PVDF-聚多巴胺共混超滤膜结构及性能影响因素研究

苗 瑞[1,2]，屈佳妮[1]，王思雨[1]，万家麟[1]，樊 莉[1]，王 磊[1,2*]

（1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院，西北水资源与环境生态教育部重点实验室，陕西省膜分离重点实验室，西安 710055；2. 陕西省膜分离技术研究院，西安 710055）

摘要： 本研究将多巴胺（DA）溶于聚偏氟乙烯（PVDF）铸膜液中，以 NaClO 溶液为凝胶浴，用浸没沉淀相转化法制备 PVDF-聚多巴胺（PDA）共混超滤膜；系统研究了铸膜液中 DA 含量、预蒸发时间及 NaClO 浓度对共混膜性能和结构的影响。结果表明，共混膜中 PDA 形成速率随着 DA 含量、蒸发时间及 NaClO 浓度的增大而显著提升。当铸膜液中 DA 含量达到 3%（质量分数）、蒸发时间为 60 s 及 NaClO 质量浓度为 20 mg/L 时，所得 PVDF-PDA 共混膜综合性能最佳，纯水通量较 PVDF 超滤膜增加了 95%，接触角由 81°降至 48°，拉伸强度从 2.7 MPa 提升至 3.0 MPa。然而，当 DA 含量和蒸发时间继续增加，延迟相分离现象加剧，膜表面及断面出现孔道缺陷，导致共混膜的拉伸强度开始衰退；特别是较高浓度 NaClO（>20 mg/L）会损伤 PVDF 基体，导致共混膜出现严重的结构劣化。

关键词： 超滤膜；聚多巴胺；氧化自聚；膜性能

中图分类号： TQ028.4 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-8924(2025)05-0042-09

doi： 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.005

近年来，超滤技术凭借低压操作、无相变、无二次污染等优势，在水处理领域获得广泛应用[1]。聚偏氟乙烯（PVDF）是目前主流的超滤膜材料，却因其强疏水性易吸附待处理水体中的有机污染物，引发严重膜污染，是制约超滤技术高效低耗运行的关键瓶颈[2]。因此，亲水化改性是提升 PVDF 膜抗污染能力的关键手段。其中，受贻贝黏附启发的多巴胺仿生改性技术，因其独特的界面修饰能力在聚合物膜亲水改性领域备受关注[3]。

多巴胺（DA）在氧化条件下可以发生自聚合，进而在固体界面形成亲水性的聚多巴胺（PDA）涂层。早在 2009 年，Zhu 等[4]将聚合物微滤膜浸渍于 DA 溶液中数小时，膜面形成 PDA 涂层后微滤膜亲水性显著提升。其后，不同研究者从多个层面证实 PDA 改性可有效提升聚合物膜的亲水性和抗污染能力[5-6]。但是，传统以界面聚合为主的多巴胺改性技术，通常是将已制备好的超滤膜浸泡于 1～2 g/L 的 DA 溶液中，在搅拌条件下反应几小时或几天，最终在膜面形成 PDA 涂层[7]。此类方法耗时长、制备流程复杂，且极易引起膜孔堵塞，导致超滤膜亲水性的提升通常伴随着大幅通量衰减，严重制约其实际应用[8]。

收稿日期：2025-03-30；修改稿收到日期：2025-04-30

基金项目：国家自然科学基金面上项目(52370049)；陕西高校青年创新团队资助项目(2023-2026)

第一作者简介：苗 瑞(1986-)，陕西榆林人，女，博士，教授，主要从事膜法水处理技术研究. * 通讯作者，E-mail：wl0178@126.com

引用本文：苗 瑞，屈佳妮，王思雨，等. PVDF-聚多巴胺共混超滤膜结构及性能影响因素研究[J]. 膜科学与技术，2025，45(5)：42-50.

Citation：Miao R，Qu J N，Wang S Y，*et al*. Factors affecting the structure and properties of PVDF-PDA blend ultrafiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(5)：42-50.

针对上述问题,团队近期提出将 DA 直接溶解于铸膜液中,以低浓度次氯酸钠(NaClO)溶液为凝胶浴,在浸没沉淀相转化过程诱导一步形成 PVDF-PDA 超滤膜[9]。结果发现,该方法可将 PDA 成功引入到 PVDF 超滤膜表面和断面,实现了超滤膜亲水性、渗透通量和抗污染能力的同步提升。但是,DA 是亲水性小分子有机物,相转化过程中极易随溶剂和非溶剂迁移流失,需快速转化为 PDA 才能被保留于共混膜中[10]。而共混膜中 PDA 的形成与 DA 浓度、氧化条件及铸膜液预蒸发时间等因素密切相关,这些关键条件对 PVDF-PDA 共混膜性能的影响行为并不清楚,需进一步研究探明。

因此,本研究选取铸膜液中 DA 浓度(1%～4%,质量分数)、预蒸发时间(15～120 s)及凝胶浴 NaClO 质量浓度(5～40 mg/L)为关键自变量,将 DA 溶解于 PVDF 铸膜液体系,以 NaClO 为凝胶浴,采用浸没沉淀相转化法制备系列 PVDF-PDA 共混超滤膜。通过测定共混膜的纯水通量、动态接触角、表面粗糙度及拉伸强度,结合扫描电镜对膜表面-断面形貌结构的表征,明确 PVDF-PDA 共混膜结构与性能优化的临界控制条件。

1　材料与方法

1.1　试剂

聚偏氟乙烯(PVDF,6020)购买于美国苏威化学有限公司;致孔剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量 30 000)和无水氯化锂(LiCl)购买于天津市科密欧化学试剂有限公司;有机溶剂 N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)购买于天津市福晨化学试剂有限公司;次氯酸钠(NaClO)购买于日本东京仁成工业株式会社;盐酸多巴胺(DA)购买于美国 Sigma-A1drich 公司。

