

# 共混改性及表面偏析工艺调控聚偏氟乙烯超滤膜性能研究

何钦雅, 翁晓丹, 张希建\*

(中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司, 杭州 311122)

**摘要:** 聚偏氟乙烯(PVDF)基超滤膜固有的疏水性和致密的孔隙结构限制了其通量和分离性能,本研究采用醋酸纤维素(CA)作为改性材料,基于非溶剂诱导相分离(NIPS)法的共混改性及表面偏析工艺制备CA/PVDF超滤膜。通过调节CA添加量以及凝固浴温度,实现对膜孔结构、孔隙率和膜面亲水性等物化性质的有效调控。研究发现,在12%(质量分数,下同)PVDF、3%CA和85%DMAc铸膜液体系下,凝固浴温度由45℃降至25℃时,CA/PVDF超滤膜膜面氧元素含量从14.2%上升至16.0%、平均孔径从28.1 nm增大至35.0 nm、膜面孔密度从180.1个/ $\mu\text{m}^2$ 增至252.6个/ $\mu\text{m}^2$ 、初始接触角由85.1°下降至72.0°;得到的CA/PVDF超滤膜纯水渗透系数为24 897.1 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ ),相比纯PVDF超滤膜提升了近33倍。

**关键词:** 聚偏氟乙烯; 醋酸纤维素; 共混改性; 表面偏析; 孔径调控

**中图分类号:** TQ028.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0045-08

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.005

超滤膜分离技术主要基于筛分效应和表面吸附效应两大作用机制<sup>[1]</sup>,具有效率高、成本低及环境友好等优势,已被普遍应用于民用和工业用水处理领域<sup>[2]</sup>。通过调控膜孔径尺寸及分布,可以实现对特定分子量物质的有效截留,如在生物医药领域,利用小于特定蛋白质(如酶、活性生物制剂等)的孔径将其截留而使小分子物质通过,从而实现对特定蛋白质的分离。此外,膜表面的亲疏水性、荷电情况也是影响膜分离性能的关键因素<sup>[3]</sup>。基于优异的化学稳定性、热稳定性及机械强度,聚偏氟乙烯(PVDF)正被广泛应用于膜材料的制备<sup>[4-5]</sup>。然而,PVDF分子固有的疏水特性以及成膜致密的特点,使得基于

PVDF的膜材易发生疏水-疏水相互作用,从而导致蛋白质等物质在膜面沉积发生膜污染,进而在一定程度上限制了PVDF基膜材的应用。因此,调控PVDF基膜材孔结构及表面性能成为提升其使用性能的关键改性策略。

工业应用中的PVDF膜材通常采用非溶剂诱导相分离(NIPS)法进行制备,通过调节成膜过程中溶剂和非溶剂的成分、质量配比以及凝固浴温度等进行膜结构的调控。例如,Wang等<sup>[6]</sup>探究了NIPS过程中凝固浴的组成对成膜孔径尺寸及分布的影响,随着凝固浴中溶剂组分含量的增加,膜面孔尺寸更加均一、孔径分布显著变窄。同样,Zhao等<sup>[7]</sup>探

收稿日期: 2025-05-06; 修改稿收到日期: 2025-06-09

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC3202900)

第一作者简介: 何钦雅(1985-),女,浙江金华人,研究方向为膜技术相关水处理工艺。\* 通讯作者, E-mail: zhang\_xj3@hdec.com

引用本文: 何钦雅,翁晓丹,张希建. 共混改性及表面偏析工艺调控聚偏氟乙烯超滤膜性能研究[J]. 膜科学与技术,2025,45(6):45-52.

Citation: He Q Y, Weng X D, Zhang X J. Study on the performance of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes regulated by blending modification and surface segregation process[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2025, 45(6): 45-52.

究了聚合物分子量大小、添加剂及凝固浴中盐的浓度等因素对 NIPS 成膜的影响,通过调整凝固浴中盐类成分的浓度,成功实现了膜孔径尺寸的有效调控。

将亲水性基团引入到 PVDF 膜表面或孔表面,是提升膜亲水性的重要策略<sup>[8]</sup>,常见方式主要包括表面涂覆、表面接枝及本体共混改性等。例如,Wu 等<sup>[9]</sup>将茶多酚共沉积到 PVDF 膜表面,可同时赋予膜良好的耐酸、耐碱及亲水性能。Liu 等<sup>[10]</sup>将聚赖氨酸甲基丙烯酰胺接枝到 PVDF 膜表面,在提升膜亲水性的同时,增强了膜的抗蛋白质结垢及抗油污性能。Zhou<sup>[11]</sup>和 Ji<sup>[12]</sup>等将聚乙烯吡咯烷酮和聚乙二醇作为亲水改性剂添加到 PVDF 铸膜液中,在较大程度上提升了膜的亲水性。然而,表面涂层与 PVDF 分子之间的作用力较差,易发生涂层脱落<sup>[13]</sup>。PVDF 分子化学稳定性高,对其进行接枝改性会破坏其结构、甚至发生断链,造成膜机械性能下降及使用寿命缩短;而共混改性中亲水剂在使用过程中易发生溶出,造成膜面亲水性的下降甚至丧失。此外,Peng<sup>[14]</sup>和 Zhao<sup>[15]</sup>等提出在铸膜液中添加具有疏水主链和亲水侧链的表面活性嵌段共聚物,亲水侧链在相转化过程中自发地向膜表面迁移并富集(即表面偏析),在膜表面构建出一层稳定的亲水层。然而,嵌段共聚物的合成路线较为繁琐,所得产物往往分子量分布较宽,难以维持分子结构的均一性。

