差、高性能材料制备复杂及改性材料与膜基底相容性差等。(3)研发新型多孔纳米材料以及新型水凝胶材料,以避免或减少 Trade-off 效应对改性膜的不利影响,这将是解决该效应的可能途径之一。(4)深入研究界面仿生抗污染机理,研发新型仿生抗污染改性材料。(5)研发制备简单、成本低廉、改性步骤较少的高效抗污染改性材料,以适用于工业生产。

参考文献:

- [1] KANG G D, CAO Y M. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes - a review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 463: 145-165.
- [2] STENGAARD F F. Characteristics and performance of new types of ultrafiltration membranes with chemically modified surfaces[J]. *Desalination*, 1988, 70(3): 207-224.
- [3] BOTTINO A, CAPANNELLI G, COMITE A. Preparation and characterization of novel porous PVDF-ZrO₂ composite membranes[J]. *Desalination*, 2002, 146(3): 35-40.
- [4] 孙红光. 聚偏氟乙烯超滤膜表面亲水化改性及其分离性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [5] LI T Y, YAO Y G, HUANG Z N, et al. Denary oxide nanoparticles as highly stable catalysts for methane combustion[J]. *Nature Catalysis*, 2021(4): 62-70.
- [6] 于跃. PVDF-g-PEGMA/PVDF/CNTs 膜的制备与性能研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2020.
- [7] 孟蝶. 氨基功能化氧化石墨烯对 PVDF 超滤膜表面改性的研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- [8] CHEN B, ZHANG Y, ZHANG J L, et al. PEGylated polyvinylidene fluoride membranes via grafting from a graphene oxide additive for improving permeability and antifouling properties[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 18688-18696.
- [9] XU L N, XU J, SHAN B T, et al. TpPa-2-incorporated mixed matrix membranes for efficient water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 526: 355-366.
- [10] OROOJI Y, FAGHIH M, RAZMJOU A, et al. Nanostructured mesoporous carbon polyethersulfone composite ultrafiltration membrane with significantly low protein adsorption and bacterial adhesion[J]. *Carbon*, 2017, 111: 689-704.
- [11] DULEBOHN J, AHMADIANNAMINI P, WANG T, et al. Polymer mesocomposites: ultrafiltration membrane materials with enhanced permeability, selectivity and fouling resistance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453: 478-488.
- [12] ANIS S F, LALIA B S, HASHAIKEH R, et al. Breaking through the selectivity-permeability tradeoff using nano zeolite-Y for micellar enhanced ultrafiltration dye rejection application[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116824.
- [13] MUHAMMAD A H, MUHAMMAD J, MUHAMMAD J. Topological properties of metal-organic frameworks[J]. *Main Group Metal Chemistry*, 2020(43): 67-76.
- [14] 王海涛, 张皓冰, 奥德, 等. Cu(tpa)/PVDF 杂化超滤膜的制备及性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(1): 40-49.
- [15] 钟翔燕. 聚偏氟乙烯/二氧化钛原位杂化超滤膜的制备及效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [16] SHEN L G, WANG H Z, ZHANG Y C, et al. New strategy of grafting hydroxyethyl acrylate (HEA) via γ ray radiation to modify polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane: thermodynamic mechanisms of the improved antifouling performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 207: 83-91.
- [17] NUNES S P, PEINEMANN K V. Ultrafiltration membranes from PVDF PMMA blends[J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, 73(1): 25-35.
- [18] LI Y, WANG J. Development of a new polymer membrane PVB/PVDF blended membrane[J]. *Desalination*, 2011, 281: 455-461.
- [19] GU Y, ZHANG B W, FU Z, et al. Poly(vinyl alcohol) modification of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes for oil/water emulsion separation via an unconventional radiation method[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 619: 118792.
- [20] 邵冰, 柳丽芳, 杨凤林. PVDF/PDA 共混膜的制备及其性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(1): 57-61.
