

张建林, 崔航宇, 张书嘉, 等. 氯化钠凝固浴对 PVDF 超滤膜耐氯性的影响[J]. 净水技术, 2025, 44(2): 65-71.

ZHANG J L, CUI H Y, ZHANG S J, et al. Effect of sodium chloride coagulation bath on chlorine resistance of PVDF UF membrane [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(2): 65-71.

氯化钠凝固浴对 PVDF 超滤膜耐氯性的影响

张建林¹, 崔航宇², 张书嘉³, 马欣悦⁴, 李 凯^{4,*}

(1. 潍坊市市政工程设计研究院有限公司, 山东潍坊 261000; 2. 河北省水利规划设计研究院有限公司, 河北石家庄 050001; 3. 中国联合工程有限公司, 浙江杭州 310052; 4. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710005)

摘要 【目的】 研究旨在探究非溶剂致相分离法制备聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤膜过程中凝固浴组成对膜耐氯性的影响。【方法】 采用纯水和质量浓度为 200 g/L 的氯化钠 (NaCl) 溶液作为凝固浴制备的 PVDF 膜分别记为 M0 和 M200, 通过静态加速老化试验考察了次氯酸钠 (NaClO) 老化对其化学组成和性质的影响, 采用腐殖酸 (HA) 作为模型有机物考察了 NaClO 老化前后膜抗污染性能的变化。【结果】 与纯水凝固浴相比, NaCl 溶液作为凝固浴使 PVDF 膜中极性 β 晶型的比例由 69% 提高至 81%, 膜表面纯水接触角由 82.8° 降低至 75.1°; NaClO 老化使 2 种膜上亲水添加剂均发生了氧化流失, 亲水性有所降低, 但膜晶型结构未发生明显变化, NaClO 老化后 M200 膜中较高比例的极性 β 晶型使其亲水性仍然高于 NaClO 老化后 M0 膜; 两周期 HA 过滤试验结束时 M0 和 M200 膜的通量分别下降至初始通量的 26% 和 48%, M200 膜的可逆和不可逆污染阻力分别比 M0 膜小 54% 和 28%, 表明 M200 膜的抗污染性能明显好于 M0 膜; NaClO 老化造成的膜亲水性降低使 2 种膜的抗污染能力均有所下降, 但 M200 膜的变化幅度小于 M0 膜, 两周期 HA 过滤试验结束时老化后 M0 和 M200 膜通量分别下降至其初始通量的 13% 和 40%, 老化后 M200 膜的可逆和不可逆污染阻力分别比老化后 M0 膜低 71% 和 62%。【结论】 NaCl 凝固浴提高了 PVDF 膜中极性 β 晶型的比例, 减缓了 NaClO 老化造成的膜抗污染性能的下降, 提升了膜的耐氯性。

关键词 超滤膜 非溶剂致相分离 凝固浴 聚偏氟乙烯 (PVDF) 耐氯性

中图分类号: TQ051 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)02-0065-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.02.007

Effect of Sodium Chloride Coagulation Bath on Chlorine Resistance of PVDF UF Membrane

ZHANG Jianlin¹, CUI Hangyu², ZHANG Shujia³, MA Xinyue⁴, LI Kai^{4,*}

(1. Weifang Municipal Engineering Design and Research Institute Co., Ltd., Weifang 261000, China;

2. Hebei Water Resources Planning and Design Institute Co., Ltd., Shijiazhuang 050001, China;

3. China United Engineering Co., Ltd., Hangzhou 310052, China;

4. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710005, China)