本研究选用非水溶性的醋酸纤维素(CA)作为改性材料,与 PVDF 共混进行亲水性超滤膜的制备。通过调节 CA 添加量和凝固浴温度调控成膜过程,进而实现对膜孔径、孔径分布、孔密度及膜面组成的调控,制备兼具良好亲水性和高渗透通量的 CA/PVDF 超滤膜,以期为高性能分离膜材料的开发和应用提供理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

CA(乙酰化度为 53%~56%)和二甲基乙酰胺(DMAc,纯度 $\geq 99\%$ )购自上海麦克林生物科技有限公司;PVDF(FR904)购自内蒙古三爱富万豪氟化工有限公司;牛血清白蛋白(BSA,98%)购自合肥博美生物科技有限责任公司;去离子水由实验室自制。除特别说明外,所有试剂均未经过进一步处理,直接使用。

### 1.2 超滤膜的制备

采用非溶剂诱导相分离(NIPS)法制备 CA/PVDF 超滤膜,具体制备流程如图 1 所示,主要包括以下两步:

1) 铸膜液配制:将准确称量的 CA 加入到 DMAc 中,在 60 °C 的恒温条件下进行机械搅拌;待 CA 完全溶解后,将 PVDF 加入到上述溶液中继续搅拌 24 h 使 PVDF 完全溶解,获得均匀铸膜液;而后,将铸膜液转移至 60 °C 真空烘箱中进行 24 h 静置处理,以消除溶液内的气泡。

2) 成膜及后处理:将铸膜液均匀流延于贴有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无纺布的玻璃板上,采用厚度为 150  $\mu\text{m}$  的刮刀控制膜厚度,随后浸入预设温度(15 °C、25 °C、35 °C 及 45 °C)的去离子水凝固浴中 10 min 完成相转化成膜,而后将所得到的膜转移到去离子水中浸泡 24 h,期间每隔 4 h 更换一次去离子水,以彻底清除膜内残留的 DMAc。最后,将膜保存在 4 °C 的去离子水中备用。

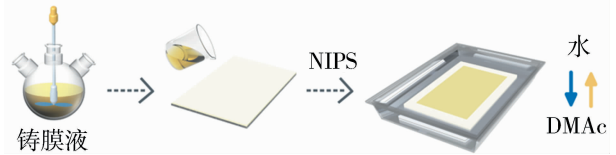


图 1 CA/PVDF 超滤膜的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of CA/PVDF ultrafiltration membrane

### 1.3 超滤膜表征

#### 1.3.1 理化性质

采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(Nicolet Avatar 370)对 CA/PVDF 共混超滤膜的化学组成进行分析;采用冷场发射扫描电镜(Regulus8100)表征膜表面形貌;采用 X 射线光电子能谱(ESCAL-AB 250XI)对膜表面化学元素组成及元素化学态进行定量分析;使用 Image J 软件分析超滤膜孔径;通过接触角分析仪(JC2000C 型)表征膜表面的亲疏水性。

#### 1.3.2 分离性能

采用错流过滤实验装置(图 2)对超滤膜的纯水渗透系数及 BSA 的截留率进行测试,测试池有效面积为 24.0  $\text{cm}^2$ ,测试前先用去离子水在 0.15 MPa 下对膜样品预压 60 min,而后在 0.10 MPa、25 °C 下进行纯水渗透系数和 BSA 截留率测定(1.0 g/L BSA 水溶液)。

纯水渗透系数由式(1)计算:

$$A = \frac{V}{S \cdot t \cdot p} \quad (1)$$

式中:  $A$  为纯水渗透系数,  $L/(m^2 \cdot h \cdot MPa)$ ;  $V$  为透过液体积,  $L$ ;  $S$  为有效膜面积,  $m^2$ ;  $t$  为渗透时间,  $h$ ;  $p$  为跨膜压差,  $MPa$ 。

截留率根据式(2)进行计算:

$$R = (1 - \frac{C_f}{C_i}) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $R$  为截留率, %;  $C_i$  为进料液中溶质质量浓度,  $g/L$ ;  $C_f$  为渗透液中溶质质量浓度,  $g/L$ 。

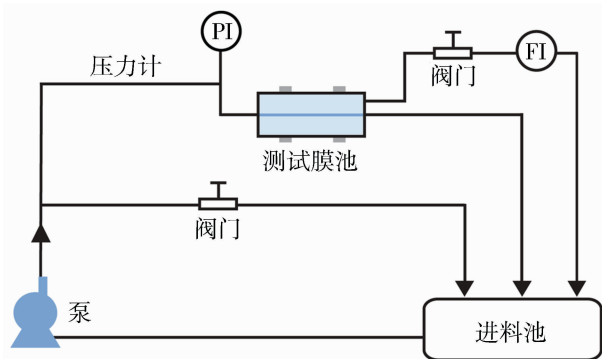


图2 错流过滤装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of cross-flow filter