- [21] HE Y, CHEN X, DAI F, et al. Immobilization of poly(N-acryloyl morpholine) via hydrogen-bonded interactions for improved separation and antifouling properties of poly(vinylidene fluoride) membranes[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 123: 80-90.
- [22] ZHOU L, HE Y, SHI H, et al. One-pot route to synthesize HNTs@PVDF membrane for rapid and effective separation of emulsion-oil and dyes from waste water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120865.
- [23] CHEN X, HE Y, FAN Y, et al. Nature-inspired polyphenol chemistry to fabricate halloysite nanotubes decorated PVDF membrane for the removal of wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 212: 326-336.
- [24] 樊航旭. 基于喷墨打印法的有机滤膜表面多酚类改性及性能研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2020.
- [25] WANG Y, LI Q Z, MIAO W, et al. Hydrophilic PVDF membrane with versatile surface functions fabricated via cellulose molecular coating[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119817.
- [26] 汪祺, 邓雪松, 郑甜甜, 等. 仿蜘蛛网结构油水分离膜的制备和性能探索[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(2): 9-17.
- [27] GAO S J, CHEN J H, ZHANG Y R, et al. Gradient adhesive hydrogel decorated superhydrophilic membranes for ultra-stable oil/water separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(46): 2205990.
- [28] 和树立. OP-10 改性 PVDF 超滤膜的制备及性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
- [29] 王艳强. 表面偏析超滤膜的制备及其抗污染机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [30] YIN J, ZHANG H F. A combined physical blending and surface grafting strategy for hydrophilic modification of polyethersulfone membrane toward oil/water separation[J]. *Polymer*, 2021, 233: 124117.
- [31] FOLGADO E, LADMIRAL V, SEMSARILAR M. Towards permanent hydrophilic PVDF membranes. Amphiphilic PVDF-b-PEG-b-PVDF triblock copolymer as membrane additive[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 131: 109708.
- [32] 孙健. TiO₂/PVDF-g-PEGMA/PVDF 膜的制备与性能研究

- [D].沈阳:沈阳建筑大学,2020.
- [33] DAMODAR R A, YOU S J, CHOU H H. Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 1321-1328.
- [34] KOE W S, LEE J W, CHONG W C, et al. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 27(3): 2522-2565.
- [35] LUO H Y, YAN M, WU Y L, et al. Facile synthesis of PVDF photocatalytic membrane based on NCQDs/BiOBr/TiO₂ heterojunction for effective removal of tetracycline[J]. Materials Science & Engineering, 2021, 265: 114996.
- [36] 杜锦滢. ZnS/GO 改性 PVDF 膜的制备及其对水中腐殖酸处理性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [37] LIU J, HAN L, AN N, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of carbonate-doped anatase TiO₂ based on the electron-withdrawing bidentate carboxylate linkage [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 642-652.
- [38] KRISHNAN S A G, ABINAYA S, ARTHANAREESWARAN G, et al. Surface-constructing of visible-light Bi₂WO₆/CeO₂ nanophotocatalyst grafted PVDF membrane for degradation of tetracycline and humic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 421: 126747.
- [39] HUANG J H, HU J L, SHI Y H, et al. Evaluation of self-cleaning and photocatalytic properties of modified g-C₃N₄ based PVDF membranes driven by visible light[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 541: 356-366.
- [40] SUN J, LI S F, RAN Z L, et al. Preparation of Fe₃O₄@TiO₂ blended PVDF membrane by magnetic coagulation bath and its permeability and pollution resistance[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 4951-4967.
- [41] LIU Y, SHEN L G, LIN H J, et al. A novel strategy based on magnetic field assisted preparation of magnetic and photocatalytic membranes with improved performance[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 612: 126747.
- [42] LIU Y F, ZHU Y F, ALAHAKOON S B, et al. Synthesis of imine-based covalent organic frameworks catalyzed by metal halides and in situ growth of Perovskite@COF composites [J]. ACS Materials Letters, 2020(2): 1561-1566.
