

PVDF超疏水微孔膜调控研究

张仁伟, 刘四华, 汤超, 库景国, 武春瑞*, 吕晓龙*

(省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 天津工业大学, 天津 300387)

摘要: 提高疏水膜表面的疏水性是降低其应用过程中润湿风险的有效方法。为了便捷有效地调控膜结构从而提高膜的疏水性, 采用非溶剂致相分离法, 以水作为非溶剂添加剂, 希望通过调节初生膜的预蒸发时间这一最便捷的手段, 调控膜的结构及疏水性。结果表明, 随着预蒸发时间的延长, 铸膜液黏度增加, 有利于膜表面凝胶化的形成, 从而在膜表面构建出均一超疏水结构。当预蒸发时间达到 120 s 时, 膜表面的水接触角达到 151.2°, 膜的气体渗透通量为 40.9 mL/(m²·s·Pa), 透水压力达到 65.3 kPa。

关键词: 聚偏氟乙烯; 疏水膜; 非溶剂致相分离; 预蒸发时间; 非溶剂添加剂

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2020)03-0007-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2020.03.002

疏水膜在油水分离^[1]、膜蒸馏^[2]、表面自清洁^[3]等方面具有广阔的应用前景。然而, 膜在上述应用中的润湿问题成为制约疏水膜大规模应用的关键。为了降低膜在应用过程中的润湿风险, 提高膜表面的疏水性是非常必要的^[4]。聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半结晶聚合物, 具有较低的表面能, 且在常温下易溶于有机溶剂, 因此也常被用来制备疏水膜^[5]。

现已报道多种关于 PVDF 疏水膜的制备方法。Xu 等^[6]通过静电纺丝制备出 PVDF/ZnO 膜, 之后通过活化 ZnO 在电纺膜表面生长出 ZIF-8 晶体, 构造出功能化微米/纳米级分层结构的超疏水表面, 接触角达到了 158°, 应用于油水分离实验中。Munirasa 等^[7]将 PVDF 平板膜浸没入甲醇凝固浴中, 膜结构显示出明显的海绵状结构, 接触角达到 164°, 应用于直接接触膜蒸馏中。Hou 等^[8]将疏水性的 CaCO₃ 加入到 PVDF 铸膜液中, 发现疏水纳米颗粒的加入可以缩小孔径分布, 提高膜孔隙率, 在一定程度

上提高膜表面粗糙度和接触角。

在以上研究中, 表面改性方法制备工艺复杂; 使用醇作为凝固浴, 会使得制备膜的成本上升, 不适合大规模工业化生产; 使用纳米粒子作为添加剂加入到铸膜液中, 制备成膜后流出到凝固浴中, 排放到环境中会对环境造成不利的影响, 因此,亟待便捷有效的膜结构调控方法, 来获得高疏水性的 PVDF 疏水膜。本文通过非溶剂致相分离法, 以水作为非溶剂添加剂, 通过改变膜在空气中的预蒸发时间调控 PVDF 疏水膜结构, 并通过膜结构、疏水性、气体渗透通量和透水压力等表征, 探究预蒸发时间对 PVDF 膜结构及性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料与设备

PVDF, Solef 6010, 法国 Solvay 公司; N,N-二甲基乙酰胺, 纯度>99.0%, 日本三菱化工; 无水乙

收稿日期: 2020-02-13; 修改稿收到日期: 2020-03-08

基金项目: 国家自然科学面上基金项目(51578376)

第一作者简介: 张仁伟(1995-), 男, 安徽马鞍山人, 硕士, 从事 PVDF 疏水膜制备。* 通讯作者, E-mail: wuchunrui@tjpu.edu.cn; 13920286131@163.com

引用本文: 张仁伟, 刘四华, 汤超, 等. PVDF 超疏水微孔膜调控研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 7-13.

Citation: Zhang R W, Liu S H, Tang C, et al. Study on the control of PVDF superhydrophobic microporous membrane [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2020, 40(3): 7-13.

醇,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;丙二醇(PG),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;去离子水,电导率小于 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$,实验室自制;无纺布,TA 3631,上海天略纺织新材料有限公司。

1.2 铸膜液的配制

将一定量的 DMAc、PG 和 H_2O 加入到三口烧瓶中,混合均匀后,将 PVDF 缓慢加入到三口烧瓶中,在 90°C 下搅拌 4 h,充分搅拌溶解成均匀溶液后,静置脱泡 2 h。表 1 为制备 PVDF 膜铸膜液组成。

