

协同调控 PVDF 膜极性晶型与渗透性的研究

常延姣, 王启政, 王业斐, 孔 晓*

(江苏海洋大学 环境与化学工程学院, 连云港 222005)

摘要: 高纯 β 晶型的 PVDF 膜在催化、分离等领域有着许多重要的创新性应用, 非溶剂致相分离法是制备 PVDF 膜最常见的方法之一, 但却面临着提升极性 β 相含量与提升渗透性之间难以兼得的挑战。本研究基于油酸钠(SO)与 PVDF 之间的“离子-偶极”作用, 通过研究 SO 对于 PVDF 膜的晶体结构、孔径结构以及分离、抗污染性能的影响, 制备出了兼具高通量与高 β 晶型含量的 PVDF 膜。研究发现, SO 的引入使得所制备的 PVDF 膜的 β 相含量从 71% 上升至 84%, 水通量从由 267 L/(m² · h) 大幅增加到 412 L/(m² · h), 同时, 得益于 PVDF 膜中极性 β 晶型含量的提升, 所制备的 PVDF 膜的抗污染能力也得到了提高, 膜的通量恢复率从 41.5% 升高至 81.4%。本研究基于“离子-偶极”作用提出的调控 PVDF 膜晶型的方法简单高效, 对于高纯 β 晶型 PVDF 膜的规模化制备与应用具有重要参考意义。

关键词: 电活性 PVDF 膜; “离子-偶极”相互作用; 晶型; 渗透性

中图分类号: TQ028; TB324 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0066-07

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.007

聚偏氟乙烯(PVDF)因具有良好的化学稳定性、机械性能等优势, 作为重要的膜材料得到了广泛的关注与应用^[1-3]。但膜污染却成为了 PVDF 膜应用过程中面临的严峻挑战^[4]。

为了提升 PVDF 膜的抗污染性能, 许多科研人员使用了包括表面涂覆法^[5]、表面接枝法^[6-7]等诸多方法来减小 PVDF 膜与污染物之间的相互作用力, 以期能够实现 PVDF 膜的持久抗污染。然而, 此类抗污染方法在抗污染效果优异、制备工序简单、制备成本低廉等方面存在难以兼得的问题, 这也限制了这些方法的进一步应用^[8]。

与上述通过向 PVDF 膜引入抗污染物质的抗污染方法相比, 近些年许多研究学者发现, 调控提升所制备的 PVDF 膜中 β 晶型的含量, 有助于提升

PVDF 膜的抗污染性能^[9]。PVDF 是一种半结晶性聚合物, 目前研究发现, 利用相转化法制备的 PVDF 膜一般常含有 α 、 β 与 γ 三种晶型, 这其中, β 晶型具有最强的极性、压电性等性能^[10]。基于此, Chen 等^[11]基于 β 晶型的压电性, 通过交流电使得 PVDF 膜产生规律振动, 研究发现, 在 24 V、1 601 Hz 条件下, 压电 PVDF 膜比原膜的通量提高 87%, 显现出更好的抗污染能力。Zhang 等^[12]利用饱和氯化钠溶液作为凝固浴制备了高 β 晶型含量的 PVDF 膜, 抗污染试验研究发现, 与 PVDF 原膜相比, 高 β 晶型含量的 PVDF 膜具有更好的抗污染能力。Yan 等^[13]利用 β 晶型的压电 PVDF 膜可将脉冲压力转换为脉冲电压的能力, 提升了膜在油水分离过程中的破乳以及抗污染能力, 使得抗污染膜对于各种油

收稿日期: 2025-03-25; 修改稿收到日期: 2025-08-12

基金项目: 连云港市重大技术攻关-揭榜挂帅项目(CGJBGS2105)

第一作者简介: 常延姣(1993-), 女, 山东邹城人, 讲师, 博士研究生, 研究方向为压电膜材料的制备与应用。* 通讯作者, E-mail: 2021000069@jou.edu.cn

引用本文: 常延姣, 王启政, 王业斐, 等. 协同调控 PVDF 膜极性晶型与渗透性的研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(5): 66-72.

Citation: Chang Y J, Wang Q Z, Wang Y F, et al. Research on the cooperative regulation of the polar crystal phase and permeability of PVDF membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 66-72.