## 2 结果与讨论

### 2.1 CA 含量对 CA/PVDF 共混膜分离性能的影响

研究表明,铸膜液中聚合物含量作为 NIPS 的关键影响因素,在较大程度上决定了超滤膜的孔径分布与孔结构特性。当铸膜液中聚合物浓度偏低时,虽有利于形成较薄皮层结构,但浓度过低将引发成膜稳定性问题;而铸膜液中聚合物浓度过高时,高黏度将导致相分离受阻、膜孔隙率下降、渗透性变差。合适的聚合物浓度是获得孔径分布较窄且孔密度高的多孔结构的关键<sup>[16]</sup>。鉴于膜结构可控性与制备稳定性的双重要求,本研究中 PVDF 的质量分数设定为 12%,在相同凝固浴温度下(25 °C),重点考察 CA 含量对铸膜液黏度、膜纯水渗透系数以及 BSA 截留率的影响,确定最佳的 CA 添加量。

CA 添加量对铸膜液黏度的影响如表 1 所示。当 CA 添加量从 0% 增加至 3% (质量分数,下同) 时,铸膜液黏度由 2 175 mPa·s 提升至 6 027 mPa·s,而 CA 添加量继续增加至 5% 时,黏度激增至 11 259 mPa·s。这主要是由于:一方面 CA 添加量增加导致铸膜液中总聚合物浓度提升;另一方面柔性 PVDF 分子与刚性 CA 分子间通过 C-F 键、乙酰

基与羟基基团形成氢键网络,导致体系黏度增加。铸膜液黏度的变化,将影响非溶剂扩散与溶剂迁出速率,进而影响相分离行为和膜孔结构<sup>[17]</sup>。

表 1 不同 CA 含量的铸膜液黏度

Table 1 Viscosity of casting solution with different CA content

超滤膜 (M <sub>x</sub> )	CA 含量/%	PVDF 含量/%	DMAc 含量/%	铸膜液黏度/ (mPa·s, 60 °C)
M0	0	12	88	2 175±15
M1	1	12	87	3 258±13
M3	3	12	85	6 027±17
M5	5	12	83	11 259±22

CA 添加量对超滤膜分离性能的影响如图 3 所示。纯 PVDF 膜的纯水渗透系数为 739.2  $L/(m^2 \cdot h \cdot MPa)$ 、BSA 截留率高达 99.8%;随 CA 添加量的增加,水渗透系数呈先上升后下降的变化趋势,BSA 截留率则呈现先下降后上升的变化趋势。在 CA 添加量为 3% 时,纯水渗透系数达到最高 [24 897.1  $L/(m^2 \cdot h \cdot MPa)$ ]、BSA 截留率达到最低 (96.4%)。这主要是由于,作为偏析剂和亲水剂的双功能组分,适量 CA 的引入(膜 M1 和 M3)将促使膜结构向高孔隙结构转变,膜对水的传输阻力减小,对 BSA 截留性能下降;但 CA 添加量过高时(膜 M5),由于铸膜液体系黏度激增,抑制了溶剂与非溶剂的交换,形成致密皮层,导致膜对水的传输阻力增大、对 BSA 截留率上升<sup>[18]</sup>。

综合 CA 添加量对铸膜液黏度和膜性能的影响,本研究确定铸膜液组成为:12% PVDF、3% CA 及 85% DMAc 溶剂,并进一步研究了凝固浴温度对 CA/PVDF 共混膜结构、表面性质和分离性能的影响。

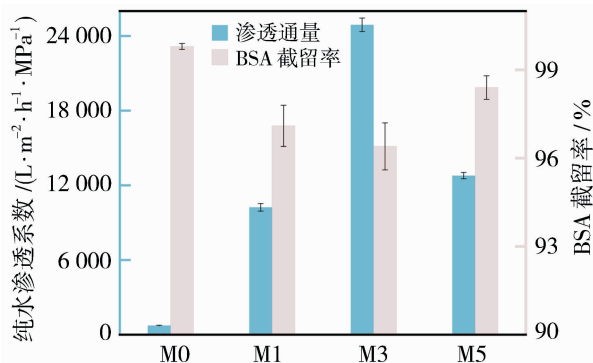


图3 不同 CA 含量膜的纯水渗透系数及 BSA 截留率

Fig. 3 The pure water permeability and BSA rejection of M<sub>x</sub> membranes

### 2.2 凝固浴温度对 CA/PVDF 共混膜表面性质的影响

在本研究中,CA 为亲水性聚合物,其在水中的化学势低于在 DMAc 中的化学势,因此在相转化过程中,CA 会自发地向共混膜表面发生偏析,并富集于膜面<sup>[19]</sup>。为此,本研究通过调控 NIPS 过程中凝固浴温度(15 ~ 45 °C),制备得到膜面 CA 偏析富集的 CA/PVDF 超滤膜,并将其分别命名为 CA/PVDF-X(X 代表凝固浴温度,单位为°C)。

