

# 聚偏氟乙烯多孔膜亲水化改性的研究进展

时文亚<sup>1</sup>, 林亚凯<sup>2,3\*</sup>, 田瑞芬<sup>1</sup>, 姚宇洋<sup>1</sup>, 汪林<sup>2</sup>,  
田野<sup>2</sup>, 王晓琳<sup>1,3\*</sup>

1. 安徽师范大学 化学与材料科学学院, 安徽省清洁能源与催化基础学科研究中心, 芜湖 241002;
2. 清华大学 化学工程系, 化学工程与低碳技术全国重点实验室, 北京 100084;
3. 鄂尔多斯实验室, 鄂尔多斯 017010)

**摘要:** 聚偏氟乙烯(PVDF)多孔膜因其优异的化学稳定性和机械性能在水处理领域有着广泛应用,但其强疏水性易导致膜污染,显著降低分离效率和提高运行成本。本文基于 Web of Science 数据库对近 20 年文献进行分析,重点综述了 2020~2025 年 PVDF 膜亲水化改性的研究进展。从膜表面改性、膜本体改性及多方法联用改性三方面展开,对比了不同改性策略对水接触角、通量恢复率及抗污染性能的影响,分析了各种改性方式的效果与优缺点。最后指出,未来研究应聚焦于绿色、低成本的复合改性技术,深化机理研究以拓展 PVDF 多孔膜在复杂废水处理中的应用前景。

**关键词:** 聚偏氟乙烯多孔膜; 亲水化; 表面改性; 本体改性; 抗污染性

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0174-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.019

膜分离技术拥有耗能低、占地面积小、对环境友好、分离效果好、设备集成化程度高、可连续运作等优点,受到广泛关注。相较于传统分离技术(如沉淀、过滤、蒸发等),在废水处理中具有显著优势<sup>[1-2]</sup>。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半结晶聚合物,化学式为 $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$ ,是由偏氟乙烯(VDF)单体通过聚合形成,重复单元包含一个碳原子、两个氢原子和两个氟原子。C-F 键键长短、键能高、极性高,氟原子沿碳链螺旋分布,形成空间屏障,赋予 PVDF 高化学稳定性<sup>[3-4]</sup>。同时,该聚合物材料具有优异的机械性能以及抗辐射、耐老化、易成膜等优点,被用作制备聚合物制膜材料,广泛用于水处理和资源再

生利用方面,近年来得到广泛的研究和关注<sup>[5-8]</sup>。目前商业化的 PVDF 多孔膜的拉伸强度 $\geq 5.7$  MPa,且具有优良的耐磨性、抗冲击性能和耐化学腐蚀性。PVDF 的表面能低,导致它具有极强的疏水性,目前商业 PVDF 多孔膜的水接触角在 $124^\circ$ 左右,水处理过程易吸附溶液中的有机物,导致膜孔堵塞,渗透通量下降,降低水处理效率,且膜的清洗过程需要投入大量的人力物力,使运行成本增加<sup>[9-11]</sup>。研究人员普遍认为,提高亲水性可以提供更好的膜污染抗性,在高亲水性表面形成纯水层,可以防止疏水性污染物在膜表面的吸附和沉积,从而减少膜污染问题<sup>[12-13]</sup>。

收稿日期: 2025-07-15; 修改稿收到日期: 2025-08-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22378225); 国家重点研发计划项目(2022YFC2105103); 北京市自然科学基金面上项目(2252036)

第一作者简介: 时文亚(2002-),女,山东菏泽人,硕士研究生,主要研究方向为聚偏氟乙烯多孔膜亲水改性。\* 通讯作者,林亚凯, E-mail: yk\_lin@tsinghua.edu.cn; 王晓琳, E-mail: xl-wang@tsinghua.edu.cn

引用本文: 时文亚,林亚凯,田瑞芬,等. 聚偏氟乙烯多孔膜亲水化改性的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(6): 174-183.

Citation: Shi W Y, Lin Y K, Tian R F, et al. Research progress on hydrophilization modification of polyvinylidene fluoride microporous membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 174-183.

## 1 聚偏氟乙烯多孔膜亲水化改性的文献检索

基于 Web of Science 数据库,以 polyvinylidene fluoride、PVDF、membrane、hydrophilic modification 为关键词对 2005~2025 年间 PVDF 多孔膜亲水改性研究进行检索,如图 1 所示,该领域发文章量呈逐年增长趋势,其中 2020 年后发表的文献占比近 60%,表明 PVDF 亲水化改性已成为膜材料领域的研究热点。

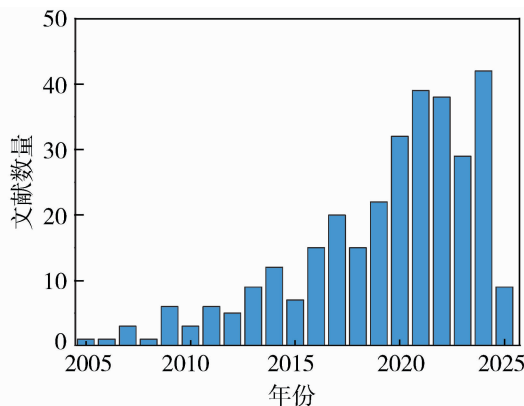


图 1 PVDF 多孔膜亲水改性文献发表随年份变化的统计

Fig. 1 Statistical chart of the publication of hydrophilic modification literature of PVDF membrane by year