表 1 PVDF 铸膜液组成

Table 1 The composition of dope solution

膜编号	PVDF/%	DMAc/%	PG/%	水/%
M-1	16.75	61.75	21.50	2.47

注:均为质量分数。

1.3 铸膜液黏度测定

用数显旋转式黏度计(NDJ-8S,上海菁海仪器有限公司)测量铸膜液的黏度。将铸膜液倒入小烧杯中,在 $(24.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的环境条件下,在 1 200 s 的预蒸发时间下连续测量铸膜液的黏度。同时,将铸膜液倒入小烧杯中,测试铸膜液在不同温度下的黏度^[9]。

1.4 PVDF 膜的制备

当铸膜液脱泡完成后,用刮刀在无纺布上制备成膜,放置在空气湿度为 60%~80% 的环境中,设置预蒸发时间为 5、30、60 和 120 s。之后将膜浸入 25 °C 的凝固浴水中,凝固成膜后,将膜转移到自来水中浸泡 48 h 后,脱除残余的溶剂和添加剂后取出晾干。表 2 为不同条件制备的 PVDF 膜命名。

表 2 PVDF 膜命名

Table 2 Name of PVDF membrane

膜编号	水质量分数/%	预蒸发时间/s
M-1-5	2.47	5
M-1-30	2.47	30
M-1-60	2.47	60
M-1-120	2.47	120

1.5 PVDF 膜表征方法

1.5.1 PVDF 膜形貌观察

使用场发射扫描电子显微镜(FESEM G500,德国蔡司公司)观察样品的表面及断面形貌。通过导电胶将 PVDF 疏水膜的表面及断面粘贴在铝制的样品台上。其中 PVDF 疏水膜的断面是使用液氮淬断后粘贴在样品台侧面的。对样品台上的样品进行喷

金处理后,进行扫描电子显微镜表征。在样品上随意选取不同的观测点进行表征,通过调整放大倍数来获得合适的膜形貌照片^[10]。

1.5.2 PVDF 膜结晶分析

使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50,美国赛默飞世尔科技公司)对 PVDF 平板膜进行测试。通过吸收峰的位置来分析膜中 PVDF 晶体的种类^[11]。根据 α 相 PVDF 晶体(762 cm^{-1})和 γ 相 PVDF 晶体(835 cm^{-1})吸收峰的吸收强度,通过式(1)计算晶体中 γ 相的分数。

$$F(\gamma) = \frac{A_{835}}{\left(\frac{K_\gamma^{835}}{K_\alpha^{762}} \cdot A_{762} \right) + A_{835}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $K_\alpha^{762} = 0.365$, $K_\gamma^{835} = 0.150$ 。

1.5.3 PVDF 膜纯水接触角测试

使用双面胶将剪成长条的膜平整的粘贴在载玻片上,使用全自动接触角测量仪(DSA 30S,德国 KRUSS 公司)每次滴 $5 \mu\text{L}$ 的去离子水在膜片上,5 s 后,通过接触角测量软件读出接触角的大小。每张膜片上取 5 个位置进行测试,所得的数据取平均值。

1.5.4 膜孔径及孔隙率测试

(1) 膜孔径测试

使用毛细流孔径仪(Porolux 1000,比利时普罗美特公司)测试膜的孔径。将膜裁剪成 $\varphi = 13 \text{ mm}$ 的膜片,用浸润液润湿后,放在模具中选定测试压力进行测试。使用实验室自制的装置测试多孔膜的乙醇始泡点压力计算膜的最大孔径^[12]。室温下,将干燥的膜片浸没于无水乙醇中,充分润湿后,放在模具中缓慢打开减压阀,缓慢通入氮气,当第一串气泡形成后,压力表的读数值即膜的乙醇的始泡点压力,通过式(2)计算膜的最大孔半径:

$$r_{\max} = \frac{0.063}{2\rho} \quad (2)$$

式中: r_{\max} 为膜最大孔半径, μm ; 乙醇表面张力为 22.3 mN/m ; ρ 为乙醇始泡点压力, MPa 。

(2) 膜孔隙率测试

裁剪出 4 张 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的膜片,先浸没于无水乙醇中 10 min 后,用镊子轻轻取出放入去离子水中搅拌 30 min,目的是为了置换出膜片中的乙醇。之后用镊子取出,使用滤纸吸干膜表面的水滴,放入分析天平中称重,记下湿膜的质量为 w_w ,之后放入真空干燥箱中在 60°C 下真空干燥 4 h 后取出,使用分

析天平称重,记为干膜的质量为 w_d .通过式(3)计算膜的孔隙率.

$$\epsilon = \frac{\frac{w_w - w_d}{\rho_w} \times 100\%}{\frac{w_w - w_d}{\rho_w} + \frac{w_d}{\rho_p}} \quad (3)$$

式中: ρ_w 为 1.0 g/cm^3 , ρ_p 为 1.78 g/cm^3 .