Abstract [Objective] The aim of this study is to investigate effect of coagulation bath composition on chlorine resistance of polyvinylidene fluoride (PVDF) UF membranes prepared by non-solvent induced phase separation method. [Methods] PVDF membranes were prepared using pure water (M0) and 200 g/L sodium chloride (NaCl) solution (M200) as coagulation bath, respectively. Effects of sodium hypochlorite (NaClO) aging on the chemical composition and properties of membranes were investigated through static accelerated aging experiments. Humic acid (HA) was used as a model organic foulant to examine the changes in antifouling performance of membranes before and after NaClO aging. [Results] Compared with the pure water coagulation bath, the use of NaCl solution as the coagulation bath increased the proportion of polar β -phase in the PVDF membrane from 69% to 81%, resulting in a decrease in pure water contact angle on membrane surface from 82.8° to 75.1°. NaClO aging led to oxidation loss of hydrophilic additives on both membranes, resulting in a reduction in hydrophilicity. However, there was no significant change in the

[收稿日期] 2024-08-04

[基金项目] 陕西省自然科学基金项目 (2023-JC-YB-448)

[作者简介] 张建林 (1986—), 男, 硕士, 研究方向为水处理理论与技术, E-mail: 314074530@qq.com。

[通信作者] 李凯 (1987—), 男, 博士, 研究方向为膜法水处理技术, E-mail: likai@xauat.edu.cn。

crystal structure of the membranes. After NaClO aging, the higher fraction of polar β -PVDF phase in the M200 membrane made it more hydrophilic than M0. At the end of two cycles HA filtration experiments, the flux of the M0 and M200 membranes decreased to 26% and 48% of their initial flux, respectively. The reversible and irreversible fouling resistances of the M200 membrane were 54% and 28% lower than those of the M0 membrane, indicating that the anti-fouling performance of the M200 membrane was significantly better than that of the M0 membrane. Although the reduction in hydrophilicity caused by NaClO aging resulted in decreased anti-fouling performance for both membranes, the change in M200 membrane was less pronounced than that in the M0 membrane. By the end of the two cycles HA filtration experiments, the flux of the aged M0 and M200 membranes decreased to 13% and 40% of their initial flux, respectively. The reversible and irreversible fouling resistances of the aged M200 membrane were 71% and 62% lower than those of the aged M0 membrane, respectively. [**Conclusion**] Overall, NaCl coagulation bath increase the proportion of polar β -phase in the PVDF membrane and mitigate the degradation of anti-fouling performance of PVDF membrane due to NaClO aging, leading to improve chlorine resistance of PVDF membrane.

Keywords UF membrane non-solvent induced phase separation coagulation bath polyvinylidene fluoride (PVDF) chlorine resistance

超滤膜因其对颗粒物和病原微生物优异的截留性能而在给水处理中应用日益广泛,但在实际运行过程中超滤膜容易受到胶体、悬浮颗粒、有机物和微生物的污染而使膜性能下降^[1-2]。研究和实践应用中常采用膜前预处理措施^[3-5]和膜材料改性^[6]等方法减缓膜污染,但仍需要定期进行化学清洗来恢复膜性能^[7]。次氯酸钠(NaClO)因其价格合理,易用性和高效性,成为去除膜表面和孔隙中有机物和微生物的最常用化学清洗剂之一^[8-9]。然而已有研究表明,NaClO可能会引起亲水性添加剂的流失和膜结构的变化^[10-11],加剧膜老化^[12-15]。因此,NaClO作用下超滤膜性质和性能的稳定性的,即膜的耐氯性,成为超滤膜制备和应用中必须重点考虑的因素^[16]。

聚偏氟乙烯(PVDF)作为一种具有良好机械性能和化学稳定性的半结晶聚合物,在水处理膜材料中应用广泛^[17]。但其疏水性较强,易被有机物污染,导致膜孔堵塞、膜通量下降、膜使用寿命缩短。为了增强超滤膜的长期稳定性和抗污染能力,亲水改性成为研究的热点^[18]。PVDF不同的晶型,如 α 、 β 、 γ 等,对应了其不同性质,会对PVDF膜的微观结构、表面形貌和粗糙度产生影响,其中 α 晶型PVDF因其TGTTG主链构象和偶极矩的反向排列不显示极性,而 β 晶型PVDF由于其全反式排列的分子链段和相同的偶极子取向,展现出较强的极性,具有更好的亲水性和抗污染性能^[19]。