#### 2.2.1 膜面化学组成

通过 ATR-FTIR 对 CA/PVDF-X 膜的化学结构组成进行比对分析,结果如图 4 所示。可以看出,膜面在 1 750 cm<sup>-1</sup>及 1 070 cm<sup>-1</sup>处分别出现归属于 CA 分子中乙酰基 C=O 的伸缩振动峰<sup>[20]</sup>及 C-O 的伸缩振动峰<sup>[21]</sup>,在 1 404 cm<sup>-1</sup>、1 180 cm<sup>-1</sup>和 878 cm<sup>-1</sup>处出现归属于 PVDF 分子中与 -CF<sub>2</sub> 相连的 -CH<sub>2</sub> 的变形振动吸收峰、-CF<sub>2</sub> 的伸缩振动峰及 PVDF 的结晶峰<sup>[22-23]</sup>。同时,所有 CA/PVDF-X 膜均完整保留上述特征峰且无位移现象,表明 CA 与 PVDF 可形成稳定的共混体系。然而,由于 ATR-FTIR 的检测的膜面深度较大<sup>[24]</sup>,表面偏析富集引起的 CA 组分在表层纳米级浓度梯度难以被红外光谱有效区分,这也导致 CA/PVDF-X 膜的红外谱图中各吸收峰呈现高度一致性。

为进一步确认 CA 在膜表面的偏析行为,本研究采用探测深度更浅(<10 nm)的 XPS 对 CA/PVDF-X 膜表面元素组成及化学环境进行定量分析。XPS 总谱见图 5(a),可以发现 CA/PVDF-X 膜面均存在三个峰,分别为 532.0 eV 附近的 O 元

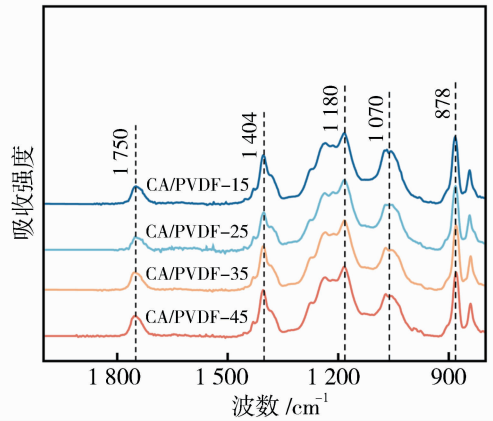


图 4 CA/PVDF-X 膜的红外光谱图

素、285.0 eV 附近的 C 元素及 688.0 eV 附近的 F 元素。由于 O 和 F 元素分别为 CA 和 PVDF 的特征元素,因此 O、F 元素的含量及其含量比值(O/F)变化可用于证明表面偏析的发生。图 5(b)揭示了 CA/PVDF-X 膜表面 O、F 含量及其比值随着凝固浴温度的变化情况,在凝固浴温度从 45 °C 下降到 25 °C 的过程中,膜面 O 元素含量逐渐升高,从 14.2% 提升至 16.0%。而 F 元素含量则逐渐降低,由 29.9% 减少至 27.7%。因此,随着凝固浴温度的降低,O/F 比值逐渐增加,由 0.48 升至 0.57,表明凝固浴温度的降低可以促进 CA 在膜表面的富集。值得注意的是,当凝固浴温度降至 25 °C 以下时,O/F 比值变化趋于稳定(15 °C 为 0.58),表明此时 CA 向表面的迁移速率与非溶剂渗透速率达到动态平衡,进一步降低温度已无法显著提升 CA 的偏析程度<sup>[25]</sup>。

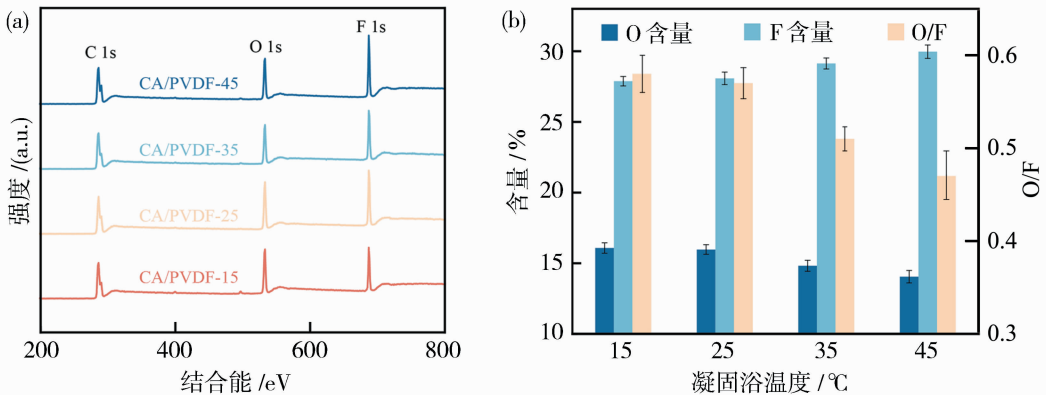


图 5 CA/PVDF-X 膜的 XPS 总谱(a);O 元素、F 元素含量及其比值变化(b)