进一步分析 2020~2025 年文献(图 2),将改性方法分为三大类:膜表面改性、膜本体改性及多方法联用改性。膜表面改性是通过在成品膜的表面引入亲水性的基团来达到亲水化的目的,主要方法有表面接枝和表面涂覆;膜本体改性则是对铸膜液的组成进行亲水处理,使其亲水性能得到改善,主要方法有共混改性和共聚改性<sup>[14-15]</sup>;多方法联用改性是指将两种或两种以上 PVDF 多孔膜亲水化改性技术进行组合,通过协同作用在膜表面和/或本体中同时引入亲水组分与结构,实现单一方法难以达到的改性效果的复合改性策略。当前研究趋势显示,开发兼具高效性、经济性与环境友好性的复合改性技术,深入揭示改性机制,是未来研究突破的关键。

## 2 膜表面改性

PVDF 膜的表面改性是将具有亲水性的改性材料固定在膜表面,以提高膜表面的亲水能力、生物相容性以及抗污性,主要是针对膜的表面层进行处理或修饰,改变膜表面的性质,一般不会改变聚合物材料本身的结构和性质<sup>[16-17]</sup>。

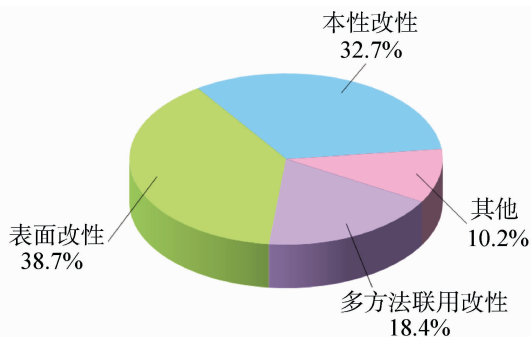


图 2 2020~2025 年 PVDF 多孔膜亲水改性文献分布占比

Fig. 2 Distribution proportion chart of hydrophilic modification literature of PVDF porous membrane from 2020 to 2025

### 2.1 表面涂覆改性

表面涂覆是直接膜表面涂覆一层或多层超薄亲水层,由于受到物理吸附(如范德华力、静电作用)的影响,亲水性分子在膜表面产生定向吸附,使膜表面的物理化学性质发生改变,从而达到膜表面亲水性增强的目的<sup>[18]</sup>。目前使用的涂覆材料有 MIL-88A/碳量子点(CQDs)、多巴胺(DA)和黄腐酸(FA)、羧甲基纤维素(CMC)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)和  $Ag^+$  等,涂覆改性前后性能对比结果详见表 1<sup>[19-23]</sup>。

采用表面涂覆进行 PVDF 多孔膜亲水改性具有操作简单、效率较高、改性效果显著等优点,但改性材料与膜之间主要是物理吸附作用,结合力弱,使用中易被冲刷或摩擦脱落;涂层过厚、不均匀等可能会使膜的孔径变小,进而影响膜的整体性能。

### 2.2 表面接枝改性

表面接枝是利用膜表面与接枝材料之间的化学键的连接,通过一定方法将亲水性的单体或无机纳米粒子接枝到成品膜表面进行修饰。该方法主要分为两步,首先是对 PVDF 进行活化,使其生成足够的活性位点,然后再将亲水性的材料接枝到膜表面<sup>[24]</sup>。根据 PVDF 活化方式的不同,分为等离子体引发、原子转移自由基聚合(ATRP)、高能辐照引发、化学引发等。

#### 2.2.1 等离子体引发

等离子体是由带电粒子、自由电子和中性粒子组成的电离气体。在等离子体引发过程中,气体被电离产生高能态的等离子体,高能粒子会轰击膜表面,使表面化学键断裂,产生大量活性自由基。这些

自由基与引入的单体发生接枝反应,在膜表面引入新的功能基团或聚合物链,达到改性目的<sup>[25-26]</sup>。

Hu 等<sup>[27]</sup>利用等离子体引发技术在 PVDF 多孔膜表面接枝谷氨酸(GA),同时实现了膜的抗污染和阻垢。亲水性的 GA 修饰在不影响膜表面形貌的情况下,使膜具有较大的水下油接触角。Akamatsu

等<sup>[28]</sup>研究了通过等离子体接枝聚合(PGP)和表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)在膜表面和孔壁上接枝聚(丙烯酸 2-甲氧基乙酯)(PMEA)以提高膜表面抗污染能力,改性膜与原始膜相比通量没有下降且对牛血清白蛋白(BSA)表现出优异的低污染性能。

表 1 PVDF 多孔膜表面涂覆改性前后性能对比

Table 1 Performance comparison of PVDF membrane before and after surface coating modification

改性材料	膜类型	原始膜接触角	改性膜接触角	改性膜纯水通量	孔隙率变化	改性前后抗污染性
MIL-88A 和 CQDs <sup>[19]</sup>	中空纤维膜	54.8°	21.4°	提升至原膜的 1.1 倍	随 MIL-88A 和 CQDs 的加入呈先增后减的趋势	牛血清白蛋白(BSA)吸附量显著减少,通量恢复率(FRR)达 89%
DA 和 FA <sup>[20]</sup>	平板膜	129.8°	40.5°	提升至原膜的 13.8 倍	—	对不同油相的油水乳液的截留率在 98.5% 以上,在 20 次分离后显示出较高的回收率(FRR > 86.6%)
CMC 和 PVP <sup>[21]</sup>	平板膜	72.6°	20°以下	提升至原膜的 1.1 倍	随着改性物质的含量的增加,孔隙率有所下降	油截留率保持在 95% 以上,改性膜在多次循环分离过程中保持高效的油截留率和稳定的水通量
PVA <sup>[22]</sup>	平板膜	113.2°	11.83°	—	改性后 PVA 层表面孔隙率大幅下降(从微孔变为致密纳米孔)	改性膜在整个实验过程中保持接近 100% 的盐截留率
EGCG 和 Ag <sup>+</sup> <sup>[23]</sup>	平板膜	143°	41°	显著增长	无明显改变	分离油包水乳液时,FRR 达到 98.1%±0.7%

2.2.2 原子转移自由基聚合(ATRP)