水乳液体系均保持了高效的分离效率(>97.72%)。综上可以发现, β 晶型的压电性与极性,对于提升 PVDF 膜在多种场景下的抗污染能力有着显著的作用,但目前而言,在非溶剂致相分离(NIPS)法制备 PVDF 膜领域内,制备兼具高通量与高 β 晶型含量的 PVDF 膜仍是目前面临的一大挑战。

根据 β 晶型的特性,使用惰性溶剂^[14]、降低凝固浴温度^[15-16]、在铸膜液中引入添加剂^[17]等方式是目前 NIPS 制膜方法中提升 β 晶型含量的手段,此类手段主要是通过降低相分离的速度来实现晶型调控的目的,然而,这种降低相分离速度的方法极容易使得所制备的 PVDF 膜产生致密的皮层,进而降低 PVDF 膜的渗透性。更重要的是,此类方法缺乏对于 β 晶型形成机制的理性分析,这显然不利于揭示 β 晶型的真实演变机制以及实现对 β 晶型 PVDF 膜的可控制备。本研究组最近的研究工作发现,在 NIPS 成膜过程中,存在对于 PVDF 分子链的“双向拉伸作用”,这一作用可显著影响 PVDF 膜的晶型结构,进一步地,通过在 NIPS 成膜过程中引入原位酯化反应,通过氢键强化了这一作用,实验结果发现,所制备的 PVDF 膜的亲水性与 β 晶型的含量得到了同步的提升^[18-19]。

基于本研究组前期在调控 PVDF 膜晶型方面的研究,本研究猜想从离子型化合物与 PVDF 分子链之间“离子-偶极”作用这一微观角度出发,或许有利于厘清 PVDF 膜晶型的演变机制,从而能实现对于 NIPS 法制备 PVDF 膜晶型的理性调控,最终制备出高性能电活性 PVDF 膜。

1 实验

1.1 实验试剂

聚偏氟乙烯粉末(PVDF, Solef 6010)购自于索尔维化学有限公司,聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, 分子量 58 000)购自安耐吉化学, *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, 分析纯)、油酸钠(SO, 质量分数 99%)、牛血清蛋白(BSA, 质量分数 96%)均购自于阿拉丁试剂公司。

1.2 PVDF 膜的制备和物化性能表征

PVDF 膜采用 NIPS 法制备。首先,将 PVDF(质量分数 24%)、PVP(质量分数 12%)和 SO(质量分数分别为 0%、1%、2%、3%)溶解在 DMAc(对应的质量分数分别为 64%、63%、62%、61%)中,在 80 °C 下,以稳定的搅拌速率溶解 8 h,得到铸膜液。

随后,用旋转黏度计(NDJ, 上海静海仪器有限公司)评估铸膜液的黏度。之后,让 PVDF 溶液静置至少 8 h,以消除铸膜液中的气泡。使用厚度为 400 μm 的刮刀将铸膜液刮涂在玻璃板上,随后浸入到 30 °C 水凝固浴中固化成膜,将所得到的 PVDF 膜分别命名为 M-O、M-SO-1、M-SO、M-SO-3。使用数字肖氏橡胶硬度计在不同时间测试铸膜液的硬度,当硬度值不再增加时,即表示涂液已完全固化,此时记录的时间即为铸膜液的固化时间,以此来对比说明相转化速度的相对差距^[20-21]。

利用 X 射线衍射仪(XRD, SMART APEX II, 德国布鲁克公司)评估膜的多晶型结构;采用接触角测试仪(JCY, 方瑞)测量膜的水接触角,评价膜的表面润湿性;利用场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本 HITACHI 公司)观察膜的表面断面形貌,并基于 SEM 表面图像,利用 Image J 软件对表面孔隙度进行测量;利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet™ iS50, 美国赛默飞公司)分析膜的化学成分和结晶相。根据 Lambert-Beer 定律,定量评价了 PVDF 膜的 β 相含量(F_β)。利用式(1)选择 FTIR 光谱中 760 和 840 cm^{-1} 的吸收峰计算 F_β 。

$$F_\beta = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)A_\alpha + A_\beta} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_α 、 A_β 分别为红外光谱中 760、840 cm^{-1} 处吸收峰的峰值; K_α 、 K_β 为吸光系数,分别为 6.1×10^4 、 $7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。

1.3 M-SO 膜的渗透性能和抗污染性能测试

所有过滤实验均采用实验室自制的错流过滤装置进行,其有效渗透面积为 22 cm^2 。测试前使用纯水先在 0.2 MPa 下预压 30 min,再将压力调至 0.1 MPa,稳定后记录透过 10 mL 纯水所需时间。膜的纯水通量(J_{w1})由式(2)计算。

$$J_{w1} = \frac{Q}{S \times t} \quad (2)$$

式中: J_{w1} 为膜样品稳定的初始通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; S 为有效膜面积, 0.002 2 m^2 ; Q 为渗透液体积, L; t 为过滤时间, h。