研究使用NaCl溶液作为非溶剂致相分离法(NIPS)制膜的凝固浴,旨在提高 β 晶型比例,从而提高膜的亲水性。研究评估了NaCl凝固浴对膜的化学组成、结构、表面性质、形貌及过滤性能的影响,

并通过静态加速老化试验,考察了NaClO老化对膜性质和性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

使用的试剂均为分析纯级别。PVDF(FR904)购自上海三爱富新材料科技有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、氯化钙(CaCl_2)、NaCl、碳酸氢钠(NaHCO_3)购自科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH)和盐酸(HCl)分别购自天津天力化学试剂有限公司和上海国药集团;腐植酸(HA)购自Sigma-Aldrich公司。

1.2 PVDF超滤膜制备

首先将PVP加入NMP中搅拌至PVP完全分散,加入PVDF后水浴加热(60 $^{\circ}\text{C}$)下不断搅拌至完全溶解且均匀;静置脱气至表面气泡消失,随后在玻璃板上用刮膜刀刮膜,控制膜厚度约为200 μm ;在空气中静置30s后将膜浸入凝固浴中,膜在浴槽中保存20min后转移浸入纯水中,4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存待用。铸膜液和凝固浴组成如表1所示,采用超纯水和质量浓度为200g/L的NaCl溶液作为凝固浴制备的膜分别记为M0和M200。

表1 铸膜液与凝固浴组成部分
Tab. 1 Components of Casting Solution and Coagulation Bath

编号	PVDF 质量分数	PVP 质量分数	NMP 质量分数	凝固浴
M0	18%	2%	80%	超纯水
M200	18%	2%	80%	200 g/L NaCl 溶液

1.3 超滤试验

超滤膜过滤系统采用恒压死端过滤方式,由氮

气瓶、电子天平、超滤杯、数据采集系统组成。系统所需压力由超纯氮气(纯度>99.99%)提供,超滤杯中有效膜过滤面积为 $4.18 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 。在0.12 MPa压力下过滤300 mL超纯水对超滤膜进行预压,过滤试验采用的跨膜压力为0.10 MPa。电子天平每5 s采集一次滤后液质量并传输给计算机,通过滤后液质量变化反映膜通量的变化。

1.4 NaClO 静态加速老化试验

实际水处理应用中PVDF膜的使用年限一般是3~8年,累计氯接触剂量(浓度×时间)一般为350~1 000 g·h/L^[10]。为模拟实际应用中超滤膜使用年限内与NaClO的接触剂量,采用较高浓度NaClO、较短接触时间的静态加速老化试验考察NaClO对超滤膜的老化^[9]。室温(25±1)℃条件下,用HCl和NaOH将质量浓度为5 000 mg/L的NaClO溶液的pH值调节为8.0,避光条件下将超滤膜浸泡在其中时间约为96 h,获得累计氯接触剂量为480 g·h/L的老化超滤膜。为了避免NaClO浓度衰减对试验产生影响,试验期间每24 h更换一次NaClO溶液。老化结束后,使用超纯水对膜样进行反复冲洗并在超纯水中浸泡24 h,去除表面残留的NaClO后进行表征和性能评估,老化后的膜记为N-M0膜和N-M200膜。

1.5 超滤膜性能测试及表征

1.5.1 超滤膜抗污染性能测试

采用HA作为水中天然有机物的模型物质评价膜的抗污染性能。HA溶液采用超纯水配制,质量浓度为10 mg/L,添加1 mmol/L NaHCO₃、6 mmol/L的NaCl和1 mmol/L的CaCl₂模拟天然水中的背景离子条件,并使用HCl和NaOH调节pH值至7.5±0.1。每组试验共2个过滤周期,取250 mL HA污染液于超滤杯中,过滤200 mL,过滤结束时的通量记为 J_1 ;随后将膜反面放置,通入50 mL超纯水对膜进行物理反冲洗,反洗结束后将膜正面朝上,然后过滤100 mL纯水,通量记为 J_2 。采用达西定律和串联阻力模型计算膜污染阻力以评价膜污染可逆性^[20]。