1.2　PVDF-PDA 共混超滤膜制备

采用浸没沉淀相转化法制备 PVDF-PDA 共混超滤膜,具体制备步骤如下:将 PVDF(17%,质量分数,以下同)、PVP (0.5%)、LiCl(0.5%)及 DA (0～4%) 按比例溶解于 DMAc (82%～78%) 中,60℃恒温下搅拌 12 h 形成均质铸膜液,随后将铸膜液在 60 ℃环境中静置 12 h;采用厚度为 0.1 μm 的刮刀将铸膜液刮涂于干净玻璃板表面,空气中静置一定时间(预蒸发时间)后将其浸入 NaClO 凝胶浴中 3 h,取出成膜充分漂洗并放置于自来水中浸泡 3～5 d 待用。

1.3　超滤膜结构表征

采用场发射电子显微镜 (SEM, SIGMA 300, 德国蔡司)测定 PVDF-PDA 共混膜表面和断面形貌,测试前将共混膜放置于液氮中进行淬冷折断制得膜断面,然后固定于样品台进行喷金处理,之后安装于 SEM 测试系统观察其表面和断面结构。

1.4　超滤膜性能评价

采用死端过滤系统测定超滤膜纯水通量[11]:该系统以氮气为驱动压,超滤膜有效过滤面积为 38.5 cm^2。将待测超滤膜安装于过滤系统后,首先在 0.15 MPa 下过滤去离子水预压,直至膜通量稳定,其后在 0.1 MPa 条件下,继续过滤去离子水测定该超滤膜纯水通量。

采用动态接触角分析仪(SL200B, 美国科诺工业有限公司)测定膜表面亲水性接触角:去离子水水滴体积 1 μL,每个样品选取 5 个不同位置测量。

采用全自动单纱强力仪(HD021NS,南通宏大实验仪器有限公司)评估膜力学性能:膜样品裁切为 10 mm×100 mm 标准条,拉伸速率 10 mm/min。

通过原子力显微镜(MultiMode 8.0,美国 Bruker 公司)测定膜表面平均粗糙度,扫描范围 5 μm×5 μm,扫描模式为接触模式。

上述测试每组样品至少重复三次测量,以确保数据的可重复性。

2　结果与讨论

2.1　铸膜液中 DA 含量对 PVDF-PDA 共混膜性能和结构的影响

PVDF、PVP 及 LiCl 的含量恒定,制备 DA 含量为 0～4%(质量分数,以下同)的铸膜液,将其刮制后在空气中静置 60 s,然后浸没于 20 mg/L 的 NaClO 凝胶浴中 3 h,获得系列 PVDF-PDA 共混超滤膜,其性能特征见图 1。

PVDF 超滤膜(DA-0%)的纯水通量为 150 L/(m^2 · h), 接触角在 80°以上;相比之下,铸膜液中添加 1%的 DA,纯水通量即增大到 240 L/(m^2 · h), 而接触角降低到 70°以下。当 DA 含量增大到 3%和 4%时,对应共混膜的纯水通量达到 300 L/(m^2 · h), 而接触角皆在 50°以下。显然,PVDF-PDA 共混膜的亲水性和渗透性皆随着铸膜液中 DA 含量的增大而增大,这与既往的多数研究结果不同。例如,Li 等[12]的研究发现 PVDF 膜经 PDA 改性后,接触角从88°降低至42°,而纯水通量衰减率达

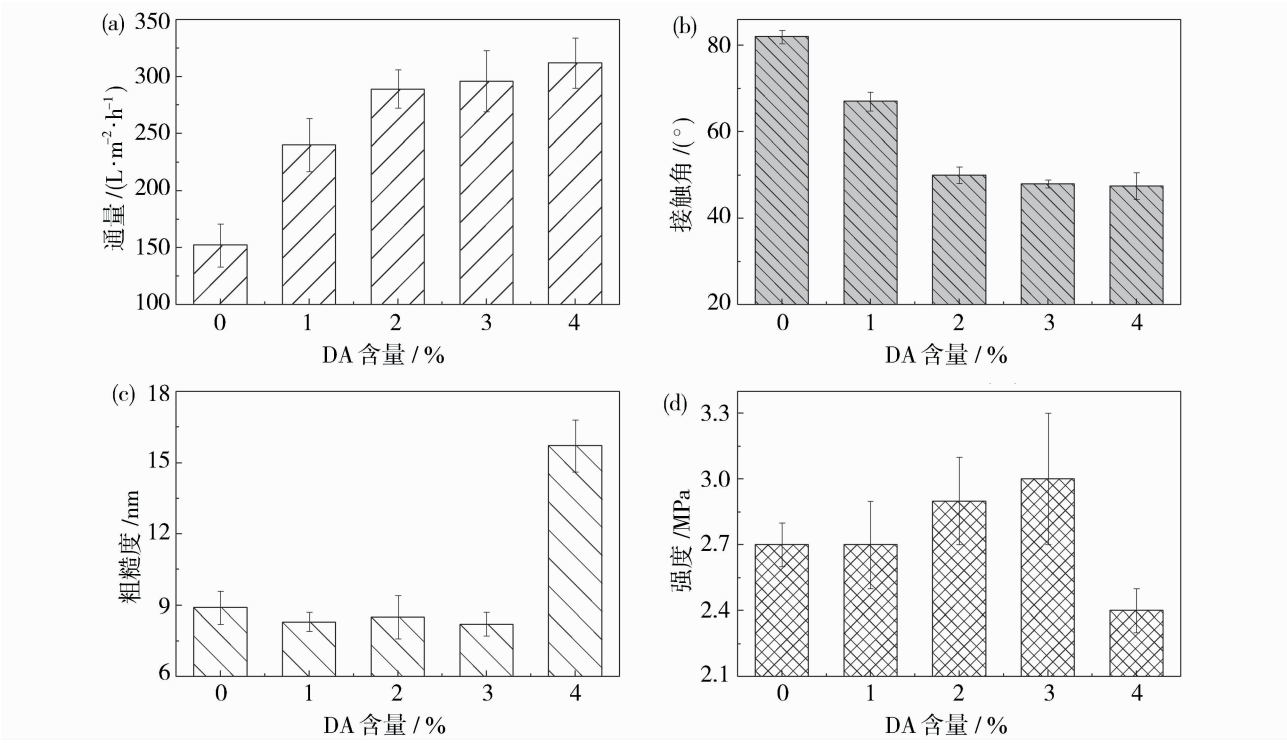


图 1 PVDF-PDA 共混超滤膜通量(a)、接触角(b)、粗糙度(c)及拉伸强度(d)随铸膜液中 DA 含量的变化

Fig. 1 Variation of the pure water flux (a), contact angle (b), roughness (c) and tensile strength (d) of PVDF-PDA blend membranes with DA content in casting solution