ATRP 是一种可控的自由基聚合方法,改性过程中,在膜表面先引入卤素原子作为引发剂,在金属催化剂的作用下,卤素原子与单体发生氧化还原反应,生成自由基,引发单体聚合,形成接枝聚合物。这种方法可以精确控制接枝聚合物的分子量、组成和结构,从而实现对膜表面性能的精细调控<sup>[29]</sup>。

Valizadeh 等<sup>[30]</sup>采用 ATRP 方法,将聚乙烯醇咪唑(PVI)聚合物作为 PVDF 多孔膜的表面改性剂进行键合,制备了一种具有抗污、抗粘接性能的亲水性高分子膜。结果表明,改性膜的总防污率、FRR 和拒油率都得到提高。Wang 等<sup>[31]</sup>通过接枝结构可控的两性离子聚(磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯)(PSBMA)来增强 PVDF 微孔膜的亲水性,该接枝过程通过电子转移活化再生原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP)结合 N-羟基邻苯二甲酰亚胺

(NHPI)催化实现。结果表明,当接枝度达到一定阈值时,改性膜表现出优异的亲水性,水接触角显著降低。此外,与原始膜相比,PSBMA 接枝改性的 PVDF 膜表现出更强的抗蛋白质污染能力,并且在油/水乳液分离方面效率更高。

2.2.3 高能辐照引发

高能辐照引发是指利用高能粒子束照射膜表面,使膜表面的 PVDF 分子骨架上产生若干个活性自由基,然后再将亲水性单体接枝到这些活性自由基上,引发表面的化学反应,如断链、交联或接枝反应<sup>[32]</sup>。具有射线穿透力强、反应均匀可控、所得改性膜纯度较高、操作简单、无需添加引发剂等优点。

Liu 等<sup>[33]</sup>以 N-乙基吡咯烷酮(NVP)为改性剂,通过低剂量  $\gamma$  射线辐照制备了 PVDF-g/co-NVP 亲水膜。在一定的 NVP 负载量下,膜的水接触角减小,纯水通量提升,孔隙率有所增加,表明  $\gamma$

射线辐照能有效地调节膜的孔结构和亲水性。Gu等<sup>[34]</sup>在室温下直接用 $\gamma$ 射线辐照交联聚乙烯醇(PVA),改性后的膜表面和孔内表面形成了一层PVA层。结果表明,交联的PVA层使PVDF多孔膜具有良好的耐化学清洗性,可抵抗酸、碱和氧化剂,大大延长了膜的使用寿命。

#### 2.2.4 化学引发

化学引发表面接枝是一种通过化学反应在材料表面引入功能性分子链或基团的技术,赋予材料特定性能。该方法的核心在于通过化学试剂与高聚物表面组分发生反应,产生活性中心,引发单体的聚合。

Ma等<sup>[35]</sup>通过在PVDF多孔膜表面构建pH响应亲水层并接枝不连续双疏氟岛结构来提升膜的抗污染与易清洗性能。实验表明,该膜在油水分离中稳定通量提高67%,化学清洗后FRR达96.3%,有效解决了膜污染问题。Wang等<sup>[36]</sup>通过化学引发接枝将氨基化氧化石墨烯(GO-NH<sub>2</sub>)共价连接到脱氢氟化PVDF(DF-PVDF)上,制备出均相DF-PVDF/GO-NH<sub>2</sub>超滤膜,显著提升了膜亲水性、通量及抗污染性能(FRR为88%)。

表面接枝可以在较短的时间内生成大量的活性位点,接枝反应迅速,效率高;通过控制能量源的强度和反应时间,可以精确控制接枝聚合物的分子量、组成和结构,从而实现对膜表面性能的精细调控;接枝改性通过化学键合将亲水性材料固定在膜表面,增强了膜的机械稳定性和耐磨性,减少了在长期使用过程中的磨损和损坏<sup>[37]</sup>;除了亲水化改性外,表面接枝还可以引入其他功能基团,赋予膜表面抗菌、抗污、阻垢等多重功能。但是接枝改性过程通常需要特定的化学试剂和设备,增加了实验成本,接枝过程相对复杂,需要严格控制实验条件,这可能会限制其在大规模工业生产中的应用。

### 3 膜本体改性

膜本体改性指通过物理、化学等手段,对膜材料本身进行改性处理,以改变其表面性质、孔结构或化学组成<sup>[38-39]</sup>。

#### 3.1 共混改性

共混改性是指在铸膜液中加入亲水物质或纳米粒子,改性与制膜同步进行,实现一步亲水的过程<sup>[40-41]</sup>。目前报道的采用共混改性实现PVDF多孔膜亲水化的改性材料有无机纳米材料、聚合物材

料、有机-无机复合材料三类。

##### 3.1.1 无机纳米材料

无机纳米材料具有比表面积大、活性高等特点,同时其往往带有含氧基团,将其引入制膜体系不仅可以有效改善膜的亲水性,同时可使制备的膜具有无机纳米材料的特性,使得改性膜的强度增加<sup>[42]</sup>。

共混改性PVDF多孔膜的无机纳米材料有Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>、MXene/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、含氮缺陷氮化碳(DCN)、二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)和氧化石墨烯(GO)复合材料等,共混改性前后性能对比结果详见表2<sup>[43-47]</sup>。

##### 3.1.2 聚合物材料

具有亲水性基团的聚合物在制膜过程中与PVDF共混,可以使PVDF的亲水性能得到一定改善。共混改性PVDF多孔膜的聚合物材料有多壁碳纳米管(MWCNTs)、COF-LZU1纳米颗粒、聚乙烯醇(PVA)、单宁酸(TA)/PVP等,改性前后性能对比结果详见表3<sup>[48-51]</sup>。