使用 1 g/L 牛血清白蛋白(BSA)溶液测试膜样品对 BSA 的截留率(R)和抗污染性能。同样在 0.1 MPa 的测试压力下,收集一定时间内超滤膜的过滤体积,可通过式(2)计算相应的 BSA 通量(J_b);同时利用紫外-可见分光光度计测量初始原液和过

滤液的吸光度,换算得到过滤液的 BSA 浓度,结合初始浓度,通过式(3)可计算出分离膜对 BSA 的截留率(R)。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: R 为截留率,%; C_p 、 C_f 分别为渗透液和进料液中 BSA 溶液的质量浓度,mg/L。

将 BSA 溶液过滤一段时间后,将分离膜反转,持续反面过滤冲洗 1 min,然后再重新测量得到冲洗后的纯水通量(J_{w2});将每次过滤纯水-BSA 溶液-纯水作为一个循环,并记录每次测试后对应的纯水通量、BSA 通量和 BSA 的截留率等数据。通过式(4)~式(7)分别计算膜的通量恢复率(FRR)、总污染率(R_t)、可逆污染率(R_r)和不可逆污染率(R_{ir})。

$$FRR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_t = (1 - \frac{J_b}{J_{w1}}) \times 100\% \quad (5)$$

$$R_r = (\frac{J_{w2} - J_b}{J_{w1}}) \times 100\% \quad (6)$$

$$R_{ir} = (\frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}}) \times 100\% \quad (7)$$

2 结果与讨论

2.1 PVDF 膜的晶型结构

采用 XRD 对所制备的 PVDF 膜的晶型结构进行了研究,结果如图 1 所示,原膜(M-O)以及 M-SO-1 的 XRD 谱线在 18.2°、19.9°和 26.5°处出现三个明显的衍射峰,表明其晶体结构以 α 晶型为

主^[10,12]。相比之下,M-SO 与 M-SO-3 在 20.8°处表现出明显的 β 相特征峰^[10,12],同时,很容易观察到 M-SO 与 M-SO-3 的 α 相特征峰发生减弱。以上现象表明质量分数 1% 的 SO 的加入未能显著影响 PVDF 膜的晶型,而进一步增加 SO 的添加量至 2% 及以上有利于促进 β 相的形成以及抑制 α 相的形成。

使用 FTIR 进一步表征了 PVDF 膜的晶型,结果如图 2 所示。由图 2(a)可以进一步确认,与 XRD 结果(图 1)类似,相较于 M-O 与 M-SO-1,M-SO 以及 M-SO-3 在 614 cm^{-1} 、760 cm^{-1} 和 975 cm^{-1} 处的 α 相特征峰有所减弱,同时在 840 cm^{-1} 和 1276 cm^{-1} 处的 β 相的特征峰有所增强^[10,12]。根据 Lambert-Beer 定律^[12,18-19],进一步计算了 PVDF 膜中 β 晶型的相对含量,如图 2(b)所示,提升 SO 的添加量,PVDF 膜中的 β 晶型相对含量从 71% 上升至 84% (SO 添加量为 2% 时达到最高),表明增加 SO 的添加量能够促进 β 晶型的形成,提高极性晶型的含量。一般来说,阴离子型聚合物 SO 与 PVDF 之间主要通过“离子-偶极”发生相互作用^[18,22],而在本研究中,通过以上 XRD 与 FTIR 的实验数据,进一步揭示了在铸膜液中引入并提升阴离子化合物 SO 的添加量,可以进一步增强其与 PVDF 之间的“离子-偶极”作用,进而有利于使 PVDF 分子链呈现反式构象[图 2(c)],从而促进形成 β 相。如图 2(b)所示,在加入并提升铸膜液中 SO 的添加量后,铸膜液的黏度上升,这证明离子型化合物 SO 与 PVDF 之间发生了强的相互作用^[18-19,22],这进一步可以影响 PVDF 膜的晶型结构。