到 70%以上。同样,Kasemset 等[13]的研究发现随着 PDA 含量增大,超滤膜亲水性获得大幅度改善,而渗透能力逐渐降低。这主要源于 PDA 改性方法的不同:传统 PDA 改性通常将成膜浸没于高浓度 DA 溶液中,通过 DA 氧化自聚在膜面形成几十纳米厚的 PDA 涂层,引起膜面孔径和孔密度显著降低,进而伴随着膜通量的衰退[5-6]。本研究是将 DA 溶解于铸膜液中,铸膜液中其他有机物的空间位阻效应及其与 DA 分子间的作用,导致所形成的 PDA 分布于整个膜体中,不会造成膜孔堵塞,可实现超滤膜亲水性和渗透通量的同时提升[9]。

共混膜的拉伸强度和表面粗糙度随着 DA 含量增大呈现两个阶段:DA 含量从 0 增至 3%时,PVDF-PDA 共混膜的拉伸强度从 2.7 MPa 逐步增到 3.0 MPa,主要因为 PDA 是一种"生物胶",其与 PVDF 及 PVP 之间的相互作用可促使这些聚合物分子紧密结合,进而强化了共混膜的拉伸强度[14]。在此 DA 含量范围内,共混膜的表面粗糙度相当,皆维持住 8.0~9.0 nm 之间,说明共混膜的表面形貌与 PVDF 超滤膜相当。但是,当 DA 含量继续增加到 4%,所得 PVDF-PDA 共混膜的表面粗糙度急剧增大,达到 15 nm 以上,而拉伸强度降低至 2.4 MPa 左右,主要因为 PVDF-PDA 共混膜的结构开始发生显著变化。

如图 2(a)~2(d)所示,铸膜液中 DA 含量为 0~3%时,PVDF-PDA 共混膜皆呈现典型不对称结构,表面形成致密皮层,断面是贯穿指状孔,且孔径和孔密度无明显差异;与对应共混膜表面粗糙度的变化规律相符。然而,局部放大断面孔壁发现,断面支撑体的孔隙率和孔径随着 DA 含量的增大而增大,主要因为铸膜液黏度随着 DA 含量增大而逐渐增大,削弱了相分离过程溶剂和非溶剂的传质速率而造成延时分相,致使共混膜亚层支撑体孔径增大[15]。但是,如图 2(e)所示,当 DA 浓度增大到 4%时,共混膜支撑体的孔径进一步增大,相邻的不同孔之间会相互贯穿,导致共混膜的表面和断面皆形成明显的孔缺陷,这也是 DA 含量为 4%时,PVDF-PDA 共混膜拉伸强度开始衰退的根本原因。