1.5.5 PVDF膜透气性能测试

使用实验室自制的装置对膜的透气性能进行测试,从而得到膜的气体渗透通量^[12].裁剪出合适大小的膜片放入装置中,测试中通过气动定值器来调节测试压力,使用毫米汞柱来精确测试压力的大小.选用不同的压力值,使用秒表测定气体走过特定体积所需要的时间.计算膜的有效面积,通过式(4)来计算膜的气体渗透通量:

$$q = \frac{V}{(S \cdot t \cdot p)} \quad (4)$$

式中: q 为膜的气体渗透通量, $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; V 为气体走过的特定体积, mL ; S 为膜片的有效测试面积, m^2 ; t 为测得的时间, s ; p 为测试时的压力, Pa .

1.5.6 PVDF膜透水压力测试

透水压力(LEP)是允许水进入干膜孔的最小压力.使用实验室自制实验装置来测试制备膜的 LEP .膜样品固定在由两个不锈钢部件组成的模块中.在膜的疏水侧加入适量的去离子水后压力逐步增加,并在每增加 5 kPa 后稳定 10 min .获得第一滴水时的压力值被认为是 LEP .对于每种类型的膜,在相同条件下制备的3个样品用于 LEP 实验,并取

平均值.通过式(5)来计算膜的理论 LEP :

$$LEP = \frac{-2B\gamma\cos\theta}{r_{\max}} \quad (5)$$

式中: LEP 为透水压力, kPa ; B 为几何孔系数,对于圆形孔值为 1 ; γ 为测试液体的表面张力, dyn/cm ; θ 为测试液体与膜表面的接触角, $^\circ$; r_{\max} 为膜的最大孔半径, μm ^[13].

2 结果与讨论

2.1 预蒸发时间对铸膜液黏度的影响

图1为PVDF铸膜液黏度与预蒸发时间和温度的关系图.从图1(a)可以看出,PVDF铸膜液黏度随着预蒸发时间的延长而逐渐增加.对于添加剂质量分数为 2.47% 的铸膜液,可以发现,在 1000 s 之前的预蒸发时间内,铸膜液黏度呈现线性增加,当预蒸发时间延长到 1000 s 时,出现了一个拐点,拐点之后铸膜液黏度快速增加.

从图1(b)可以看出,铸膜液黏度随着温度的增加而降低.如在 65°C 时,铸膜液黏度为 $729.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$;当铸膜液温度升高至 90°C 时,铸膜液黏度降低至 $501.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

铸膜液的初始温度为 90°C ,在 $(24.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下逐渐降低.铸膜液温度的降低导致聚合物链在溶液中的迁移受到限制,因此黏度随着冷却时间的增加而逐渐增加^[10].铸膜液黏度增加将会降低溶剂与非溶剂之间的交换速率,从而延迟分相,有利于PVDF分子链的结晶,从而影响膜结构和性能.

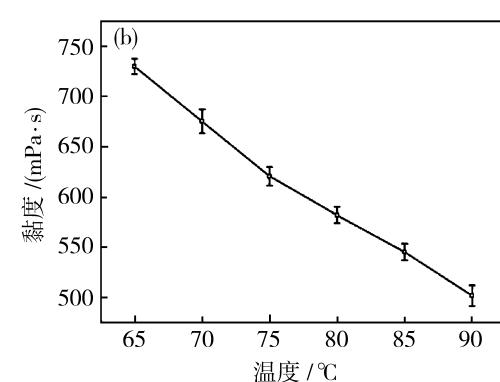
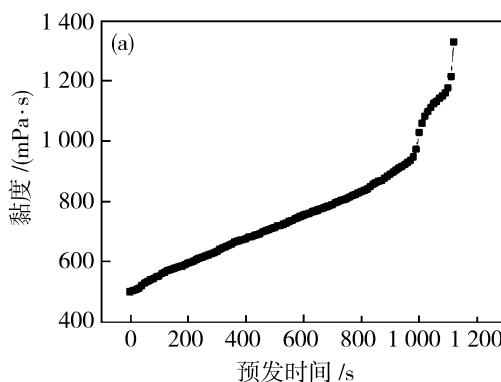


图1 铸膜液黏度随着预蒸发时间(a)和温度(b)变化关系图

Fig. 1 Relationship between viscosity of dope solution and pre-evaporation time (a) & temperature (b)