Fig. 5 XPS spectra of CA/PVDF-X membranes (a); O element, F element content and their ratio changes (b)

### 2.2.2 膜面亲水性

随着亲水性 CA 在膜面富集,CA/PVDF-X 的接触角产生了较大的变化。如图 6 所示,随着凝固浴温度从 45 °C 降至 25 °C,膜的初始接触角从 85.1° (CA/PVDF-45) 梯度下降至 72.0° (CA/PVDF-25)。在 180 s 后,CA/PVDF-45 膜的接触角仍有 79.5°,而 CA/PVDF-25 膜则下降至 61.1°,显示出更好的亲水性。这表明 CA 的表面偏析效应对膜表面亲水性及润湿行为的改善起主导作用,随着凝固浴温度的降低,CA 分子中乙酰基(-COCH<sub>3</sub>)与羟基(-OH)等极性基团在膜表面富集,通过氢键作用与水分子形成结构化水合层,显著降低界面能。相较于纯 PVDF 膜(初始接触角 94.7°且 180 s 内无明显衰减)的强疏水特性,CA/PVDF-25 膜展现的接触角的下降直接证明了 CA 表面富集对亲水性的增益效应。同样地,当凝固浴温度进一步降至 15 °C 时,亲水性提升效应趋于平稳(CA/PVDF-15 膜初始接触角为 71.5°,180 s 后降至 60.2°),与 CA/PVDF-25 的性能接近。

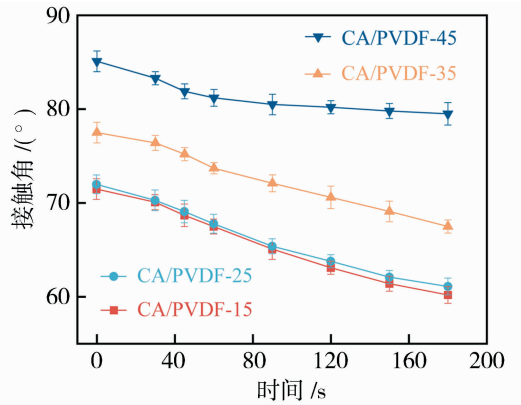


图 6 CA/PVDF-X 膜的动态水接触角  
Fig. 6 The dynamic contact angle of CA/PVDF-X membranes

### 2.2.3 膜面形貌

同样,CA 的偏析也对膜面的结构产生了明显的影响,图 7(a)为纯 PVDF 膜的表面形貌,可以发现膜面致密,仅存在少量的微小孔结构。通过 Image J 进行计算可得,纯 PVDF 膜的平均孔径 (MPS)为 6.6 nm,平均孔密度(MPD)为 74.3 个/ $\mu\text{m}^2$