2.2 PVDF 膜的表、断面结构

由于 M-SO 具有最高的 β 晶型含量,因此接下来的讨论研究,将主要以 M-SO 与 M-O 进行对比。如图 3(a)所示,对 M-O 和 M-SO 膜结构进行 SEM 分析,PVDF 原膜(M-O)的表面相对致密,而 M-SO 的表面开孔的数量明显增加。使用 Image J 软件表征膜的表面开孔率^[21-22],如图 3(b)所示,相较于 M-O,M-SO 的表面开孔率得到了显著提升,这可以提升 M-SO 的渗透通量。本研究中,表面开孔率的增加主要是由于引入 SO 提高了铸膜液在相转化过程中的相分离速度导致的^[19]。对比研究了铸膜液的固化动力学,如图 3(c)所示,M-SO 有着更短的固化时间,这意味着其具有更快的相分离速度,

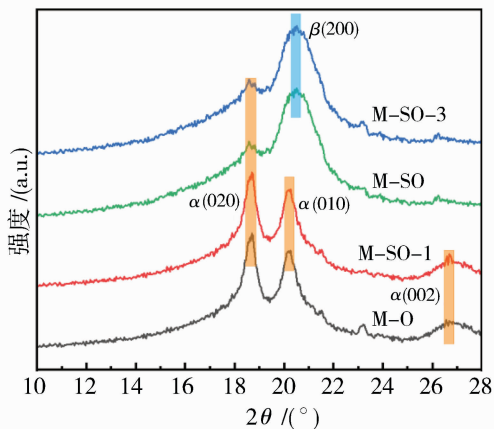


图 1 PVDF 膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of PVDF membranes

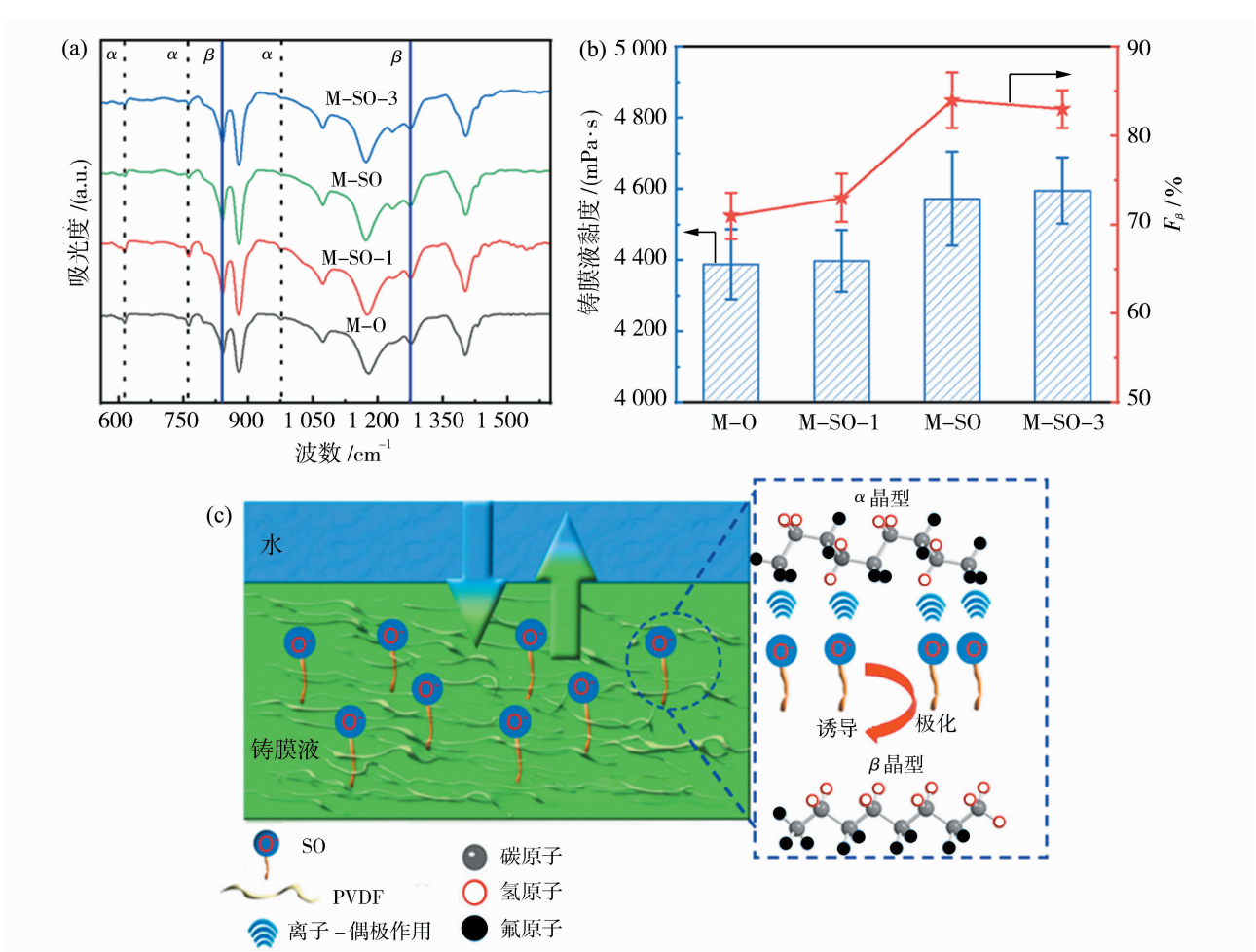


图 2 PVDF 膜的红外光谱(a);PVDF 膜的 β 晶型含量与铸膜液黏度(b);“离子-偶极”作用机理(c)

Fig. 2 The FTIR spectra of PVDF membranes (a); the β -phase content of PVDF membranes and the viscosity of casting solutions (b); the mechanism diagram of “ion-dipole” interaction (c)