2.2 预蒸发时间对膜结构的影响

从图2可以看出,在 5 s 的预蒸发时间下,所获得的膜的表面是光滑多孔的结构,在 30 s 的预蒸发

时间内,发现所获得的膜表面出现大的结节结构,但是当预蒸发时间延长到 60 s 时,在膜表面开始形成了开放的网络结构,这是由于随着预蒸发时间的延

长,铸膜液黏度增加,从而促进液膜表面凝胶化形成,最终形成开放的网络状结构。

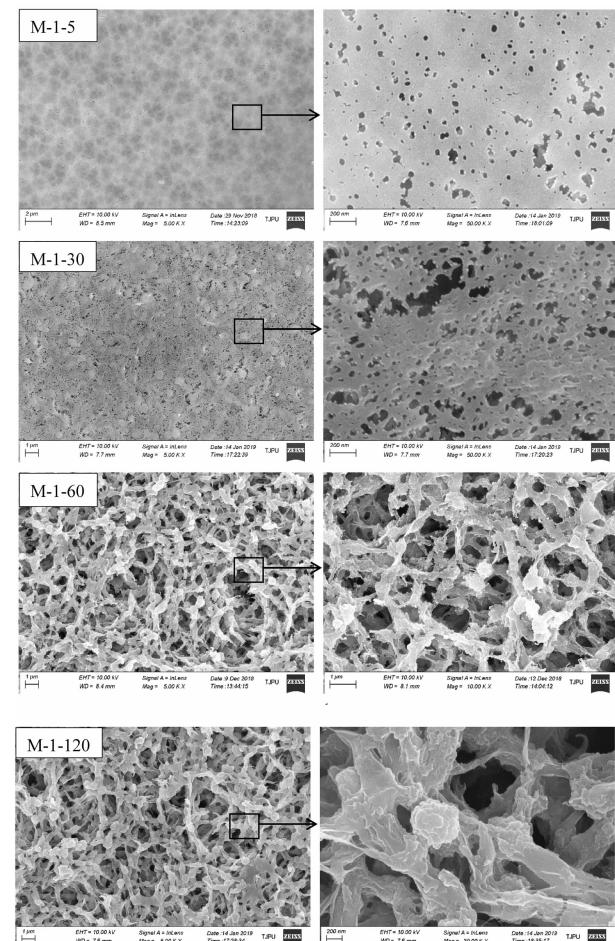


图 2 PVDF 平板膜上表面 SEM 图

Fig. 2 The top surface SEM images of PVDF flat membranes

PVDF 平板膜的断面 SEM 如图 3 所示。当预蒸发表时间为 5 s 时,膜结构中存在指状大孔。当延长预蒸发表时间达到 30 s 后,指状大孔结构消失,膜整个断面均为海绵状结构。这是由于随着预蒸发表时间的延长,铸膜液黏度增加,阻碍了相转化过程中溶剂与非溶剂的交换速率,从而使得膜断面从指状大孔转变为海绵状孔。预蒸发表时间为 5 s 时,所制备的膜中为指状孔和海绵状孔结构。这是由于对于上层而言,铸膜液浸入凝固浴中,靠近膜上表面的溶剂瞬间溶解并扩散到凝固浴中,主要遵循 NIPS 机制,溶剂和水的快速交换有助于形成指状孔。对于底层,TIPS 机理对富含聚合物相的 S-L 分相和结晶起重要作用,并最终导致网络结构的形成。这是因为液体中的传热速度(在 TIPS 中占主导地位)通常要快得多,