##### 3.1.3 有机-无机复合材料

Liang等<sup>[52]</sup>构建三明治状GO@UiO-66纳米颗粒并共混于PVDF中,在仅添加1.0%(质量分数)条件下,水通量显著提升,BSA截留率提升至93%,兼具81.8%的FRR和优异的化学与机械稳定性,打破通量与选择性的权衡。Du等<sup>[53]</sup>采用一步静电纺丝法制备PVDF/PVP-TiO<sub>2</sub>纳米纤维膜,PVP提升了亲水性与机械强度,TiO<sub>2</sub>增强了抗污性。所得改性膜油水分离效率达98.4%,FRR达95.68%,循环使用性能优异。Mao等<sup>[54]</sup>将聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)接枝于棒状凹土(t-ATP)后共混PVDF。改性后膜表面亲水性提升,通量提升,抗污染性能增强;通过简易清洗,可达到91%的FRR,适用于高效生物废水处理。

共混改性是将PVDF与其他材料通过物理混合制膜的过程,PVDF与改性材料之间的连接是物理相互作用以及部分化学键合,工艺简单,成本低,制膜均一稳定,具有良好的稳定性和分离效果,易于产业化<sup>[55]</sup>。但大多数纳米颗粒多滞留无效区域,改性效果不明显,易团聚堵孔、脱落污染,起到反作用<sup>[56]</sup>。此外,相容性问题可能导致气体的渗透性能下降,亲水性提升有限。

##### 3.2 共聚改性

共聚改性是指将含有亲水基的分子或分子链通过共聚反应结合,引入到PVDF分子的主链或侧链

表 2 PVDF 多孔膜采用无机纳米材料共混改性前后性能对比

Table 2 Performance comparison of PVDF membrane before and after blending modification by inorganic nanomaterials

改性材料	膜类型	添加物的最佳质量(分数)	原始膜接触角	改性膜接触角	改性膜纯水通量	孔隙率变化	改性前后抗污染性
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> <sup>[43]</sup>	平板膜	0.7%	113.6°	53.43°	提升至原膜的 1.8 倍	随 Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> 的加入呈现先增后减的趋势,在 0.3%(质量浓度)时孔隙率达到阈值	随着 Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> 含量的增加,BSA 吸附量逐渐减少,截留率逐渐提高,FRR 逐渐提高
MXene 和 Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>[44]</sup>	平板膜	—	80°	迅速降为 0°	—	膜表面变得粗糙,形成丰富的孔隙结构,孔隙率显著提升	改性膜对有机染料的光降解率得到一定提升
DCN <sup>[45]</sup>	平板膜	30 mg	—	显著降低	提升至原膜的 1.6 倍	与原始膜相比有所提升	BSA 截留率达到 90.1%,FRR 达到 90.7%
MoS <sub>2</sub> <sup>[46]</sup>	平板膜	0.75%	80.87°	56.37°	提升至原膜的 1.6 倍	与原始膜相比有所提升	经 BSA 污染后,FRR 显著提升
ZnO 和 GO 复合材料 <sup>[47]</sup>	平板膜	0.2%	72.5°	49.8°	提升至原膜的 1.5 倍	与原始膜相比有所提升	随着 GO-ZnO 含量的增加,改性膜对 BSA 的截留率增加

表 3 PVDF 多孔膜采用聚合物材料共混改性前后性能对比

Table 3 Performance comparison of PVDF membrane before and after blending modification by polymer materials

改性材料	膜类型	添加物的最佳质量(分数)	原始膜接触角	改性膜接触角	改性膜纯水通量	孔隙率变化	改性前后抗污染性
MWCNTs <sup>[48]</sup>	平板膜	0.1%	75.2°	56.9°	提升至原膜的 12 倍	MWCNTs 的加入,可显著提高膜的孔隙率	BSA 截留率超过 99%
COF-LZU1 纳米颗粒 <sup>[49]</sup>	平板膜	0.4%	79°	58.3°	提升至原膜的 2.6 倍	COF-LZU1 在膜表面的迁移导致了膜表面孔隙的增加,进一步提高了膜的孔隙率	M0.4 膜对刚果红的截留率达到了 98.4%,经 BSA 溶液过滤后的 FRR 为 91.5%
PVA <sup>[50]</sup>	平板膜	10%	81.9°	60.2°	—	孔隙率随 PVA 的加入呈先增后减的趋势,PVA 质量分数为 5%时,孔隙率达到阈值	FRR 维持在 90% 以上
TA/PVP <sup>[51]</sup>	平板膜	7% TA、1% PVP	81.59°	49.01°	提升至原膜的 4.4 倍	膜的孔隙率有所提升,最高可达到 44.9%	油截留率超过 80%

中,或 VDF 与其他亲水性单体共聚得到具有一定亲水性的共聚物,然后将该共聚物加入到 PVDF 的铸膜液中进行制膜<sup>[57-58]</sup>。

Sun 等<sup>[59]</sup>通过自由基共聚制备 CO<sub>2</sub> 响应的共聚物,并与 PVDF 共混制成膜。膜孔在 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 交

替曝气下可逆收缩/扩张,实现无化学试剂清洁,蛋白污染清除效率达 89.9%。Xiong 等<sup>[60]</sup>通过在均相体系中脱氢氟化 PVDF 并接枝 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)或乙酸乙烯酯(VAc)等乙烯基单体,合成 PVDF-g-PVP/PVAc 共聚物,改善亲水

性与抗污染性能;所制膜水通量高、BSA 吸附量低,为长效抗污 PVDF 多孔膜的制备提供简便新策略。Wu 等<sup>[61]</sup>通过 ATRP 在 PVDF 粉体上共聚季铵(QAC)与磺基甜菜碱(SBMA)刷状共聚物,经非溶剂致相分离(NIPS)法制膜。所得改性膜兼具杀菌与亲水防污双功能,动态过滤通量保持率显著提升。