从而导致聚合物膜表面开孔率增加^[18,20]。此外,本研究使用 AFM 评估了 PVDF 膜的表面形貌和表面粗糙度,如图 3(d)所示,相较于 M-O,M-SO 具有更高的表面粗糙度,图 3(d)中 PVDF 膜表面粗糙度的变化趋势与图 3(b)中表面开孔率的变化趋势非常吻合,这说明表面开孔率的提升可能会提升 PVDF 膜的表面粗糙度。上述现象说明离子型化合物 SO 的引入提高了 NIPS 成膜过程中相分离的速度,导致 PVDF 膜的表面开孔率和表面粗糙度增大。

本研究对 PVDF 膜的横截面结构也进行了表征分析。如图 4 所示,所有的 PVDF 膜均呈现出典型的非对称结构,即由一层薄薄的表皮层和指状孔组成。从图 4 中还可以发现,SO 的加入未对 PVDF 膜的截面结构产生显著影响。

2.3 PVDF 膜的分离性能

图 5 为 PVDF 膜分离性能表征,从图中可以发

现,引入 SO 使得 PVDF 膜的纯水通量由 267 L/(m²·h)大幅增加到 412 L/(m²·h),这一结果与表面开孔率的变化趋势一致,这说明引入 SO 后,提升了 NIPS 成膜过程中相转化的速度,有利于生成更多的通孔,从而提高 PVDF 膜的渗透性能。同时,从图 5 中可以发现,SO 的引入并没有对 PVDF 膜的孔径产生显著影响,其对 BSA 的截留率从 91%下降至 86%,未发生明显变化。

2.4 PVDF 膜的抗污染性能

一般来说,膜的亲水性对于膜的抗污染性具有重要影响。如图 6 所示,M-O 的静态水接触角在 87°左右,M-SO 的则在 84°左右,这表明通过加入 SO 提升 PVDF 膜的 β 晶型含量,有助于提升 PVDF 膜的亲水性,进一步有助于提升 PVDF 膜的抗污染能力。因此,进一步研究了 PVDF 膜的抗污染性,图 7(a)为 M-O 与 M-SO 对 BSA 溶液过滤实验的