比传质速度(在 NIPS 中占主导地位)大两个数量级^[14]。因此得到不对称结构。

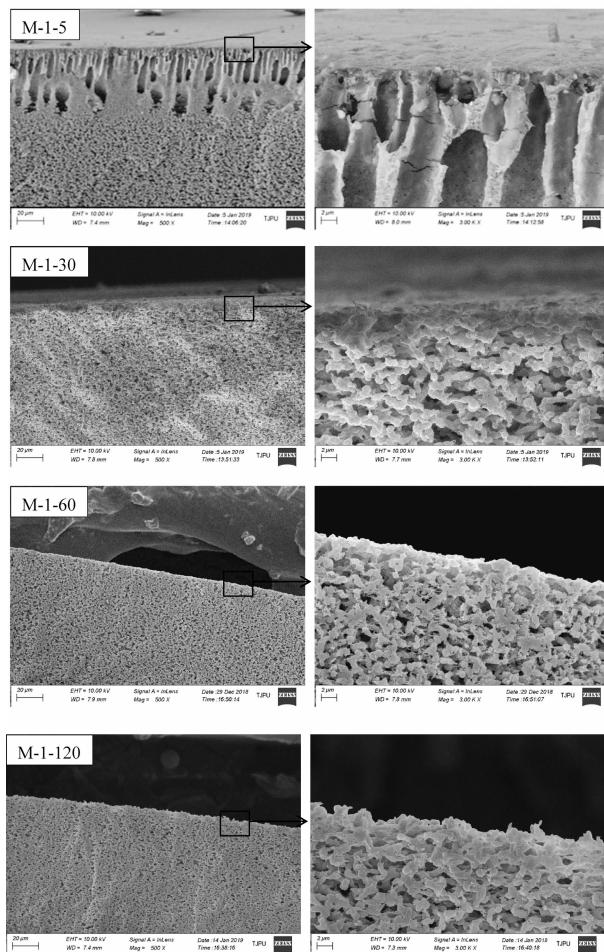


图 3 PVDF 平板膜断面 SEM 图

Fig. 3 The cross section SEM images of PVDF flat membranes

图 4 为 FTIR 对膜中晶型的分析。在 FTIR 中,761、796、854、974 cm⁻¹ 为 PVDF 的 α 晶型的特征吸收峰,而 835 和 1 233 cm⁻¹ 为 PVDF 的 γ 晶型的特征吸收峰^[11,15]。从红外光谱中可以看出,在 5、30、60 和 120 s 的预蒸发表时间下,膜中均含有 α 晶型和 γ 晶型。但是可以发现,对于 761 cm⁻¹ 处的 α 晶型吸收峰来说,随着预蒸发表时间从 5 s 增加到 120 s,761 cm⁻¹ 处的特征吸收峰在减小,而对于 1 233 cm⁻¹ 处的 γ 晶型特征吸收峰来说,随着预蒸发表时间从 5 s 增加到 120 s,1 233 cm⁻¹ 处的吸收峰在逐渐增强。从表 3 中可以看出,随着预蒸发表时间的延长,膜中 γ 晶型的含量在不断的增加,从预蒸发表时间 5 s 时的 77.58% 增加到预蒸发表时间为 120 s 时的 89.41%。这是由于,延长预蒸发表时间,铸膜液的黏度

也随之增加,促进了延迟分相,诱导PVDF结晶形成球形结构,从而增加了膜中 γ 晶型的含量。

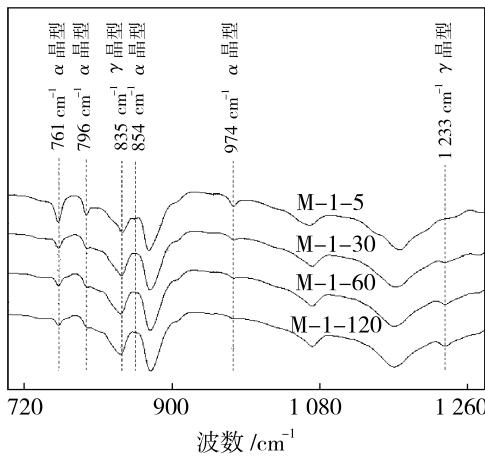


图4 PVDF膜FTIR分析

Fig. 4 FTIR spectra of PVDF membrane

表3 PVDF膜中 γ 晶型的含量

Table 3 γ -phase content of PVDF membrane

膜编号	γ -晶型含量/%
M-1-5	77.6±0.12
M-1-30	87.9±0.09
M-1-60	88.4±0.05
M-1-120	89.4±0.08

2.3 预蒸发时间对膜疏水性的影响

图5为PVDF膜上表面水接触角与预蒸发时间的关系图。从图5可以看出,随着预蒸发时间的延长,膜上表面水接触角也随之增加。当预蒸发时间从5 s增加到120 s时,膜上表面水接触角从69.8°增加到151.2°。但是,从图5中发现,当预蒸发时间从5 s增加到30 s时,PVDF膜上表面的水接触角变化不大。通过对比SEM图可以看出,当预蒸发时间从5 s延长到30 s时,膜上表面出现了大的结节结构,从而有限地提高了膜表面的粗糙程度,从而当预蒸发时间从5 s延长到30 s时,膜水接触角有了小幅度的提高。当预蒸发时间从30 s增加到60 s,进而增加到120 s时,发现膜上表面接触角有了很大幅度的提高。通过对比图2的膜上表面SEM图可以看出,当预蒸发时间从30 s延长到60 s进而增加到120 s时,膜表面从比较光滑的多孔结构,转变为粗糙的开放的网络状结构,从而提高了膜表面的水接触角。同时,当预蒸发时间从60 s增加到120 s,膜表面的开放的网络状结构形成更加完善,从而在120 s的预蒸发时间下,构建出超疏水表面。