1.5.2 膜表征方法

傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific, 美国)用于表征膜表面官能团,分析老化前后不同膜官能团变化情

况;通过扫描电子显微镜(SEM, Quanta 600, FEI, 美国)观察膜表面形貌;采用动态接触角分析仪(JC2000D4A, 上海中辰数字技术设备有限公司)测定膜表面接触角,分析老化前后膜表面亲水性变化情况。

2 结果和讨论

2.1 膜化学组成与结构变化

NaClO老化前后膜的ATR-FTIR光谱如图1所示。M0和M200膜的主要特征峰相似,表明NaCl凝固浴虽然诱导 β 晶型生成,但没有改变成膜机理。 α 晶型的特征峰位于614、760、975 cm^{-1} ,而 β 晶型的特征峰则在840 cm^{-1} 和1 276 cm^{-1} ^[8]。1 668 cm^{-1} 处明显的特征峰对应PVP中酰胺基团,可以用于表征PVP含量的变化^[9]。由于1 403 cm^{-1} 处为PVDF主体结构亚甲基(CH_2)基团的摇摆振动较为稳定,故将其他特征峰相对于1 403 cm^{-1} 处进行归一化处理,表2显示M200膜的 α 晶型特征峰相对强度低于M0,而 β 晶型特征峰相对强度则高于M0,这表明NaCl凝固浴促进了 β 晶型的生成。

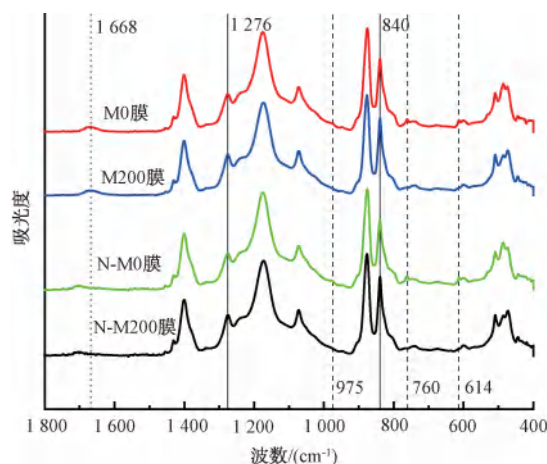


图1 NaClO老化前后膜的ATR-FTIR图谱

Fig. 1 ATR-FTIR Spectra of Membranes before and after NaClO Aging

2种膜的PVDF特征峰在老化前后表现出相似的吸收峰强度,表2显示老化前后PVDF膜 α 和 β 晶型的特征峰相对含量变化极小,表明NaClO老化对PVDF膜晶型结构影响很小。表3为2种PVDF膜老化前后亲水性添加剂PVP相关的特征峰相对强度,可以看出,接触NaClO溶液后,2种膜在代表PVP自身酰胺基团的1 668 cm^{-1} 处峰强度均降低,而在1 700 cm^{-1} 处有新峰生成,这是由于NaClO导

致部分 PVP 氧化流失,部分 PVP 被氧化生成了琥珀酰亚胺^[9,15,21]。

表 2 NaClO 老化前后 α 和 β 晶型 PVDF 的 FTIR 特征峰相对强度(相对于 $1\ 403\ \text{cm}^{-1}$ 处的强度)

Tab. 2 Relative Intensities of FTIR Peaks of α and β -PVDF to Intensity at $1\ 403\ \text{cm}^{-1}$ before and after NaClO Aging

晶型	波数/ (cm^{-1})	M0	N-M0	M200	N-M200
α	614	0.20	0.20	0.14	0.13
	760	0.23	0.24	0.14	0.14
	975	0.16	0.15	0.12	0.13
β	840	1.28	1.27	1.44	1.41
	1 276	0.67	0.65	0.74	0.73