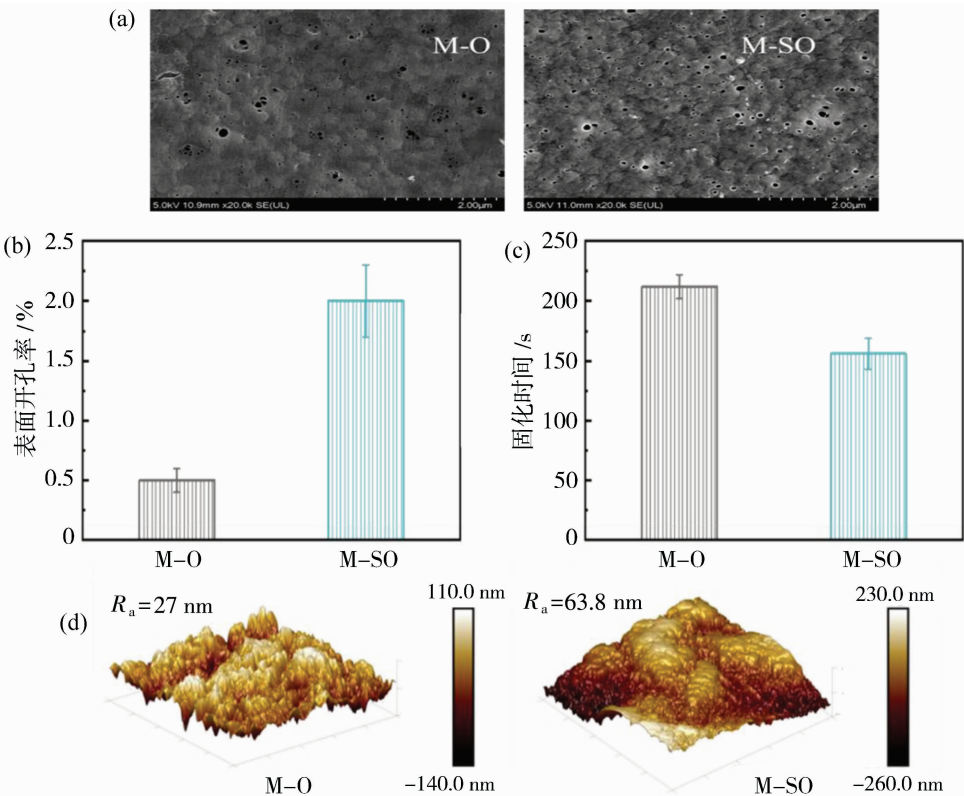


图 3 PVDF 膜的表面 SEM 图像(a);PVDF 膜的表面开孔率(b);铸膜液的固化时间(c);PVDF 膜表面的 AFM 图像(d)
Fig. 3 The surface morphology of PVDF membranes observed by SEM (a) ; the surface porosity of the PVDF membranes (b); the curing time of casting solutions (c); AFM image of PVDF membrane surface (d)

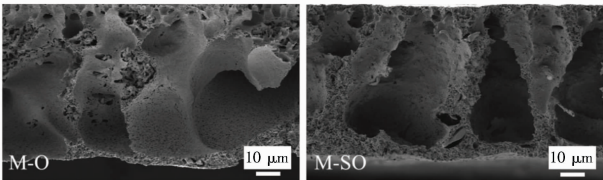


图 4 PVDF 膜的横截面 SEM 图像
Fig. 4 The cross-sectional morphology of PVDF membranes observed by SEM

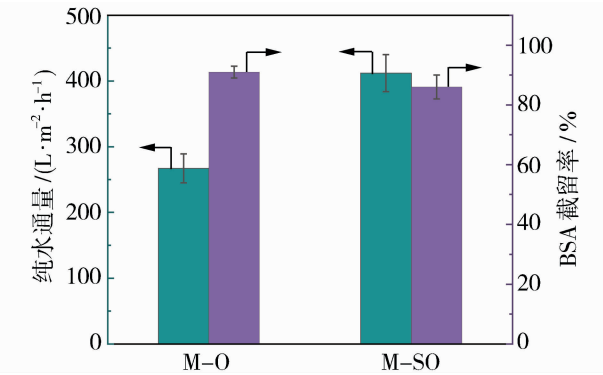


图 5 PVDF 膜的纯水通量和 BSA 的截留率
Fig. 5 The pure water flux and the BSA rejection rate of the PVDF membranes

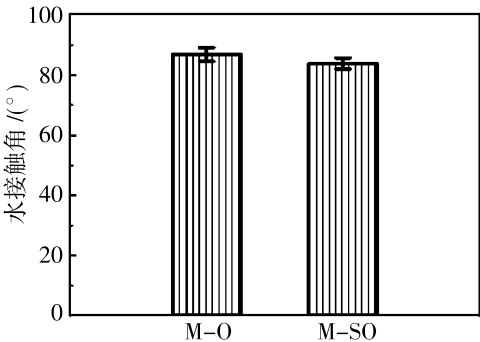


图 6 PVDF 膜的亲水性

Fig. 6 The hydrophilicity of the PVDF membranes
归一化通量,结果表明,过滤 BSA 溶液之后,所有 PVDF 膜的通量均发生了明显下降,但可以发现, M-SO 在清洗后,其水通量恢复的效果更明显。进一步地,从图 7(b)中可以看到 M-SO 显示出较高的 FRR 值和较低的 R_{ir} 值,这说明 M-SO 遭遇的不可逆污染更小,因而其在清洗之后的通量恢复率更高。以上现象主要是由于 SO 的引入显著地提升了 PVDF 膜中极性 β 晶型的含量,极性 β 晶型主导下的 PVDF 膜与污垢的黏附相互作用较弱^[9,12,19],因此 PVDF 膜的抗污染能力得到了加强。