共聚改性是通过化学合成将功能性单体引入 PVDF 主链,制备 PVDF 共聚物,PVDF 多孔膜与改性物质之间的连接方式是共价键连接,所以改性膜的结构可控,稳定性高,但是共聚合成过程复杂,

表 4 PVDF 多孔膜采用表面涂覆与表面接枝结合改性前后性能对比

Table 4 Performance comparison of PVDF membrane before and after surface coating and surface grafting modification

改性材料	膜类型	原始膜接触角	改性膜接触角	改性膜纯水通量	孔隙率变化	改性前后抗污染性
涂覆单宁酸包覆的碳纳米管(TA@CNTs)接枝壳聚糖季铵化磺基甜菜碱(CS-SDAEM) <sup>[62]</sup>	平板膜	114.7°	22.2°	显著增长	添加剂的加入有效增大了膜的孔隙率	对于泵油和玉米油的乳液,污染率分别降至 16.9% 和 20.8%
UiO-66-NH <sub>2</sub> 和含氟聚乙氧基丙烯酸(FPEOAA) <sup>[63]</sup>	平板膜	124.27°	71.05°	提升至原膜的 5 倍	显著提高,最高可提升约 22%	BSA 吸附量仅为 0.71 μg/cm <sup>2</sup> ,在六次重复过滤循环中,油截留率始终保持在 99% 以上
单宁酸(TA)-Ti(IV)涂层和 CaCO <sub>3</sub> <sup>[64]</sup>	平板膜	86.01°	14.94°	提升至原膜的 12.9 倍	孔径变小或有所覆盖	分离汽油/水、石油醚/水、柴油/水和豆油/水乳液时,分离效率均超过 98.8%
多巴胺(DA)涂层的碳纳米管(CNTs-COOH)和壳聚糖(CS) <sup>[65]</sup>	平板膜	95.2°	47.4°	—	孔径减小但仍保持较高水通量	改性后的膜对亚甲基蓝(MB)和甲基蓝(MeB)的去除率为 93.6% 和 92.3%

#### 4.2 共混改性与表面接枝结合

共混改性与表面接枝结合首先对填料或其中一种聚合物组分进行表面接枝处理,在其表面引入特定的活性官能团或聚合物链。然后将接枝改性后的组分与基体聚合物通过熔融或溶液共混的方式复合,利用接枝链的界面相容作用,形成稳定、均匀的微观结构。Ma 等<sup>[66]</sup>首先采用原子转移自由基聚合技术合成了由 PVDF 和季铵盐组成的抗菌嵌段共聚物,随后,通过相转化法将共聚物整合到基膜中。实验表明,改性膜对大肠杆菌和粪肠球菌的抗菌率达 83.3% 和 69.1%,在模拟市政污水过滤中抗污染性能提升 1.75 倍,为 PVDF 多孔膜的生物污染控制提供了有效策略。Feng 等<sup>[67]</sup>通过聚乙烯亚胺(PEI)共混胺化 PVDF 多孔膜,再经 NaIO<sub>4</sub> 活化 β-环糊精接枝并经 Birch 还原稳定,构建了亲水抗污

成本较高,过高分子量会影响 PVDF 的成膜性。

## 4 多方法联用改性

据报道,现阶段 PVDF 多孔膜多方法联用改性采用的主要是表面涂覆与表面接枝结合、共混改性与表面接枝结合、共混改性与表面涂覆结合三种。

### 4.1 表面涂覆与表面接枝结合

表面涂覆与表面接枝结合改性 PVDF 多孔膜的一般操作过程是先通过表面接枝法引入亲水性基团,再涂覆一层亲水性材料。表面涂覆与表面接枝结合改性前后性能对比详见表 4<sup>[62-65]</sup>。

染膜。所得膜蛋白吸附量降至 5.7 μg/cm<sup>2</sup>,FRR 达 96%,展现出优异的抗蛋白污染性能。

### 4.3 共混改性与表面涂覆结合

共混改性与表面涂覆的整体思路是“共混”为膜提供永久的亲水基体和成孔调节,“表面涂覆”构建一层超亲水、功能化的动态防护层。Baig 等<sup>[68]</sup>通过在 PVDF 铸膜液中掺杂吡咯并于 FeCl<sub>3</sub> 凝固浴中成膜,构建了 Fe/PPnp 纳米结构的亲水 PVDF 多孔膜。该膜水通量提升 121%,油水分离效率超过 99%,FRR>96%,不可逆污染率<4%,具备优异的抗污染性能,适用于油包水乳液高效分离。

多方法联用改性 PVDF 多孔膜结合了各种方法的优点,共混改性引入的亲水性纳米材料或聚合物提高了膜基体的亲水性;表面接枝接枝的亲水性基团与膜表面形成化学键,增强了亲水性物质与膜

的结合力;表面涂覆增强了膜表面的亲水性,使膜更容易被水润湿,提高水通量。多方法协同作用可以显著提高膜的抗污染性能,减少污染物在膜表面的吸附。但缺点是有些反应需要特定的化学环境和条件,操作较为复杂,需要精确控制每一步骤,操作过程和时间经济成本仍是不可忽略的考量因素。

## 5 结论与展望

本文系统地介绍了聚偏氟乙烯(PVDF)膜亲水改性的研究进展,涵盖膜表面改性、膜本体改性以及多方法联用改性多种技术手段。每种单一的改性方法均有其独特的优势与局限性,多种方法联用改性虽综合了单一方法的优点,但同时也增加了经济成本与时间成本。在实际应用中,应根据具体需求和成本效益来选择合适的改性方法。对于成本敏感的应用场景,单一改性方法可能更具优势;而对性能要求较高的应用场景,多种方法联用改性则可能更为有效。

尽管 PVDF 膜的亲水改性研究取得了显著进展,但仍存在一些挑战:如当前的改性方法大多需要特定的化学试剂和设备,增加了实验成本,未来的研究应聚焦于开发更为高效、经济且环境友好的复合改性技术,以满足日益增长的水处理需求;虽然已有研究表明亲水化改性可以有效减少膜污染,但具体的改性机制仍需进一步研究;除了亲水化改性,未来的研究还可以结合抗菌、抗污、阻垢等多功能改性,开发具有多重功能的 PVDF 膜,以满足复杂废水处理的需求。

### 参考文献:

[1] 陈大志,余亮,周俊文,等.膜分离技术在半导体废水处理领域的应用研究进展[J].膜科学与技术,2024,44(5):178-186.