表 3 NaClO 老化前后 PVP 的 FTIR 特征峰相对强度(相对于 $1\ 403\ \text{cm}^{-1}$ 处的强度)

Tab. 3 Relative Intensities of FTIR Peaks of PVP to Intensity at $1\ 403\ \text{cm}^{-1}$ before and after NaClO Aging

波数/ (cm^{-1})	M0	N-M0	M200	N-M200
1 668	0.10	0.03	0.09	0.03
1 700	0.02	0.07	0.01	0.06

为了定量分析 NaCl 凝固浴对 PVDF 膜晶型结构的影响,利用 FTIR 光谱中 α 和 β 晶型特征峰的强度可计算 NaClO 老化前后 2 种膜 β 晶型的相对分数(R_β)^[8,22-23],结果如图 2 所示。纯水凝固浴的 M0 膜 R_β 为 69%,NaCl 凝固浴制备的 M200 膜中 β 晶型比例升高至 81%,表明 NaCl 凝固浴提高了 β 晶型的比例。研究^[8]表明,离子-偶极作用下极性 PVDF 晶型的形成通常与荷正电离子有关,PVDF 单体与 Na^+ 之间的离子-偶极相互作用使 β 晶型占比增大。在 NaClO 溶液中老化后 2 种膜的 R_β 变化不大,说明 NaClO 老化对 PVDF 膜的晶型结构影响较小,NaClO 老化后 M200 膜中较高比例的 β 晶型有

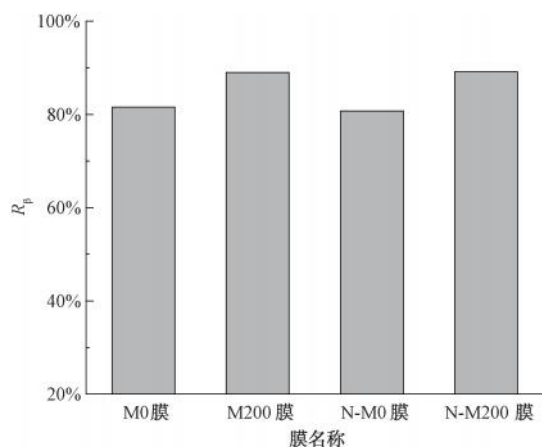


图 2 NaClO 老化前后膜中 R_β 变化

Fig. 2 Changes in R_β in Membranes before and after NaClO Aging

利于保持其性能。

2.2 膜表面性质与形貌变化

纯水接触角是衡量膜表面亲疏水性的直观指标,接触角越小,亲水性越强。图 3 为 NaClO 老化前后不同 PVDF 膜表面纯水接触角测试结果。M0 和 M200 膜表面的纯水接触角分别为 82.8° 和 75.1° ,M200 膜表面纯水接触角低于 M0 膜,表明其亲水性更强,这可归因于 NaCl 凝固浴诱导形成的较高比例的极性 β 晶型结构。

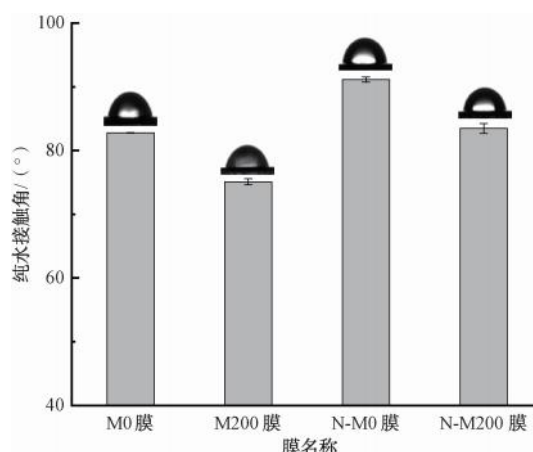


图 3 NaClO 老化前后膜表面纯水接触角

Fig. 3 Pure Water Contact Angle of Membranes before and after NaClO Aging

与 NaClO 溶液接触后 M0 和 M200 膜表面的纯水接触角分别增加为 91.2° 和 83.5° ,2 种膜纯水接触角增加幅度相当,这与表 3 中 2 种膜上 PVP 相关特征峰变化幅度相近一致。NaClO 作用下亲水性添加剂 PVP 氧化流失,导致膜表面亲水性降低^[9,12]。M200 膜在老化后纯水接触角仍小于 M0 膜,说明其极性 β 晶型结构有助于维持亲水性,实现长效亲水,从而改善抗污染性和耐老化性能。