2.2 预蒸发时间对 PVDF-PDA 共混膜性能和结构的影响

选用DA含量为3%的铸膜液体系,将铸膜液

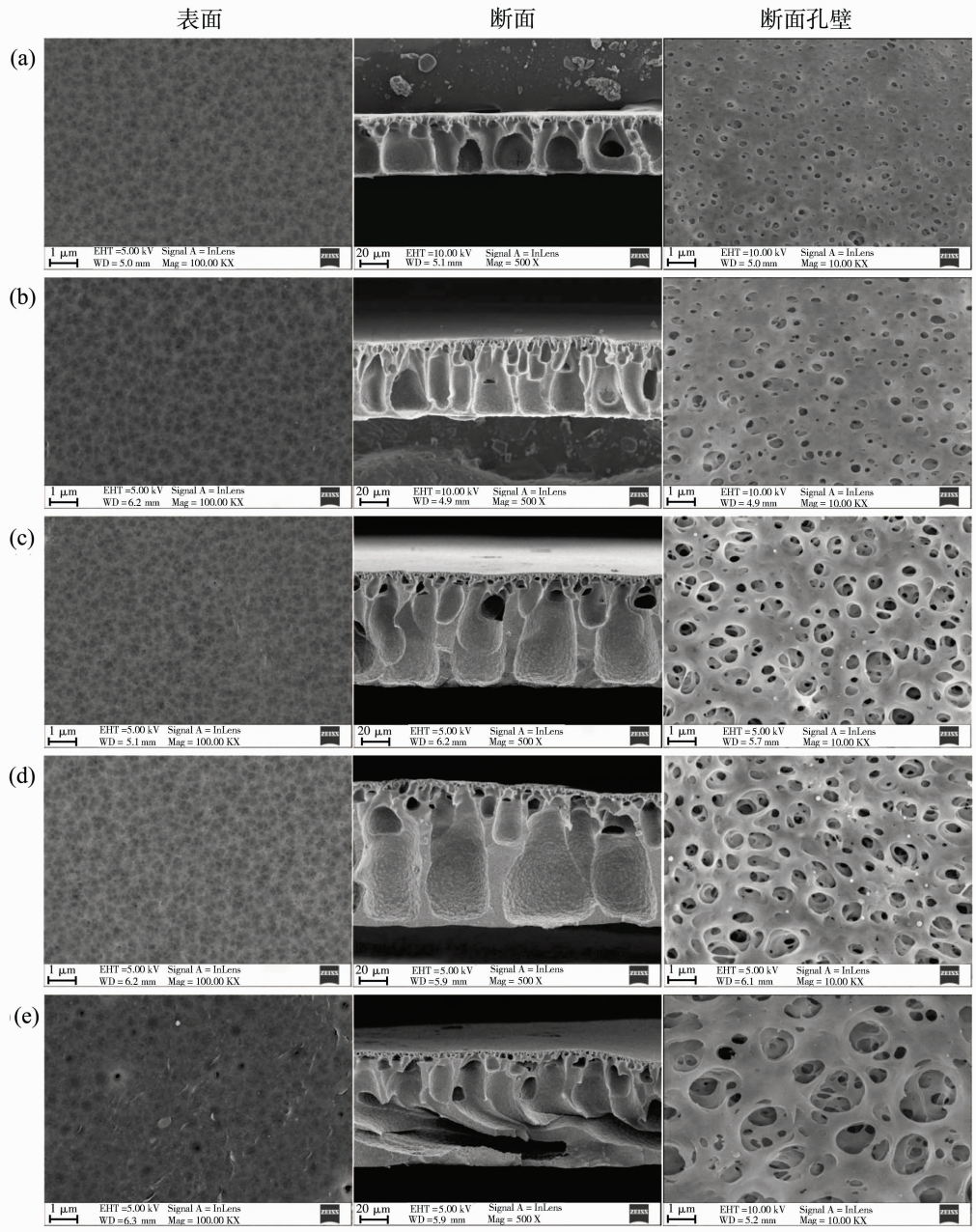


图 2　铸膜液中 DA 含量为 0(a)、1%(b)、2%(c)、3%(d)和 4%(e) PVDF-PDA 共混超滤膜的表面、断面和断面孔壁表观形貌

Fig. 2　The apparent structure of the surface, cross section and pore wall of PVDF-PDA blend ultrafiltration membranes with DA content of 0 (a)、1% (b)、2% (c)、3% (d) and 4% (e)

刮制后分别静置 15 s、30 s、60 s 和 120 s,放入 20 mg/L的 NaClO 凝胶浴中分相成膜,考察不同预蒸发时间所得 PVDF-PDA 共混膜的性能特征,结果见图 3。

预蒸发时间从 15 s 增大到 30 s 时,PVDF-PDA 共混膜的纯水通量从 291 L/(m^2 · h)降低到 263 L/(m^2 · h),亲水性接触角分别为 67°和 52°,而表面粗糙度和拉伸强度的变化幅度不大;说明随着蒸发时间延长,共混膜亲水性得到强化而渗透能力降低。这是因为在较短预蒸发条件下,铸膜液中 DA 分子可随溶剂快速扩散至凝胶浴,促进了膜断面指状孔的形成,但降低了 PDA 的原位生成效率[16],导致共混膜的亲水性改善效果有限;相反,随着预蒸发时间延长,有机溶剂的持续挥发诱导铸膜

液表层发生聚合物富集现象，在膜界面形成致密皮层[17]。该过程虽导致膜通量下降，但有效抑制了相分离过程 DA 的流失，从而增强 PDA 转化率，有利于共混膜亲水性和拉伸强度的提升。

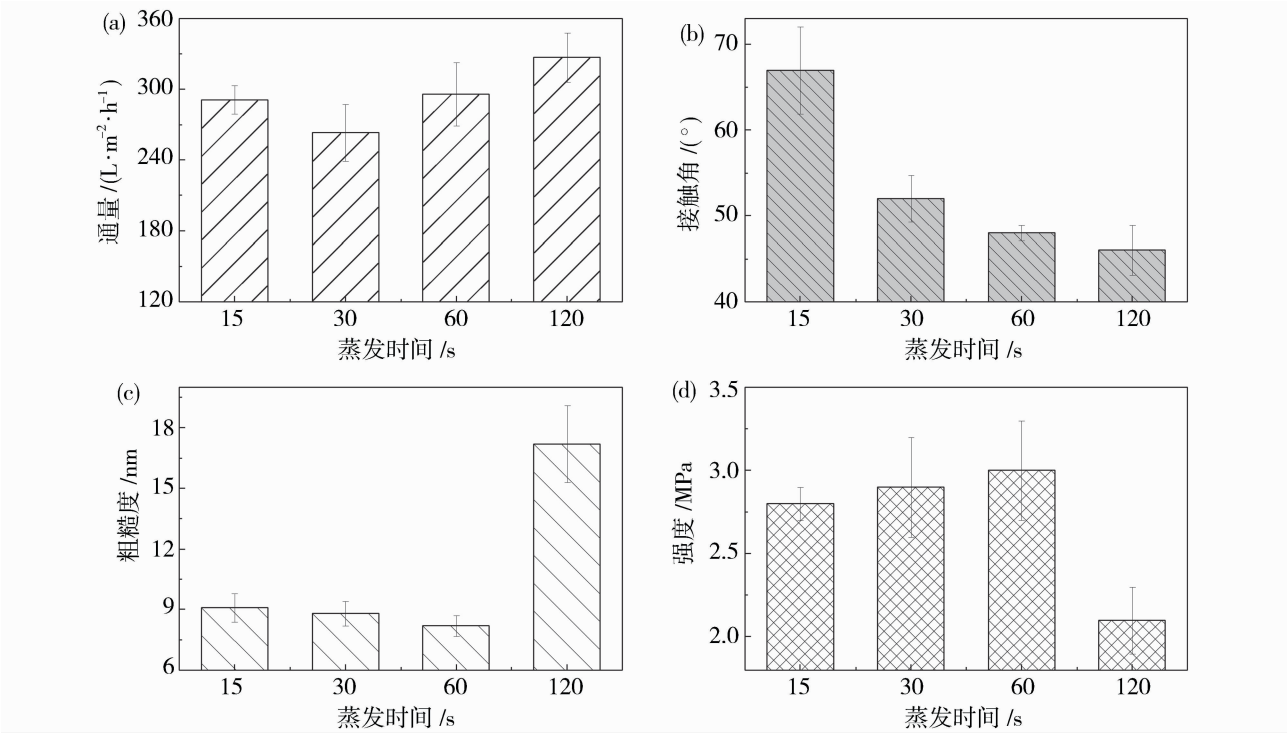


图 3 PVDF-PDA 共混超滤膜通量(a)、接触角(b)、粗糙度(c)及拉伸强度(d)随蒸发时间的变化特征

Fig. 3 Variation of the pure water flux (a), contact angle (b), roughness (c) and tensile strength (d) of PVDF-PDA blend membranes under different evaporation time