[2] 唐建伟,吴克宏,林茂光,等.膜分离技术在废油再生中的研究进展[J].膜科学与技术,2010,30(1):103-107.

[3] 靳巧如,沈舒苏,张干伟,等.聚偏氟乙烯膜的抗污染研究进展[J].膜科学与技术,2022,42(3):172-179.

[4] 刘敏,贺兵,姜馨淳,等.NIPS法一步制备PVDF疏水分离膜的研究进展[J].净水技术,2020,39(7):77-83.

[5] Kang G, Cao Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes — A review [J]. J Membr Sci, 2014, 463(1):145-165.

[6] 赵传起,杨悦锁,徐晓晨,等.纳米氧化石墨烯改性PVDF微滤膜在MBR中的抗污染性能[J].化工学报,2017,68(1):375-384.

[7] 李红宾,王薇,张宇峰.聚偏氟乙烯膜亲水化改性的研究进展[J].高分子通报,2014,(7):24-29.

[8] Tang Y, Lin Y, Ma W, *et al.* A review on microporous polyvinylidene fluoride membranes fabricated via thermally induced phase separation for MF/UF application[J]. J Membr Sci, 2021, 639: 119759.

[9] 徐泽海,刘超,张国亮.聚合物基疏水渗透汽化膜及其溶剂回收应用[J].化工学报,2025,76(5):2055-2069.

[10] Dmitrieva E, Anokhina T, Novitsky E, *et al.* Polymeric membranes for oil-water separation: A review[J]. Polymers, 2022, 14(5): 980.

[11] 李希鹏.超浸润复合膜材料的制备及其在油水分离中的应用研究[D].天津:天津大学,2020.

[12] Mohamat R, Bakar S, Mohamed A, *et al.* Recent advances for wastewater treatment on polyvinylidene fluoride-based membrane: A review[J]. Int J Integr Eng, 2024, 16(5): 517-537.

[13] 杜江缘,叶贞丽,罗惠文.聚偏氟乙烯膜亲水改性研究进展[J].化学工业,2022,40(3):65-73.

[14] Aryanti N, Nafiunisa A, Kusworo T. Recent study on hydrophilization of polyvinylidene fluoride membrane for oily-wastewater treatment [J]. Chinese J Chem Eng, 2024,76 : 157-186.

[15] 郝毅,沈舒苏,张懿元,等.聚偏氟乙烯膜表面接枝改性的研究进展[J].膜科学与技术,2018,38(1):122-128,135.

[16] 张洪铭,卢炯元,陈志华,等.低温等离子体接枝改性聚乙烯 PVDF 阴离子交换膜[J].应用化工,2023,52(1):43-46.

[17] 方立峰.聚合物微孔膜表面改性及性能研究[D].杭州:浙江大学,2015.

[18] 夏宇,郭永福,李焱,等.聚偏氟乙烯膜亲水化改性研究进展[J].工业水处理,2016,36(10):1-5.

[19] Zheng H, Li M, Jiang S, *et al.* MIL-88A/carbon quantum dots nanomaterials promote the photo-fenton reaction to enhance the fouling resistance of PVDF membrane[J]. J Membr Sci, 2023,684:121855.

[20] Cao L, Liu H, Li H, *et al.* Dopamine co-coating with fulvic acid on PVDF membrane surface for hydrophilicity improvement and highly-efficient oily water purification [J]. J Water Process Eng, 2024, 64: 105722.

[21] Yang J, Lin L, Wang Q, *et al.* Engineering a superwetting membrane with spider-web structured carboxymethyl cellulose gel layer for efficient oil-water separation based on biomimetic concept[J]. Int J Biol Macromol, 2022, 222: 2603-2614.