利用扫描电镜(SEM)对不同PVDF膜老化前后膜表面形貌进行表征,如图4所示,M200膜表面大孔有所增多,但相对平整光滑。这归因于PVDF单体与NaCl凝固浴中溶解的Na⁺间存在的“正离子-碳氟偶极”静电吸引力,促使PVDF分子链偶极顺序排列,形成光滑表面^[8]。M200膜中存在β晶型结构也对膜表面平整度有积极影响,因为它的晶胞尺

寸小于α晶型^[24]。NaCl凝固浴会在膜表面产生较大的孔和更低的孔隙率,同时在膜截面产生规则的指状孔,这是由于NaCl的存在降低了溶剂NMP对PVDF的溶解能力,阻止了成膜过程中聚合物稀相的成核和生长,导致低表面孔隙率;此外,溶剂溶解性差时PVDF链构象转变的弛豫时间变长,更有利于PVDF膜β晶型生成^[25]。

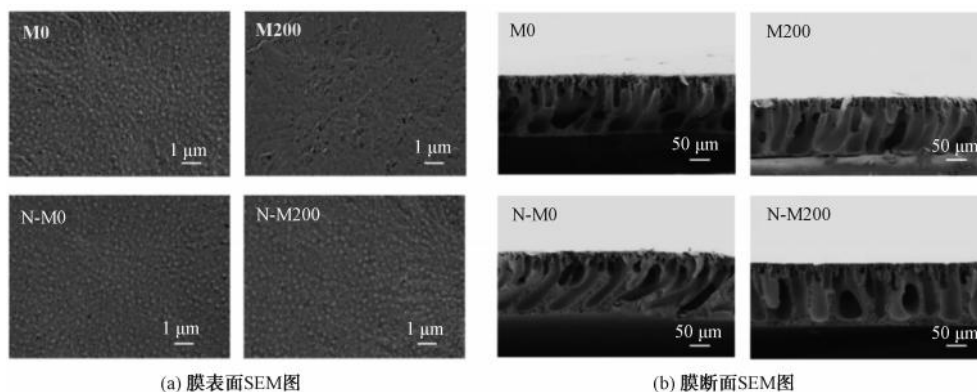


图4 NaClO老化前后膜表面及断面SEM图

Fig. 4 Cross-Section and Membranes Surface SEM Images before and after NaClO Aging

在NaClO溶液中老化使膜表面出现了小部分褶皱,N-M200膜表面相较于N-M0膜稍显光滑。以往研究^[9,11]表明,氧化剂会使PVDF膜表面变得粗糙,这是因为PVP在氧化剂作用下大烷基自由基重组交联,导致聚合物链构象改变,造成膜表面粗糙度增加。NaCl凝固浴中Na⁺与PVDF单体间的“正离子-碳氟偶极”静电吸引作用使PVDF分子链偶极顺序排列,膜表面较为光滑^[8],这种性质能在膜经过老化后依然保持,显示出NaCl凝固浴膜的耐老化性质。此外,由于亲水性高分子添加剂PVP在NIPS法制膜过程中有致孔作用,在成膜过程中会向膜表面和孔壁聚集,当其氧化脱落后会使膜表面孔隙率增加和膜孔增大。