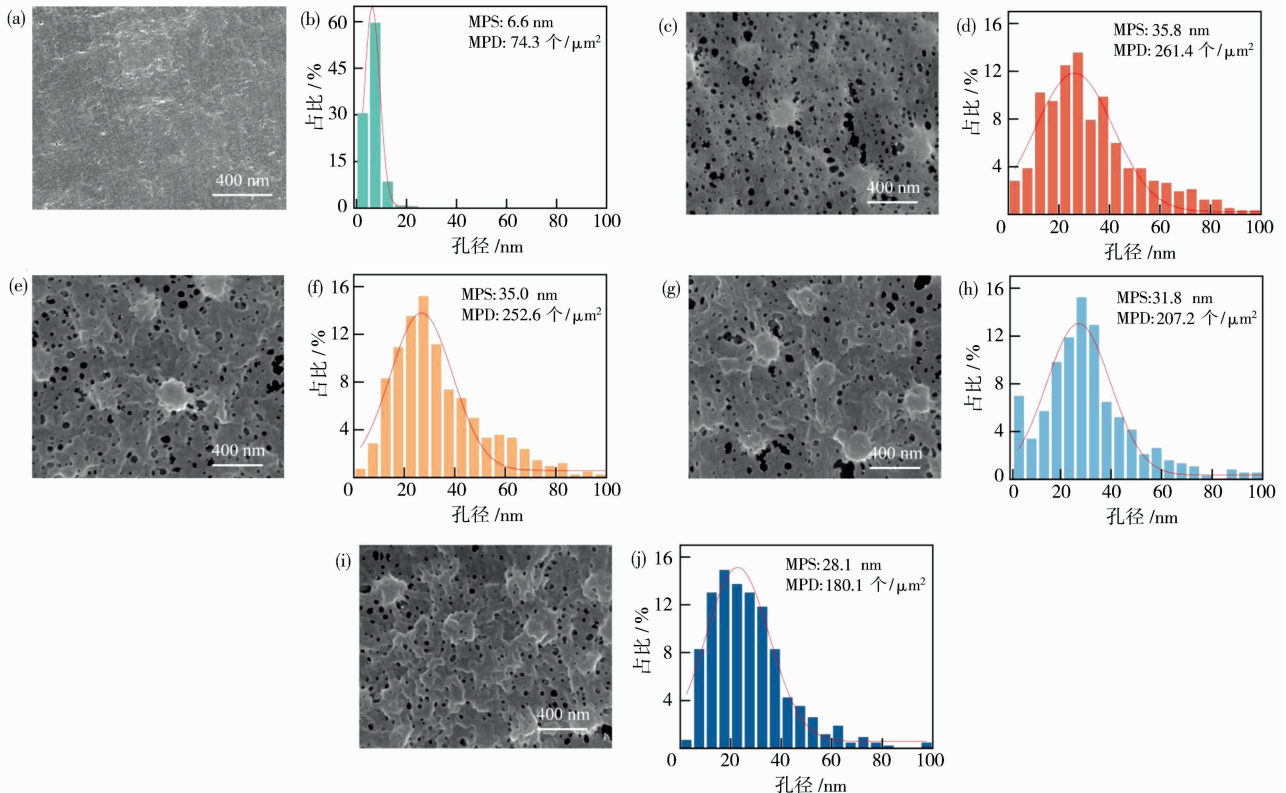


图 7 纯 PVDF 膜[(a),(b)]及 CA/PVDF-X 膜[15(c),(d);25(e),(f);35(g),(h);45(i),(j)]的表面形貌及孔径分布  
Fig. 7 Surface morphologies and pore size distributions of pure PVDF membrane [(a), (b)] and CA/PVDF-X membranes [15(c),(d);25(e),(f);35(g),(h);45(i),(j)]

[图 7(b)]。加入 CA 后,膜面形貌发生显著变化:在较低凝固浴温度(如 25 °C)时,成膜速度较慢,CA 有充足的时间发生表面偏析迁移到膜表面,使其在膜面含量增加,形成尺寸较大且分布较宽的孔洞;而随着温度升高,膜表面孔径进一步变小且数量减少,这是因为在较高温度下,溶剂与水之间的交换速率和相分离速度加快,形成孔径小且孔隙密度低的膜结构<sup>[26-27]</sup>。

图 7(d)、7(f)、7(h)、7(j)为 CA/PVDF-X 膜的孔径分布情况,可以看出当凝固浴温度从 45 °C 逐步降低至 15 °C 时,膜孔结构参数也呈现相关的规律性变化。平均孔径从 CA/PVDF-45 膜的 28.1 nm 增加至 CA/PVDF-15 膜的 35.8 nm,平均孔密度从 CA/PVDF-45 膜的 180.1 个/ $\mu\text{m}^2$  增加至 CA/PVDF-15 膜的 261.4 个/ $\mu\text{m}^2$ 。同时也可以发现,平均孔径和孔密度均在 25 °C 时达到平衡状态,这是因为 CA 作为亲水剂和偏析剂,其在膜面的富集会显著改变相分离动力学过程,促进膜孔的形成和发育,实现平均孔径及平均孔密度的增加<sup>[28]</sup>。然而,在更低的凝固浴温度下(如 15 °C),CA 的偏析过程未发生显著变化,其在膜面的分布达到相对稳定状态,导致膜的平均孔径和孔密度在 15 °C 时与 25 °C 下的差异较小。

随凝固浴温度从 45 °C 降至 25 °C,成膜速度变缓,CA 有充足的时间发生表面偏析迁移至膜表面,使膜表面亲水官能团富集,显著降低接触角(从 85.1°降至 72.0°)、提高孔径(由 28.1 nm 增至 35.0 nm)和孔密度(由 180.1 个/ $\mu\text{m}^2$  增至 252.6 个/ $\mu\text{m}^2$ ),从而可提高膜的纯水渗透系数并保持较高的 BSA 截留率。这表明凝固浴温度是控制 CA/PVDF

膜表面性质与分离性能的关键因素。

### 2.3 凝固浴温度对 CA/PVDF 超滤膜性能影响

通过对 CA/PVDF-X 膜理化性质的分析,发现 CA 在不同凝固浴温度下对共混膜的性能具有显著影响。为进一步研究膜表面结构和亲水改性对膜纯水渗透系数及 BSA 截留性能的影响,对各凝固浴温度下的膜进行了测试,结果如图 8 所示。随着凝固浴温度从 45 °C 降低至 25 °C,纯水渗透系数从 20 152.3 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ )增加至 24 897.1 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ ),提升约 23.5%,BSA 截留率也从 96.4%略微降至 95.5%。此外,凝固浴温度在 25~15 °C 之间变化时,成膜性能趋于稳定(波动幅度 < 1.0%)。以 CA/PVDF-25 与已有文献中孔径为 30~40 nm 的膜进行对比,结果如表 2 所示,发现本研究所制备的膜在孔径相近的情况下,表现出更高的渗透性。