- [43] ZHOU A R, JIA R B, WANG Y L, et al. Abatement of sulfadiazine in water under a modified ultrafiltration membrane (PVDF-PVP-TiO₂-dopamine) filtration-photocatalysis system[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 234: 116099.
- [44] SUN M, ZUCKER I, DAVENPORT D M, et al. Reactive, self-cleaning ultrafiltration membrane functionalized with iron oxychloride (FeOCl) nanocatalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8674-8683.
- [45] HILAL N, KOCHKODAN V, AL KHATIB L, et al. Surface modified polymeric membranes to reduce (bio)fouling: a microbiological study using *E. coli* [J]. Desalination, 2004, 167(3): 293-300.
- [46] 李鑫, 方小峰, 李健生, 等. 纳米 Ag 粒子原位杂化 PVDF 超滤膜的抗污染性能[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 638-644.
- [47] 卢佳琦. 氧化石墨烯改性超滤膜及其净水效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2015.
- [48] KAKIHANA Y, CHENG L, FANG L F, et al. Preparation of positively charged PVDF membranes with improved antibacterial activity by blending modification: effect of change in membrane surface material properties[J]. Colloids and Surfaces, 2017, 533: 133-139.
- [49] 刘昊松. 季铵化氧化石墨烯亲水抗菌双功能改性超滤膜的制备及表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2020.
- [50] 孙雪飞, 高勇强, 赵颂, 等. 胍基聚合物接枝改性制备抗菌抗污染超滤膜[J]. 化工学报, 2018, 69(11): 4869-4878.
- [51] NAZI N, HUMBLLOT V, DEBIEMME CHOUVY C. A new antibacterial N-halamine coating based on polydopamine[J]. Langmuir, 2020, 36(37): 11005-11014.
- [52] LIANG W B, XU H S, CARRARO F, et al. Enhanced activity of enzymes encapsulated in hydrophilic metal-organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(6): 2348-2355.
- [53] LI H, LU X D, LU Q H, et al. Hierarchical porous and hydrophilic metal-organic frameworks with enhanced enzyme activity[J]. Chemical Communications, 2020, 56(34): 4724-4727.
- [54] ALI I, LI J Y, PENG C S, et al. 3-Dimensional membrane capsules: synthesis modulations for the remediation of environmental pollutants - a critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2020, 52(7): 1092-1153.
- [55] CHU Y Y, SANYAL U, LI X H S, et al. Tuning proton transfer and catalytic properties in triple junction nanostructured catalysts[J]. Nano Energy, 2021, 86: 106046.
- [56] ZHAO Y Y, YANG X B, YAN L L, et al. Biomimetic nanoparticle-engineered superwetable membranes for efficient oil/water separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 618: 118525.
- [57] FENG S M, LI M, ZHANG S F, et al. Superoleophobic micro-nanostructure surface formation of PVDF membranes by tannin and a condensed silane coupling agent[J]. RSC Advances, 2019, 9: 32021-32026.
- [58] 姬胜强. 基于单宁酸改性的超亲水/水下超疏油膜材料的制备及其油水分离性能的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- [59] 贾宁. 基于纳米材料的抗污染油水分离膜结构调控与性能强化研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
- [60] 黄小川. 原位植入纳米颗粒改性超滤膜及其抗生物污染机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- [61] 胡峰. PVDF 膜两性离子化改性及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021.
- [62] DAVENPORT D M, LEE J, ELIMELECH M. Efficacy of antifouling modification of ultrafiltration membranes by grafting zwitterionic polymer brushes[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 189: 389-398.
- [63] BERNSTEIN R, SINGER C E, SINGH S P, et al. UV initiated surface grafting on polyethersulfone ultrafiltration membranes via ink-jet printing-assisted modification[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 548: 73-80.
- [64] DU Y, GAO J Y, CHEN T T, et al. Understanding the oxidative stability of antifouling polymer brushes[J]. Langmuir, 2017, 33(29): 7298-7304.