当蒸发时间继续延长至 60 s 和 120 s 时，PVDF-PDA 共混膜的接触角降低到 50°以下，PDA 的原位生成效率似乎随预蒸发时间延长而进一步提升。但是，对应共混膜渗透通量未因皮层致密化而衰减，反而呈上升趋势，分别为 296 L/(m² · h)和 327 L/(m² · h)，说明膜内可能形成更多具有孔结构的渗透通道。同时，60 s 蒸发时间对应的共混膜表面粗糙度没有明显变化，拉伸强度进一步升至 3.0 MPa，可能源于 PDA 与致密皮层之间的协同效应强化了共混膜抗冲击能力[14,18]。但 120 s 预蒸发时间对应的膜面粗糙度增至 17.2 nm，拉伸强度骤降至 2.1 MPa，这主要源于过长预蒸发时间下共混膜表面和断面结构的显著变化。

如图 4(a)～4(c)所示，当蒸发时间为 15～60 s 时，PVDF-PDA 超滤膜均保持典型非对称结构特征，但膜孔壁上的孔径随着蒸发时间延长明显增大。这归因于溶剂挥发过程的双重效应——随着预蒸发时间延长，溶剂挥发量持续增加引发铸膜液黏度提升，促使表面皮层厚度增大，进而抑制了相分离过程中亚层溶剂-非溶剂的扩散速率。当膜体固化成型时，被“冻结”的溶剂分子原占位形成微腔，最终发展为更大孔径的亚层孔隙结构[19]。这也是预蒸发时间 60 s 时共混膜渗透通量开始回升的根本原因。当预蒸发时间达到 120 s 时，PVDF-PDA 共混膜表面形成 200～400 μm 的大孔，这源于 DMAc 溶剂的吸湿特性，当膜面吸水量达到一定程度后引发微相分离，致使膜表面形成大孔；同时，铸膜液黏度的持续增大导致相分离过程发生延时分相，共混膜断面从指状孔向海绵状孔转变。这种结构变化使共混膜水通量提升至 327 L/(m² · h)，但海绵状结构的低连续性致使共混膜的拉伸强度骤降[20]。

2.3 凝胶浴 NaClO 浓度对 PVDF-PDA 共混膜性能和结构的影响

基于上述结果，选用 DA 含量 3%的铸膜液体系及预蒸发时间为 60 s，分别以 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L 和 40 mg/L 的 NaClO 溶液为凝胶浴，考察 PVDF-PDA 共混膜性能随 NaClO 浓度的变化特征，结果见图 5。

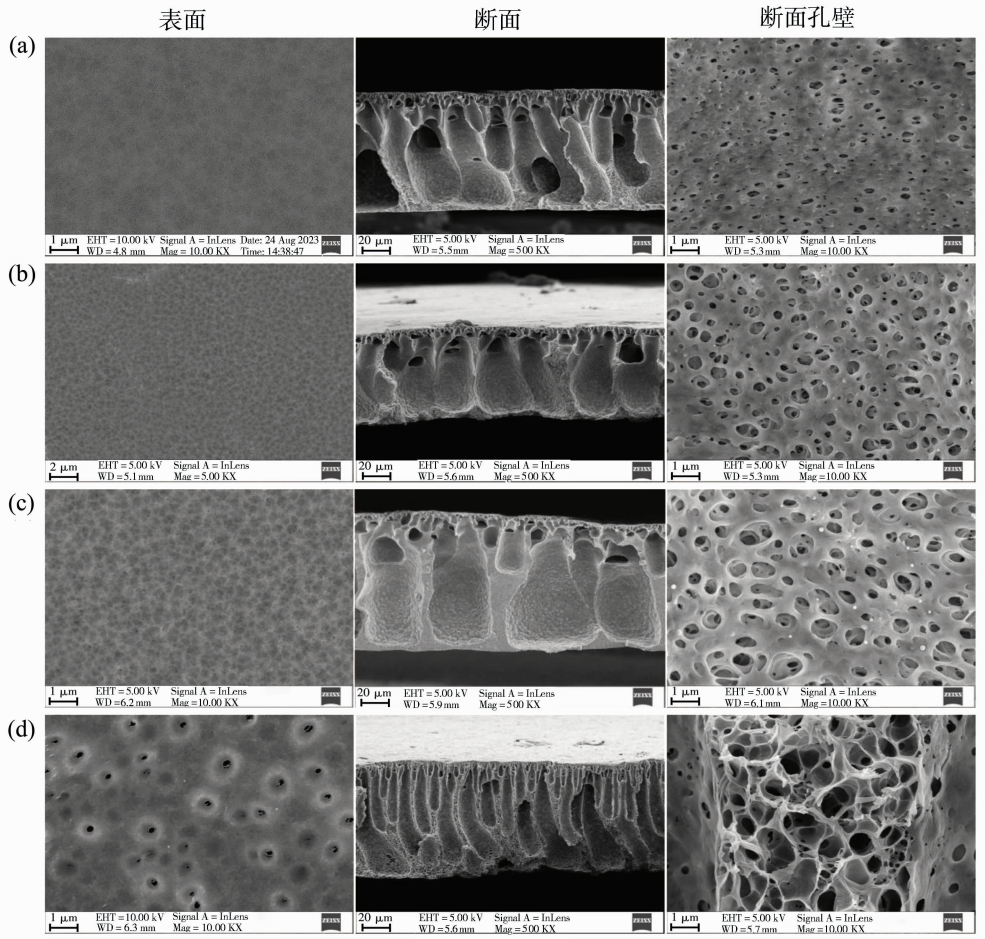


图 4　PVD-PDA 共混超滤膜的表面、断面和断面孔壁的表观结构随蒸发时间的变化特征:15 s (a); 30 s (b); 60 s (c); 120 s (d)