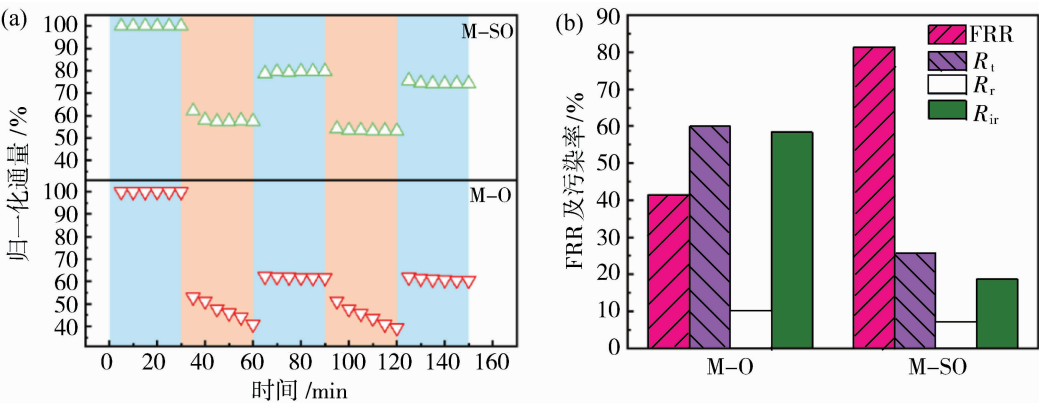


图 7 膜的归一化通量(a)和膜的 R_r 、 R_{ir} 、 R_i 及 FRR 的计算值(b)

Fig. 7 The normalized flux of the membranes (a) and the calculated values of R_r , R_{ir} , R_i and FRR of the membranes (b)

3 结论

基于“离子-偶极”作用,本研究通过在铸膜液中引入阴离子型化合物 SO,克服了传统 NIPS 制备 PVDF 膜方法中,提升极性 β 晶型含量与提升渗透性难以两者兼得的难题。所制备的 PVDF 膜中的 β 晶型相对含量从 71% 上升至 84%,同时该方法可在不显著影响 PVDF 膜选择性的前提下,显著提升膜的渗透性[膜的纯水通量由 267 L/(m² · h) 大幅增加到 412 L/(m² · h)]。此外,抗污染实验表明,SO 的引入不仅增强了 β 晶型的含量,更是显著地提升了 PVDF 膜的抗污染能力。相较于传统通过降低相转化速度来提升 PVDF 膜 β 晶型含量的方法,本研究初步实现了对于 NIPS 法制备 PVDF 膜晶型的理性调控探究,提出的方法简单高效,仅需在铸膜液中引入微量的阴离子型化合物 SO 即可实现 PVDF 膜晶型与渗透性的协同调控,因此这一创新策略或许有利于电话性 PVDF 膜的工业化制备与应用,展现出较大的应用潜力和推广价值。

参考文献:

[1] Lalia B, Kochkodan V, Hashaikheh R, *et al.* A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship[J]. *Desalination*, 2013, 326: 77-95.

[2] Da X, Wen J, Lu Y, *et al.* An aqueous sol-gel process for the fabrication of high-flux YSZ nanofiltration membranes as applied to the nanofiltration of dye wastewater[J]. *Sep Purif Technol*, 2015, 152:37-45.

[3] Wu W, Shi Y, Liu G, *et al.* Recent development of graphene oxide based forward osmosis membrane for water treatment: A critical review[J]. *Desalination*, 2020, 491:114452.

[4] Algieri C, Drioli E. Zeolite membranes: Synthesis and applications[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 278:119295.

[5] Lei J, Ulbricht M. Macroinitiator-mediated photoreactive coating of membrane surfaces with antifouling hydrogel layers[J]. *J Membr Sci*, 2014, 455:207-218.

[6] Li M, Li J, Shao X, *et al.* Grafting zwitterionic brush on the surface of PVDF membrane using physisorbed free radical grafting technique[J]. *J Membr Sci*, 2012, 405:141-148.

[7] Wang P, Meng J, Xu M, *et al.* A simple but efficient zwitterionization method towards cellulose membrane with superior antifouling property and biocompatibility [J]. *J Membr Sci*, 2015, 492:547-558.

[8] Lin Y, Chao C, Wang D, *et al.* Enhancing the antifouling properties of a PVDF membrane for protein separation by grafting branch-like zwitterions via a novel amphiphilic SMA-HEA linker[J]. *J Membr Sci*, 2021, 624: 119126.