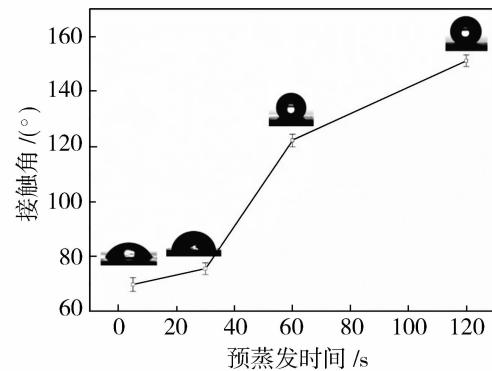


图5 预蒸发时间对PVDF膜上表面水接触角的影响

Fig. 5 Effect of pre-evaporation time on water contact angle of PVDF membrane

2.4 预蒸发时间对膜孔的影响

图6为PVDF膜孔径与预蒸发时间的关系图。从图6可以看出,随着预蒸发时间的延长,膜孔径呈现增加的趋势。当预蒸发时间为5 s时,所制备的膜平均孔径为174.8 nm,而当预蒸发时间延长到120 s时,所制备的膜的平均孔径增加到854.0 nm。

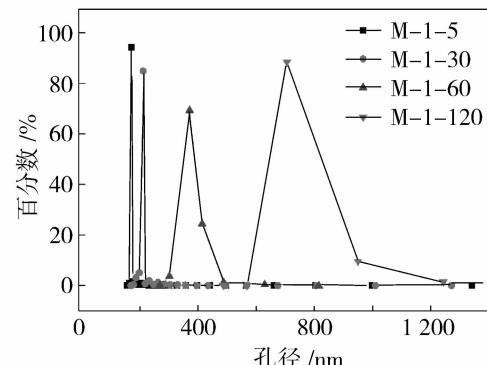


图6 预蒸发时间对PVDF膜孔径的影响

Fig. 6 Effect of pre-evaporation time on pore size of PVDF membrane

图7为PVDF膜孔隙率与预蒸发时间的关系图。从图7可以看出,随着预蒸发时间的延长,膜孔隙率呈现下降的趋势。当预蒸发时间为5 s时,所制备的PVDF膜的孔隙率为72.8%,当预蒸发时间延长到120 s时,所制备的PVDF膜的孔隙率下降到67.3%。

2.5 预蒸发时间对气体渗透通量的影响

图8为PVDF膜气体渗透通量与预蒸发时间的关系图。从图8中可以得出,随着预蒸发时间的增加,膜的气体渗透通量呈现增加的趋势。当预蒸发时间为5 s时,膜的气体渗透通量为7.0 mL/(m²·s·Pa),而当预蒸发时间延长到120 s时,膜的气体渗

透通量为 $40.9 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。膜的气体渗透通量与孔径和孔隙率的变化趋势是相关的。随着预蒸发时间的延长，膜的孔径得到了较大幅度的增加，因此，膜的气体渗透通量也随之增加。