Fig. 4　The apparent structure of the surface, cross section and pore wall of PVDF-PDA blend ultrafiltration membranes under different evaporation time:15 s (a); 30 s (b); 60 s (c); 120 s (d)

当凝胶浴中 NaClO 质量浓度为 5 mg/L 时,PVDF-PDA 共混膜的纯水通量达 158 L/(m^2 · h),接触角为 69°,其渗透性及亲水性较原始 PVDF 膜皆小幅提升。随着 NaClO 质量浓度增至 10～20 mg/L,共混膜表面粗糙度维持稳定(8.0～9.0 nm),但渗透通量显著提升至 300 L/(m^2 · h),接触角降至 50°以下,拉伸强度增至 3 MPa。此现象归因于 NaClO 浓度对聚多巴胺(PDA)原位生成速率的调控:低浓度下,DA 氧化聚合速率缓慢,铸膜液中部分 DA 在相分离过程流失,导致膜内形成的 PDA 有效负载量偏低;而高浓度 NaClO 加速 DA 向 PDA 转化,提升共混膜中 PDA 含量,对共混膜亲水性、渗透通量及拉伸强度的改善效果更为明显。

然而,当 NaClO 质量浓度增至 40 mg/L 时,PVDF-PDA 共混膜性能呈现突变:纯水通量激增至 700 L/(m^2 · h),是 PVDF 超滤膜纯水通量的近 5 倍;而亲水性接触角锐减至 31°,甚至高于纯 PDA 涂层的亲水性(40°～50°)。特别是此条件下共混膜表面粗糙度升至 42 nm,而拉伸强度下降至 1.6 MPa。显然,与 5～20 mg/L NaClO 对应共混膜性能的变化规律不同,高浓度 NaClO 似乎破坏了 PVDF-PDA 共混膜结构的完整性。

如图 6 所示,与 NaClO 为 20 mg/L 对应共混膜的结构无显著区别[图 4(c)],NaClO 质量浓度为 5 mg/L 和 10 mg/L 时,对应 PVDF-PDA 超滤膜由致密皮层和指状孔亚层组成。在此 NaClO 浓度范围内,PDA 的形成仍然是影响共混膜性能的主导作用,而 NaClO 主要通过影响 PDA 的形成速率而影响共混膜性能,但低浓度氧化剂尚未对 PVDF 基体造成显著破坏。相反,当 NaClO 质量浓度达到 40 mg/L 时,如图 6(c)所示,共混膜表面出现严重的结

构劣化，存在大面积 500 nm 以上的贯通裂纹，断面孔更是呈现一种“坍塌撕裂”形状。这主要因为较高浓度的 NaClO 虽可进一步促进 PDA 的形成，但其非常强的氧化性极易引起 PVDF 的脱氟化氢反应，进而造成 PVDF 分子主链的断裂及局部溶解，最终导致共混膜表面及断面缺陷的形成[21]。显然，高浓度 NaClO 有效破坏了 PVDF-PDA 共混膜表面和断面结构，致使液体极易渗入孔内，对应共混膜的渗透通量显著增加、接触角急剧下降，但拉伸强度大幅度衰减。