[9] Mao H, Qiu M, Bu J, *et al.* Self-cleaning piezoelectric membrane for oil-in-water separation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(21):18093-18103.

[10] Zhang M, Zhang A, Zhu B, *et al.* Polymorphism in porous poly(vinylidene fluoride) membranes formed via immersion precipitation process[J]. *J Membr Sci*, 2008, 319(1):169-175.

[11] Chen D, Pomalaza-Ráez C. A self-cleaning piezoelectric PVDF membrane system for filtration of kaolin suspension[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 215:612-618.

[12] Zhang Y, Ye L, Zhang B, *et al.* Characteristics and performance of PVDF membrane prepared by using

- NaCl coagulation bath; Relationship between membrane polymorphous structure and organic fouling [J]. *J Membr Sci*, 2019, 579:22-32.
- [13] Yan Y, Zhou P, Zhou Y, *et al.* Boosting demulsification and antifouling capacity of membranes via an enhanced piezoelectric effect for sustaining emulsion separation[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146 (19):13306-13316.
- [14] Fan S, He W, Liu G, *et al.* Preparation of a new PVDF membrane with inverse opal structure for high-precision separation[J]. *J Ind Eng Chem*, 2024, 129: 211-226.
- [15] Lin D, Chang C, Lee C, *et al.* Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions[J]. *Eur Polym J*, 2006, 42 (10): 2407-2418.
- [16] Yamada N, Murasawa G. Film fabrication using poly (vinylidene fluoride) solution droplet[J]. *J Mater Eng Perform*, 2017, 26(5):2072-2078.
- [17] Zheng L, Wang J, Yu D, *et al.* Preparation of PVDF-CTFE hydrophobic membrane by non-solvent induced phase inversion; Relation between polymorphism and phase inversion[J]. *J Membr Sci*, 2018, 550:480-491.
- [18] Kong X, Wang Q, Kou F, *et al.* Study on the effect of the ion-dipole interactions on the polymorphism regulation and filtration performance of PVDF membranes[J]. *J Ind Eng Chem*, 2024, 138:200-207.
- [19] Kong X, Wang Q, Wang Y, *et al.* Synergistic manipulation of the polymorphic structure and hydrophilicity of PVDF membranes based on the in-situ esterification reaction to prepare anti-fouling PVDF membranes [J]. *J Membr Sci*, 2025, 715: 123474.
- [20] Li Z, Lu X, Wu C, *et al.* Study on the interfacial activation of dual surfactants in the process of forming porous membranes[J]. *J Membr Sci*, 2016, 520: 823-831.
- [21] Kong X, Shu G, Lu X, *et al.* Manipulating membrane surface porosity via deep insight into surfactants during nonsolvent induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 611: 118358.
- [22] Kong X, Wang Q, Wang Y, *et al.* Rational study on the evolution mechanism of PVDF crystalline phase to prepare high-performance electroactive PVDF membranes[J]. *J Membr Sci*, 2025, 722: 123879.

Research on the cooperative regulation of the polar crystal phase and permeability of PVDF membranes

CHANG Yanjiao, WANG Qizheng, WANG Yefei, KONG Xiao

(School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract: PVDF membranes with high-purity β -phase have numerous important innovative applications in fields such as catalysis and separation. The non-solvent induced phase separation (NIPS) method is one of the most common techniques for preparing PVDF membranes, but it faces the challenge of balancing the improvement of polar β -phase content and the enhancement of membrane permeability, as these two properties are often difficult to achieve simultaneously. In this study, based on the “ion-dipole” interaction between sodium oleate (SO) and PVDF, the effects of SO on the crystal structure, pore size distribution, separation performance and antifouling ability of PVDF membranes were investigated, and successfully prepared PVDF membranes with both high flux and high β -phase content. The results showed that the introduction of SO increased the β -phase content of the prepared PVDF membranes from 71% to 84%. Meanwhile, the water flux significantly increased from 267 L/(m² · h) to 412 L/(m² · h). Benefiting from the enhanced polar β -phase content, the antifouling ability of the PVDF membranes was also improved, with the flux recovery rate increasing from 41.5% to 81.4%. The SO-mediated β -phase regulation method based on “ion-dipole” interaction proposed in this study is simple and efficient, which holds important reference significance for the large-scale preparation and application of high-purity β -phase PVDF membranes.

Key words: electroactive PVDF membrane; “ion-dipole” interaction; crystal phase; permeability