- [22] Feng D, Chen Y, Wang Z, *et al.* Janus membrane with a dense hydrophilic surface layer for robust fouling and wetting resistance in membrane distillation: new insights into wetting resistance[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(20): 14156-14164.
- [23] Zhang N, Yang N, Zhang L, *et al.* Facile hydrophilic modification of PVDF membrane with Ag<sup>+</sup>/EGCG decorated micro/nanostructural surface for efficient oil-in-water emulsion separation[J]. *Chem Eng J*, 402 (2020): 126200.
- [24] 李田田. 基于相转化全过程聚合物微孔膜表界面功能调控[D]. 北京:中国科学院大学, 2019.
- [25] 刘浩, 聂晨晨, 谢贵明, 等. 聚合物从表面接枝改性无机粒子的进展[J]. *塑料*, 2022, 51(3): 66-72.
- [26] Asadian M, Grande S, Onyshchenko I, *et al.* A comparative study on pre-and post-production plasma treatments of PCL films and nanofibers for improved cell-material interactions[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 481: 1554-1565.
- [27] Hu Y, Ke S, Huang Y. Simultaneous fouling and scaling-resistant membrane based on glutamic acid grafting for robust membrane distillation [J]. *Desalination*, 2024, 587: 117948.
- [28] Akamatsu K, Saito T, Ohashi H, *et al.* Plasma graft polymerization and surface-initiated atom transfer radical polymerization: Characteristics of low-fouling membranes obtained by surface modification with poly (2-methoxyethyl acrylate) [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(42): 15248-15255.
- [29] 邓亚玲, 李于文成, 许煜, 等. 聚乙烯表面接枝改性及应用的研究进展[J]. *表面技术*, 2023, 52(9): 108-124.
- [30] Valizadeh K, Heydarinasab A, Hosseini S, *et al.* Fabrication of modified PVDF membrane in the presence of PVI polymer and evaluation of its performance in the filtration process[J]. *J Ind Eng Chem*, 2022, 106: 411-428.
- [31] Wang X, Wang S, Fan X, *et al.* Controllable construction of zwitterionic polymer grafting modified polyvinylidene fluoride (PVDF) microfiltration membrane [J]. *React Funct Polym*, 2024, 200: 105925.
- [32] 许辰琪. 聚偏氟乙烯分离膜材料的辐射接枝改性研究[D]. 上海:上海交通大学, 2013.
- [33] Liu W, Guo Y, Xue Z, *et al.* Fabrication of PVDF membranes via  $\gamma$ -ray irradiation and investigation into their membrane formation mechanisms and water treatment properties[J]. *Chem Eng J*, 2024, 494: 152975.
- [34] Gu Y, Zhang B, Guo Z, *et al.* Radiation-induced cross-linking: a novel avenue to permanent 3D modification of polymeric membranes [J]. *Nucl Sci Tech*, 2021, 32(7): 70.
- [35] Ma Z, Shu G, Lu X. Preparation of an antifouling and easy cleaning membrane based on amphiphobic fluorine island structure and chemical cleaning responsiveness [J]. *J Membr Sci*, 2020, 611: 118403.
- [36] Wang H, Yan B, Hussain Z, *et al.* Chemically graft aminated GO onto dehydro-fluorinated PVDF for preparation of homogenous DF-PVDF/GO-NH<sub>2</sub> ultrafiltration membrane with high permeability and antifouling performance [J]. *Surf Interfaces*, 2022, 33: 102255.
- [37] 兰佳宝, 宋宏臣, 孙秀花. 聚醚砜膜亲水改性研究进展[J]. *塑料科技*, 2022, 50(5): 118-122.
- [38] Wu Q, Tiraferri A, Li T, *et al.* Superwetable PVDF/PVDF-*g*-PEGMA ultrafiltration membranes [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(36): 23450-23459.
- [39] Koyuncu I, Gul B Y, Esmaili M S, *et al.* Modification of PVDF membranes by incorporation Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ xanthan gum to improve anti-fouling, anti-bacterial, and separation performance[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(3): 107784.
- [40] 籍彤. 壳聚糖基纳米粒子的制备及其共混改性PVDF超滤膜的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2023.
- [41] 任露露, 邓容, 李剑, 等. 共混 $\beta$ -环糊精改性PVDF膜的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(1): 38-43, 50.
- [42] 金宇涛, 林亚凯, 田野, 等. 热致相分离法制备聚偏氟乙烯膜亲水改性研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(2): 26-32, 37.
- [43] Abood T W, Shabeeb K M, Alzubaydi A B, *et al.* Effect of MAX phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> on the ultrafiltration membrane properties and performance [J]. *Membranes*, 2023, 13(5): 456.
- [44] Mu X, Chen L, Qu N, *et al.* MXene/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> modified PVDF composite membranes for efficient interfacial evaporation and photodegradation [J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(3): 112869.
- [45] Gao B, Dou M, Wang J, *et al.* Effect of carbon nitride synthesized by different modification strategies on the performance of carbon nitride/PVDF photocatalytic composite membranes [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 422: 126877.
- [46] Wang X, Xiao Q, Wu C, *et al.* Fabrication of