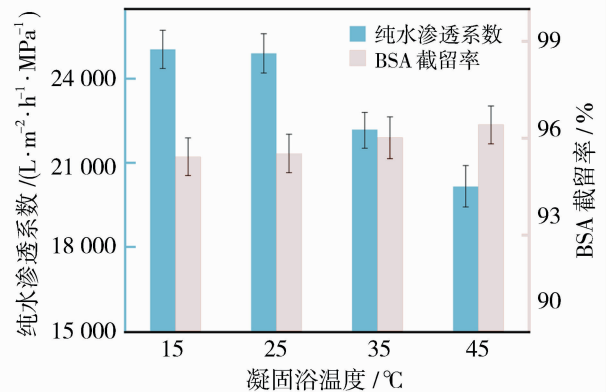


图 8 CA/PVDF-X 膜的纯水渗透系数及 BSA 截留率  
Fig. 8 The pure water permeability and BSA rejection of CA/PVDF-X membranes

表 2 CA/PVDF-25 膜的纯水渗透系数及孔径与已报道文献的对比

Table 2 The pure water permeability coefficient and mean pore size of CA/PVDF-25 membrane compared with those reported in the literature

编号	膜类型	纯水渗透系数/(L · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> · MPa <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm	数据来源
1	PVDF/0.30%GO	~ 3 461	40.5	[29]
2	PVDF/p-ATP	~ 2 710	26.9	[30]
3	M-5	~ 2 550	43.6	[31]
4	PVDF-NP	~ 1 500	37.3	[32]
5	PVDF-TiO <sub>2</sub> -AC	~ 2 600	30.6	[33]
6	CA/PVDF-25	~ 25 000	35.0	本研究

## 3 结论

本研究提出了一种基于共混改性及表面偏析策略制备高渗透性 CA/PVDF 超滤膜的方法。通过

调节铸膜液中 CA 添加量和凝固浴温度,成功实现了对 CA 偏析程度、膜孔径、膜表面性质和纯水渗透系数的调控。

在 PVDF 铸膜液中适当添加 CA,可以获得高

孔隙率、高渗透通量的超滤膜,制备的 CA/PVDF 超滤膜纯水渗透系数近  $25\ 000\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ , 相比纯 PVDF 超滤膜提升了近 33 倍。

通过改变凝固浴温度可以调节相转化行为、膜表面 CA 含量、平均孔径、平均孔密度、膜面亲疏水性。随着凝固浴温度下降,膜面氧元素含量增加、平均孔径增大、膜面孔密度增加、初始接触角降低。凝固浴温度从  $45\ ^\circ\text{C}$  降低至  $25\ ^\circ\text{C}$ , 在保持高 BSA 截留率的同时,纯水渗透系数提升约 23.5%。

### 参考文献:

- [1] Almanassra I W, Jaber L, Manawi Y, *et al.* Recent advances in 2D materials for improved performance and antifouling characteristics of ultrafiltration membranes [J]. *Chem Eng J*, 2024, 488: 151029.
- [2] 杨 权, 裴洪昌, 李贤辉. 膜技术分离尿液中尿素的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(1): 197-206.
- [3] 王新艳, 张伟政, 李海峰, 等.  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  改性 PVDF-CTFE 混合基质超滤膜的制备与性能[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(1): 99-108.
- [4] 张浩然, 祝振洲, 陈 旭, 等. 基于刺激响应机制的抗污染膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(3): 190-197.
- [5] 王茜蕙, 刘俊良, 张干伟, 等. DCMC/PEI 涂层改性 PVDF 超滤膜的分离和抗污染性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(5): 57-66.
- [6] Wang X, Xu J, Li L, *et al.* Thiourea grafted PVDF affinity membrane with narrow pore size distribution for Au (III) adsorption: Preparation, characterization, performance investigation and modeling[J]. *Chem Eng J*, 2017, 314: 700-713.
- [7] Zhao X, Xiao Z, Qiao Z, *et al.* Insights into the assembly process and properties of regenerated cellulose beads prepared in alkali/urea aqueous solutions [J]. *Carbohydr Polym*, 2024, 338: 122184.
- [8] 武家鑫, 付维贵, 刘建超, 等. 基于 Passerini 反应改性 PVDF 超滤膜及其抗蛋白质污染性能[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(3): 68-77.
- [9] Wu Z, Tian J, Wu L, *et al.* A hydrophilic coating capable of withstanding acid and alkali to modify PVDF membrane [J]. *J Water Process Eng*, 2022, 45: 102519.
- [10] Liu D, Zhu J, Qiu M, *et al.* Antifouling performance of poly ( lysine methacrylamide )-grafted PVDF microfiltration membrane for solute separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 171: 1-10.
- [11] Zhou Y, Xi D L. Porous PVDF/TPU blends asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of hydrophilic additive PVP (K30) [J]. *Desalination*, 2008, 223(1/2/3): 438-447.
- [12] Ji D, Gao Y, Wang W, *et al.* Green preparation of PVDF hollow fiber membranes with multiple pore structure via melt spinning method for oil/water separation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(5): 108337.
- [13] Liu Y, Huang J, Guo Z.  $\text{TiO}_2$  deposited dual functional hydrogel coatings with superhydrophilic and photocatalytic properties for efficient oil/water separation and dye photodegradation [J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(4): 113133.
- [14] Peng J, Su Y, Shi Q, *et al.* Protein fouling resistant membrane prepared by amphiphilic pegylated polyethersulfone[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(3): 2289-2295.
- [15] Zhao X, Su Y, Li Y, *et al.* Engineering amphiphilic membrane surfaces based on PEO and PDMS segments for improved antifouling performances [J]. *J Membr Sci*, 2014, 450: 111-123.
- [16] Holda A K, Aernouts B, Saeyns W, *et al.* Study of polymer concentration and evaporation time as phase inversion parameters for polysulfone-based SRNF membranes [J]. *J Membr Sci*, 2013, 442: 196-205.
- [17] Xu Z, Liao J, Tang H, *et al.* Preparation and antifouling property improvement of Tröger's base polymer ultrafiltration membrane [J]. *J Membr Sci*, 2018, 561: 59-68.
- [18] Han D J, Kim J F, Lee J C, *et al.* Design of an ionic PVDF-based additive for PVDF water purification membranes with anti-fouling and bactericidal activities [J]. *J Membr Sci*, 2023, 683: 121839.
- [19] 姜忠义, 陈文娟, 苏延磊. 抗污染膜表面构建的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(3): 64-68, 85.
- [20] Wei L, Song J, Cheng B, *et al.* Synthesis, characterization and antibacterial properties of novel cellulose acetate sorbate [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 243: 116416.
- [21] Antunes B d F, Santana L R, Oliveira R M, *et al.* Cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose acetate from Butia fruits ( Butia odorata ): Chemical, morphological, structural, and thermal properties [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 281: 136151.
- [22] Shah V, Wang B, Li K. Blending modification to porous polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes