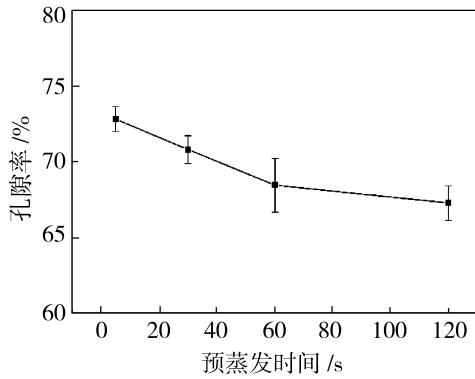


图 7 预蒸发时间对 PVDF 膜孔隙率的影响

Fig. 7 Effect of pre-evaporation time on porosity of PVDF membrane

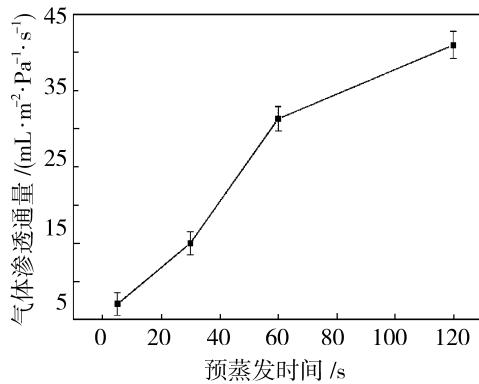


图 8 预蒸发时间对 PVDF 膜的气体渗透通量的影响

Fig. 8 Effect of pre-evaporation time on gas permeation flux of PVDF membrane

2.6 预蒸发时间对膜 LEP 的影响

图 9 为 PVDF 膜 LEP 与预蒸发时间的关系图。从图 9 中可以得出，随着预蒸发时间的增加，膜的 LEP 呈现先减小后增加的趋势。在预蒸发时间为 5 s 时，膜的 LEP 为 22.7 kPa，当预蒸发时间延长到 120 s 时，膜的 LEP 增加到 65.3 kPa。LEP 的变化与孔径和水接触角的变化相关。当预蒸发时间从 5 s 增加到 30 s 时，膜的 LEP 随之降低。这是由于预蒸发时间从 5 s 增加到 30 s 时，膜表面接触角变化幅度不大，然而 PVDF 膜的孔径有了较大幅度的增加，因此膜的 LEP 降低。但是，当预蒸发时间从 30 s 增加到 120 s 时，虽然膜的孔径也随之增加，然而膜的水接触角有了大幅度的提高，从预蒸发时间 30 s 时水接触角 75.6° 增加到预蒸发时间 120 s 时的 151.6° ，因此膜的 LEP 也随之增加。通过式(5)计算了膜的理论 LEP 并与实测 LEP 进行对比，结果展示在表 4 中。

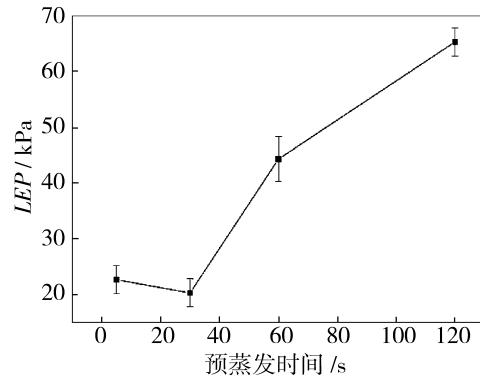


图 9 预蒸发时间对 PVDF 膜 LEP 的影响

Fig. 9 Effect of pre-evaporation time on the liquid entry pressure of PVDF membrane

表 4 PVDF 膜理论 LEP 与实测 LEP 对比 ($B=1$)

Table 4 Comparison between theoretical and testing liquid entry pressure of PVDF membrane ($B=1$)

膜编号	接触角/(°)	最大孔径/ μm	理论 LEP/kPa	实测 LEP/kPa
M-1-5	69.8	1.051	— ^a	22.7 ± 6.5
M-1-30	75.6	1.259	— ^a	20.3 ± 2.5
M-1-60	122.2	1.494	51.3	44.3 ± 4.0
M-1-120	151.6	1.952	64.9	65.3 ± 2.5

a. 由于 M-1-5 和 M-1-30 的水接触角低于 90° ，因此式(5)不适用。

从表 4 可以看出，对于预蒸发时间为 60 s 和 120 s 的膜而言，膜的水接触角与膜的孔径同时增加，但是通过理论计算可以发现其理论 LEP 也是增加的，并与实测 LEP 相近。因此，可以得出，预蒸发时间从 60 s 增加到 120 s，膜孔径和疏水性同时

增加，疏水性提升对 LEP 的影响更显著，最终导致膜的 LEP 增加。

3 结论

通过非溶剂致相分离法，使用水作为非溶剂添

添加剂, 调控相分离进程, 从而便捷有效地在膜表面构建出开放的网络状结构, 获得了超疏水表面。当预蒸发时间从 5 s 增加到 120 s 时, 膜表面的水接触角从 69.8° 增加到 151.2°, 膜的气体渗透通量从 7.0 mL/(m²·s·Pa) 增加到 40.9 mL/(m²·s·Pa), 透水压力从 22.7 kPa 增加到 65.3 kPa, 可显著降低膜在相关领域应用的润湿风险。

参考文献:

- [1] Wang N, Zhai Y, Yang Y, et al. Electrostatic assembly of superwetting porous nanofibrous membrane toward oil-in-water microemulsion separation[J]. Chem Eng J, 2018, 354: 463—472.
- [2] Agbaje T A, Al-gharabli S, Mavukkandy M O, et al. PVDF/magnetite blend membranes for enhanced flux and salt rejection in membrane distillation[J]. Desalination, 2018, 436: 69—80.
- [3] Liu K, Huang Z, Hemmatifar A, et al. Self-cleaning porous surfaces for dry condensation[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(31): 26759—26764.
- [4] Khayet M, Mengual J I, Matsuura T. Porous hydrophobic/hydrophilic composite membranes: Application in desalination using direct contact membrane distillation [J]. J Membr Sci, 2005, 252(1): 101—113.
- [5] Kang G D, Cao Y M. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes — A review[J]. J Membr Sci, 2014, 463: 145—165.
- [6] Xu S, Ren L F, Zhou Q, et al. Facile ZIF-8 functionalized hierarchical micronanofiber membrane for high-efficiency separation of water-in-oil emulsions[J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(27): 46462—46470.
- [7] Munirasu S, Banat F, Durrani A A, et al. Intrinsically superhydrophobic PVDF membrane by phase inversion for membrane distillation[J]. Desalination, 2017, 417: 77—86.
- [8] Hou D, Wang J, Sun X, et al. Preparation and properties of PVDF composite hollow fiber membranes for desalination through direct contact membrane distillation [J]. J Membr Sci, 2012, 405: 185—200.
- [9] Baghbanzadeh M, Rana D, Matsuura T, et al. Effects of hydrophilic CuO nanoparticles on properties and performance of PVDF VMD membranes[J]. Desalination, 2015, 369: 75—84.
- [10] Baghbanzadeh M, Rana D, Lan C Q, et al. Effects of hydrophilic silica nanoparticles and backing material in improving the structure and performance of VMD PVDF membranes[J]. Sep Purif Technol, 2016, 157: 60—71.
- [11] Chang H H, Chang L K, Yang C D, et al. Effect of polar rotation on the formation of porous poly(vinylidene fluoride) membranes by immersion precipitation in an alcohol bath[J]. J Membr Sci, 2016, 513: 186—196.
- [12] 吕晓龙. 中空纤维多孔膜性能评价方法探讨[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(2): 1—6.
- [13] Schneider K, H Lz W, Wollbeck R, et al. Membranes and modules for transmembrane distillation [J]. J Membr Sci, 1988, 39(1): 25—42.
- [14] Jung J T, Wang H H, Kim J F, et al. Tailoring non-solvent-thermally induced phase separation (N-TIPS) effect using triple spinneret to fabricate high performance PVDF hollow fiber membranes[J]. J Membr Sci, 2018, 559: 17—26.
- [15] Gregorio R. Determination of the alpha, beta, and gamma crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 100(4): 3272—3279.

Study on the control of PVDF superhydrophobic microporous membrane

ZHANG Renwei, LIU Sihua, TANG Chao, SHE Jingguo,
WU Chunrui, LYU Xiaolong

(State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Improving the hydrophobicity of hydrophobic membrane surface is an effective way to reduce the wetting risk during its application. In order to control the membrane structure conveniently and effectively

(下转第 21 页)

Effects of PDA and PEI co-deposition and step deposition on the properties of nanofiltration membrane

SU Wan¹, ZHANG Wenjuan¹, ZHANG Yufeng^{1,2}

(1. Tianjin Key Laboratory of Water Quality Science and Technology, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. State Key Laboratory of Membrane Separation and Membrane Process, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Polydopamine(PDA) and polyethylenimine(PEI) co-deposition and step deposition were used to modify the polysulfone (PSf) membrane, and the performance differences of the modified nanofiltration (NF) membrane were compared. The contact angle, flux, rejection, and stability of the modified membranes were tested. The surface morphology, functional groups and element composition of the modified membranes were characterized by SEM, AFM, ATR-FTIR and XPS, etc. The results showed that after modification for 8 h, the contact angle of PDA and PEI step deposition modified membrane was 49.85°, less than 68.55° of the membrane with PDA/PEI co-deposition. The rejection of MgSO₄ were 95.2%, which was higher than 83.0% of the co-deposition, but step deposition had a greater impact on membrane flux. The continuous filtration experiments for seven days showed that the salt permeation flux and rejection rate of the modified NF membranes by the two methods had long-term stability. The Zeta potential showed that both deposition methods caused the membrane surface potential becoming less negative. The characterization of the membranes showed that both methods could make PDA and PEI cross-linked coatings stick firmly to PSf base membrane, but the reaction mechanisms of the two modification methods are different: PDA/PEI co-deposition was more inclined to Schiff base reaction, while step deposition method was more prone to Michael addition reaction. The results provide a theoretical basis for the development of different functional modified membranes and a reference for the surface modification of PSf membranes.

Key words: polydopamine; polyethylenimine; co-deposition; step deposition

(上接第13页)

and improve the hydrophobicity of the membrane, H₂O was added to the dope solution as non-solvent additive by non-solvent induced phase separation method. The membrane structure and hydrophobicity have been controlled by adjusting the pre-evaporation time of primary membrane. The results showed that with the increase of pre-evaporation time, the viscosity of the dope solution increased, which was conducive to the formation of gelation on the surface of the membrane, thereby creating a uniform super-hydrophobic structure on the membrane surface. When the pre-evaporation time reached 120 s, the water contact angle of the membrane was 151.2°, the gas permeation flux of the membrane was 40.9 mL/(m² · s · Pa), and the LEP was 65.3 kPa.

Key words: polyvinylidene fluoride; hydrophobic membrane; non-solvent induced phase separation method; pre-evaporation time; non-solvent additive