- nanofiltration membrane on MoS<sub>2</sub> modified PVDF substrate for excellent permeability, salt rejection, and structural stability [J]. *Chem Eng J*, 2021, 416: 129154.
- [47] Ayyaru S, Dinh T T L, Ahn Y H. Enhanced antifouling performance of PVDF ultrafiltration membrane by blending zinc oxide with support of graphene oxide nanoparticle[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125068.
- [48] Gholami S, Llacuna J L, Vatanpour V, *et al.* Impact of a new functionalization of multiwalled carbon nanotubes on antifouling and permeability of PVDF nanocomposite membranes for dye wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133699.
- [49] Pan Y, Li Z, Shen S, *et al.* Preparation of PVDF mixed matrix membrane based on hydrophilic imine type covalent organic framework (COF) for dye and salt separation [J]. *Colloid Surface A*, 2024, 686: 133431.
- [50] Lu Q, Li N. Preparation of hydrophilic polyvinylidene fluoride/polyvinyl alcohol ultrafiltration membrane via polymer/non-solvent co-induced phase separation method towards enhance anti-fouling performance[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(6): 106431.
- [51] Nawi N, Ong A, Bilad M, *et al.* Development of polyvinylidene fluoride membrane via assembly of tannic acid and polyvinylpyrrolidone for filtration of oil/water emulsion[J]. *Polymers*, 2021, 13(6): 976.
- [52] Liang Z, Wang J, Zhang Q, *et al.* Composite PVDF ultrafiltration membrane tailored by sandwich-like GO@UiO-66 nanoparticles for breaking the trade-off between permeability and selectivity [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 276: 119308.
- [53] Du C, Wang Z, Liu G, *et al.* One-step electrospinning PVDF/PVP-TiO<sub>2</sub> hydrophilic nanofiber membrane with strong oil-water separation and anti-fouling property[J]. *Colloid Surface A*, 2021, 624: 126790.
- [54] Mao H, Zhou S, Shi S, *et al.* Anti-fouling and easy-cleaning PVDF membranes blended with hydrophilic thermo-responsive nanofibers for efficient biological wastewater treatment[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 281: 119881.
- [55] 杨园园, 雷 婷, 秦青青, 等. PEO 改性 PVDF/SMA 膜结构和性能[J]. *化工进展*, 2023, 42(3): 1515-1526.
- [56] 袁健思. 改性聚偏氟乙烯分离膜的制备和性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [57] 菅珂婕, 方民锋, 张敏康, 等. 聚偏氟乙烯多孔膜物理共混法改性研究进展[J]. *塑料科技*, 2023, 51(8): 112-117.
- [58] 包艳辉, 朱宝库, 陈 炜, 等. 聚偏氟乙烯微孔膜的亲水化改性及功能化研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2003, 16(2): 269-274.
- [59] Sun Y, Liu Y, Zhang X, *et al.* A CO<sub>2</sub>-stimulus responsive PVDF/PVDF-*g*-PDEAEMA blend membrane capable of cleaning protein foulants by alternate aeration of N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 279: 119680.
- [60] Xiong X, Wang C, Wang R, *et al.* Modification of polyvinylidene fluoride through homogeneous reaction for preparation of hydrophilic membrane [J]. *Iran Polym J*, 2024(7): 33.
- [61] Wu X, Bai Y, Han J. Molecular design of antifouling ultrafiltration membranes via copolymerization of bactericidal and hydrophilic polymers [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 353: 128335.
- [62] 吴中杰, 刘则艳, 谢连科, 等. 聚偏氟乙烯膜亲水改性及其乳液分离与重金属吸附应用[J]. *化工学报*, 2021, 72(S1): 421-429.
- [63] Shen S, Shen Y, Wu Y, *et al.* Surface modification of PVDF membrane via deposition-grafting of UiO-66-NH<sub>2</sub> and their application in oily water separations[J]. *Chem Eng Sci*, 2022, 260: 117934.
- [64] Xie H, Chen B, Lin H, *et al.* Efficient oil-water emulsion treatment via novel composite membranes fabricated by CaCO<sub>3</sub>-based biomineralization and TA-Ti(IV) coating strategy[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 857: 159183.
- [65] Zhao J, Liu H, Xue P, *et al.* Construction of a multi-layer protection of CS polymer brush grafted DA@CNTs coating on PVDF membrane for effective removal of dye effluent[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 460: 132435.
- [66] Ma A, Bai Y, Han J, *et al.* Tailored PVDF ultrafiltration membranes with quaternary ammonium salt for enhancing antibacterial efficacy [J]. *Desalination*, 2025, 604: 118716.
- [67] Feng G, Wang Z, Xu M, *et al.* Cyclodextrin-modified PVDF membranes with improved anti-fouling performance[J]. *Chemosphere*, 2024, 363: 142808.
- [68] Baig N, Alowaid A, Abdulazeez I, *et al.* Designing of nanotextured inorganic-organic hybrid PVDF membrane for efficient separation of the oil-in-water emulsions[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136531.

## Research progress on hydrophilization modification of polyvinylidene fluoride microporous membranes

SHI Wenya<sup>1</sup>, LIN Yakai<sup>2,3</sup>, TIAN Rui fen<sup>1</sup>, YAO Yuyang<sup>1</sup>,  
WANG Lin<sup>2</sup>, TIAN Ye<sup>2</sup>, WANG Xiaolin<sup>1,3</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Anhui Basic Discipline Research Center for Clean Energy and Catalysis, Wuhu 241002, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. ORDOS Laboratory, Ordos 017010, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) microporous membranes are widely used in water treatment due to their excellent chemical stability and mechanical properties. However, their strong hydrophobicity can lead to porous membrane fouling, significantly reducing separation efficiency and increasing operating costs. Based on the Web of Science database, this paper analyzes the literature of the past 20 years and focuses on reviewing the research progress of hydrophilization modification of PVDF porous membranes from 2020 to 2025. The review covers three aspects: surface modification, bulk modification and combined methods. It compares the effects of different modification strategies on water contact angle, flux recovery rate and anti-fouling performance, and analyzes the advantages and disadvantages of various modification methods. Finally, it is pointed out that future research should focus on green and low-cost composite modification technologies and deepen the mechanism research to expand the application potential of PVDF porous membranes in the treatment of complex wastewater.

**Key words:** polyvinylidene fluoride microporous membrane; hydrophilization; surface modification; bulk modification; anti-fouling performance

(上接第 173 页)

## Progress in modification of side chain type anion exchange membrane

YUAN Kunkun, LIAO Dexiang, YUAN Fangzhen, FENG Jingsong,  
YANG Fan, HAN Mengting, CHEN Qiang

(College of Marine Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** Side-chain type anion exchange membranes (AEMs) have been widely applied in fields such as water electrolysis, seawater desalination, and ion separation due to their controllable hydrophilic-hydrophobic microphase separation structure and stability. This article focuses on side-chain type AEMs and reviews the latest progress of AEMs with aliphatic hydrocarbons, contains ether bonds, and aromatic hydrocarbons side chains in recent years. It particularly analyzes the influence mechanisms of side chain structures such as quaternary ammonium salts, imidazolium salts, and spiroammonium salts on membrane performance. By regulating the alkyl chain length, introducing ether bonds, and cross-linked structure, the hydrophilic-hydrophobic microphase separation, ion transport channels, and chemical stability of the membranes can be optimized. Side-chain engineering can effectively and synergistically optimize the ion exchange capacity (IEC), conductivity, and long-term stability of AEMs. Among them, the imidazolium salt structure shows outstanding stability in highly corrosive environments and has strong application prospects in industries such as seawater hydrogen production and chlor-alkali. This review aims to provide ideas and guidance for the design of side-chain type anion exchange membranes with long-term stability and high separation performance.

**Key words:** side-chain AEMs; aliphatic hydrocarbons; ether-containing; imidazolium type; microphase separation