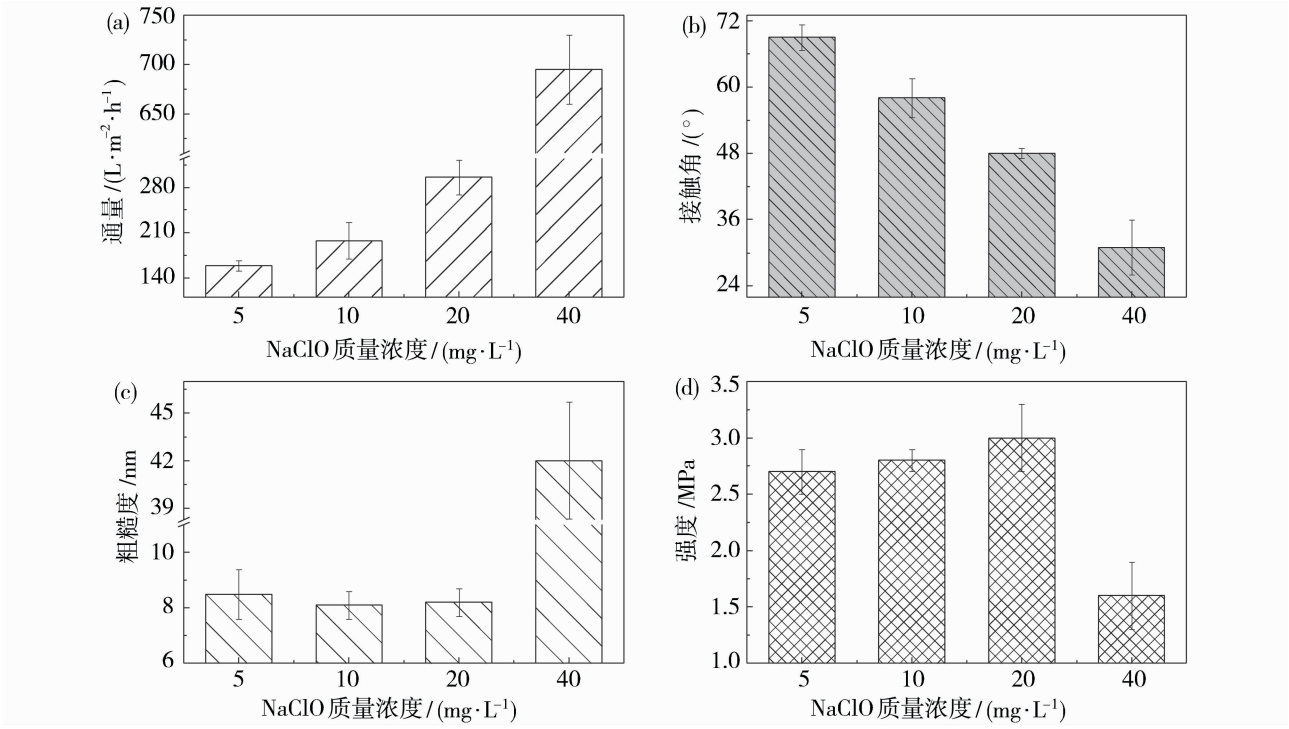


图 5 PVDF-PDA 共混超滤膜通量(a)、接触角(b)、粗糙度(c)及拉伸强度(d)随凝胶浴 NaClO 浓度的变化

Fig. 5 Variation of the pure water flux (a), contact angle (b), roughness (c) and mechanical strength (d) of PVDF-PDA blend membranes under different NaClO concentration

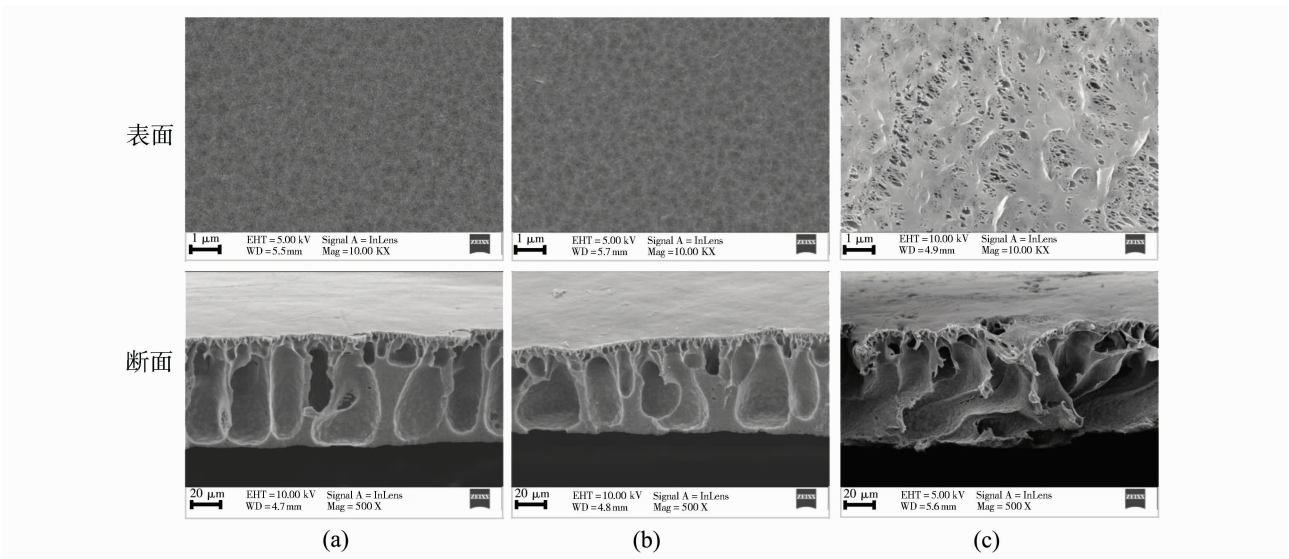


图 6 PVDF-PDA 共混超滤膜的表面和断面随 NaClO 质量浓度的变化特征：5 mg/L (a)；10 mg/L (b)；40 mg/L (c)

Fig. 6 The apparent structure of the surface and cross section of PVDF-PDA blend ultrafiltration membranes under different NaClO mass concentration: 5 mg/L(a); 10 mg/L (b); 40 mg/L (c)

3　结论

本研究系统考察了铸膜液中 DA 含量、预蒸发时间及凝胶浴 NaClO 浓度对 PVDF-PDA 共混超滤膜性能和结构的影响,结果发现:铸膜液中 DA 含量从 1%增大至 3%时,共混膜渗透通量、亲水性及拉伸强度逐渐增大;当 DA 含量大于 3%时,铸膜液黏度激增引发延迟相分离,共混膜表面和断面皆形成明显的孔缺陷,致使共混膜拉伸强度开始降低。而随预蒸发时间的延长,有机溶剂的持续挥发诱导铸膜液表面形成致密皮层,抑制了相分离过程 DA 流失,促使形成更多 PDA 及共混膜性能的进一步提升;但过长蒸发时间导致膜面形成大尺寸孔及断面向海绵状结构转变,伴随着共混膜拉伸强度的显著衰减。当 NaClO 质量浓度≤20 mg/L 时,其氧化作用促进了共混膜中 PDA 快速形成;而质量浓度>20 mg/L 时,强氧化性引发 PVDF 主链脱氟化氢降解,导致膜界面贯穿裂纹及拉伸强度骤降,不利于膜综合性能优化。最终确定 PVDF-PDA 共混膜的最优制备条件:DA 含量 3%,预蒸发时间 60 s,凝胶浴中 NaClO 质量浓度 20 mg/L。本研究明确提出了 PVDF-PDA 共混膜结构与性能优化的临界控制条件,为 PVDF 超滤膜 PDA 改性技术的推广应用提供了一定的理论指导。

参考文献:

[1] 王宗恒, 于滨玮, 章小同, 等. 絮凝/陶瓷超滤组合工艺用于微污染地表水处理的中试研 [J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 156-163.

[2] Lin Y C, Liu K M, Chao C M, *et al*. Enhanced anti-protein fouling of PVDF membrane via hydrophobic-hydrophobic adsorption of styrene-terminated amphiphilic linker[J]. Chem Eng Res Des, 2020, 156: 273-280.