- prepared via combined crystallisation and diffusion (CCD) technique [J]. *J Membr Sci*, 2021, 618: 118708.
- [23] Zhang D, Chen L, Xu M, *et al.* Visible-light responsive PVDF/carbon sphere@TiO<sub>2</sub> membrane for dye scavenging and bacteria inactivation [J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 605: 154755.
- [24] Ghanbari-Siahkali A, Mitra S, Kingshott P, *et al.* Investigation of the hydrothermal stability of cross-linked liquid silicone rubber (LSR)[J]. *Polym Degrad Stab*, 2005, 90(3): 471-480.
- [25] Wu L, Sun J. An improved process for polyvinylidene fluoride membrane preparation by using a water soluble diluent via thermally induced phase separation technique[J]. *Mater Des*, 2015, 86: 204-214.
- [26] Zhang H, Lu X, Liu Z, *et al.* Study of the dual role mechanism of water-soluble additive in low temperature thermally-induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2017, 543: 1-9.
- [27] Chen R, Mao L, Matindi C N, *et al.* Tailoring the micro-structure of PVC/SMA-g-PEG blend ultrafiltration membrane with simultaneously enhanced hydrophilicity and toughness by in situ reaction-controlled phase inversion[J]. *J Membr Sci*, 2022, 653: 120545.
- [28] Zhao S, Wang Z, Wei X, *et al.* Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane using PANiEB as both pore forming agent and hydrophilic modifier[J]. *J Membr Sci*, 2011, 385/386: 251-262.
- [29] Wang Z, Yu H, Xia J, *et al.* Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes [J]. *Desalination*, 2012, 299: 50-54.
- [30] Mao H, Zhou S, Li M, *et al.* PVDF ultrafiltration membrane with enhanced mechanical and filtration performance by hydrophilic pH-response nanofibers modification [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 314: 123613.
- [31] Wei Y, Chu H Q, Dong B Z, *et al.* Effect of TiO<sub>2</sub> nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance[J]. *Desalination*, 2011, 272(1/2/3): 90-97.
- [32] Liang S, Kang Y, Tiraferri A, *et al.* Highly hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes via postfabrication grafting of surface-tailored silica nanoparticles[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(14): 6694-6703.
- [33] Liu Q, Huang S, Zhang Y, *et al.* Comparing the antifouling effects of activated carbon and TiO<sub>2</sub> in ultrafiltration membrane development [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 515: 109-118.

## Study on the performance of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes regulated by blending modification and surface segregation process

HE Qinya, WENG Xiaodan, ZHANG Xijian

(Powerchina Huadong Engineering Corporation Limited, Hangzhou 311122, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes often exhibit limited permeation and rejection due to intrinsic hydrophobicity and dense pore architecture. This study introduced cellulose acetate (CA) into PVDF via blending modification and surface segregation using non-solvent induced phase separation (NIPS). Tuning CA content and coagulation bath temperature enabled precise control of pore structure, porosity and surface hydrophilicity. Under casting solution of 12% (mass fraction, the following was the same) PVDF, 3% CA and 85% *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), lowering coagulation bath temperature from 45 °C to 25 °C increased surface oxygen content from 14.2% to 16.0%, mean pore size from 28.1 nm to 35.0 nm, pore density from 180.1 μm<sup>-2</sup> to 252.6 μm<sup>-2</sup> and reduced initial contact angle from 85.1° to 72.0°. Correspondingly, pure water permeance increased to 24 897.1 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa), nearly 33-fold higher than that of pristine PVDF.

**Key words:** polyvinylidene fluoride; cellulose acetate; blending modification; surface segregation; pore-size regulation