[3] 李玉懂, 张　晶, 李妍妍, 等. 基于多巴胺亲水改性的聚丙烯中空纤维膜及油水分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 20-31.

[4] Xi Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, *et al*. A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly (DOPA) and poly(dopamine)[J]. J Membr Sci, 2009, 327(1/2): 244-253.

[5] Yan Z, Zhang Y, Yang H, *et al*. Mussel-inspired polydopamine modification of polymeric membranes for the application of water and wastewater treatment: A review[J]. Chem Eng Res Des, 2020, 157: 195-214.

[6] Yang H C, Luo J, Lyu Y, *et al*. Surface engineering of polymer membranes via mussel-inspired chemistry [J]. J Membr Sci, 2015, 483: 42-59.

[7] Chen H, Li Y, Wang Q G, *et al*. Modified polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane coated with polydopamine/3-(2, 3-epoxypropoxy) propyl triethoxy silane[J]. Polym Adv Technol, 2020, 32(4): 1597-1603.

[8] Yang H C, Waldman R Z, Wu M B, *et al*. Dopamine: Just the right medicine for membranes[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(8): 1705327.

[9] Rui M, Yue M, Xin Z, *et al*. One-step preparation of PVDF-polydopamine blend ultrafiltration membranes via nonsolvent-induced phase separation and their characterization and antifouling mechanism analysis[J]. J Membr Sci, 2025:124029.

[10] Liu Y, Zhou T, Yin G, *et al*. Membrane fouling mitigation in Anoxic-Oxic membrane bioreactor with carbon nanotube/dopamine modification[J]. J Water Process Eng, 2025, 71:107231.

[11] 苗　瑞, 王　磊, 田　丽, 等. 海藻酸及腐殖酸共存对 PVDF 超滤膜的污染行为[J]. 中国环境科学, 2014, 34(10): 2568-2574.

[12] Shah V, Prasetya N, Li K. Polydopamine modification of high-performance PVDF ultrafiltration membranes prepared by the combined crystallisation and diffusion (CCD) method [J]. J Membr Sci, 2021, 635: 119538.

[13] Kasemset S, Wang L, He Z, *et al*. Influence of polydopamine deposition conditions on hydraulic permeability, sieving coefficients, pore size and pore size distribution for a polysulfone ultrafiltration membrane[J]. J Membr Sci, 2017, 522: 100-115.

[14] Shao L, Wang Z X, Zhang Y L, *et al*. A facile strategy to enhance PVDF ultrafiltration membrane performance via self-polymerized polydopamine followed by hydrolysis of ammonium fluotitanate[J]. J Membr Sci, 2014, 461: 10-21.

[15] Zhang L, Cui Z, Hu M, *et al*. Preparation of PES/SPSf blend ultrafiltration membranes with high performance via H_2O-induced gelation phase separation [J]. J Membr Sci, 2017, 540: 136-145.

[16] Zhu G D, Yin Y R, Li Z N, *et al*. Organic acids interacting with block copolymers have broadened the window that retains isoporous structures[J]. J Membr

Sci, 2019, 582: 391-401.
[17] Wu Q, Xie W, Wu H, *et al*. Effect of volatile solvent and evaporation time on formation and performance of PVC/PVC-*g*-PEGMA blended membranes [J]. RSC Adv, 2019, 9(59): 34486-34495.
[18] Wang C, Ma Z, Qiu Y, *et al*. Patterned dense Janus membranes with simultaneously robust fouling, wetting and scaling resistance for membrane distillation [J]. Water Res, 2023, 242: 120308.
[19] Qiu Z, Lei T, Li S, *et al*. Insights into polymorphic transition of PVDF during nonsolvent-induced phase separation[J]. Macromolecules, 2024, 57(3): 1159-1168.
[20] Wang M, Huang Y W, Chen Y, *et al*. Poly (vinylidene fluoride) membranes fabricated by vapor-induced phase separation (VIPS) for the adsorption removal of VB12 from aqueous solution[J]. J Appl Polym Sci, 2019, 136(45): 48179.
[21] Wang Q, Zeng H, Wu Z, *et al*. Impact of sodium hypochlorite cleaning on the surface properties and performance of PVDF membranes[J]. Appl Surf Sci, 2018, 428: 289-295.

Factors affecting the structure and properties of PVDF-PDA blend ultrafiltration membranes

MIAO Rui[1,2], *QU Jiani*[1], *WANG Siyu*[1], *WAN Jialin*[1], *FAN Li*[1], *WANG Lei*[1,2]

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Northwest China Key Laboratory of Water Resources and Environment Ecology, Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Research Institute of Membrane Seperation Technology of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China)

Abstract: In this study, polyvinylidene fluoride (PVDF)-polydopamine (PDA) blend ultrafiltration membranes were prepared via the immersion precipitation phase inversion method by dissolving dopamine (DA) in a PVDF casting solution with NaClO solution as the gelation bath. The results demonstrated that the formation rate of PDA in the blend membranes increased significantly with the increase of DA content, evaporation time and NaClO concentration. When the DA content in the casting solution reached 3% (mass fraction), the evaporation time was 60 s, and the NaClO mass concentration was 20 mg/L, the PVDF-PDA blend membrane exhibited optimal comprehensive performance: its pure water flux increased by 95% compared to the pristine PVDF ultrafiltration membrane, the contact angle decreased from 81° to 48°, and the tensile strength improved from 2.7 MPa to 3.0 MPa. However, further increases in DA content or evaporation time intensified delayed phase separation, leading to microporous defects on the membrane surface and cross-section, which consequently reduced the tensile strength of the blend membrane. Notably, excessive NaClO concentration (>20 mg/L) damaged the PVDF matrix and severely compromised the structural integrity of the blend membrane.

Key words: ultrafiltration membrane; polydopamine; oxidative auto polymerization; membrane performance