2.3 膜抗污染性能

使用HA溶液作为模型有机物评估PVDF膜的抗有机污染性能^[9]。图5表示不同凝固浴PVDF膜在老化前后过滤HA溶液时的比通量变化,过滤HA溶液时M0膜和M200膜的比通量下降趋势相似但幅度不同。第一周期结束后M0和M200膜通量分别下降到初始通量的38%和54%,M200膜的通量下降幅度较小,纯水反冲洗后,M200膜的通量恢复到原始通量的78%,而M0膜恢复到61%;第二周期结束后M0和M200膜通量分别下降到初始通量的

26%和48%。M200膜通量下降幅度小、反冲洗的通量恢复率更高,这应该是由于其极性β晶型比例更高、亲水性更强^[19]。

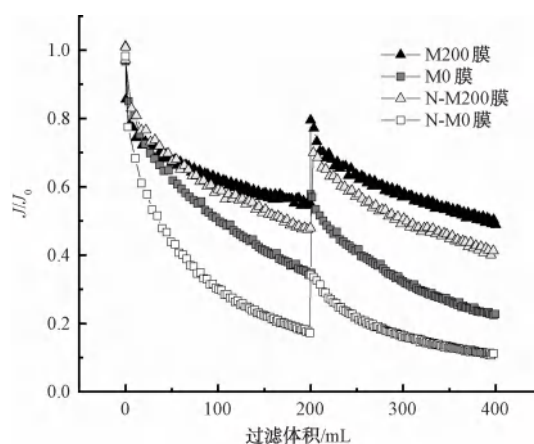
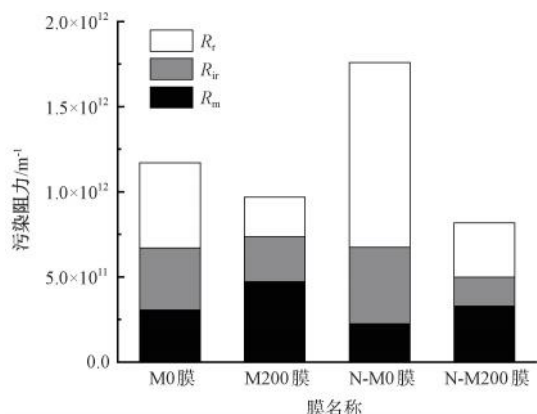


图5 NaClO老化前后膜过滤HA溶液的比通量变化曲线
Fig. 5 Specific Flux Decline of Membranes before and after NaClO Aging for HA Solution Filtration

2种膜经NaClO老化后过滤HA溶液时的膜通量下降程度均大于原始膜,应该是由于NaClO使PVDF膜表面亲水性降低。N-M0膜和N-M200膜通量分别下降为初始通量的19%和47%,N-M200污染加剧程度较N-M0低;反冲洗后N-M200膜通量恢复为原始通量的69%,N-M0膜恢复为36%,N-M200

膜显示出更高的物理清洗通量恢复率。第二周期结束后 N-MO 和 N-M200 膜通量分别下降到初始通量的 13% 和 40%。M200 膜中 β 晶型占主导作用,亲水性添加剂 PVP 氧化脱落后,由极性结构作用在膜表面形成水合层,有效减缓了膜污染。

图 6 为第二周期过滤结束后膜污染阻力分布情况,由图 6 可知,虽然 M200 膜的自身阻力高于 M0 膜,但可逆和不可逆污染阻力分别比 M0 膜降低 54% 和 28%。与老化前 M0 膜相比,NaClO 老化使膜的可逆和不可逆污染阻力分别增加 116% 和 23%,说明 NaClO 老化使 M0 膜的抗污染性能明显下降;NaClO 老化使 M200 膜的可逆污染阻力增加,但不可逆污染阻力有所下降,表明 NaClO 老化对 M200 膜的抗污染性能影响较小。与 N-MO 膜相比,N-M200 膜的可逆和不可逆污染阻力分别下降 71% 和 62%,说明以 NaCl 溶液为凝固浴制备的 PVDF 膜经氯老化后的抗污染性能显著高于普通 PVDF 膜。



注: R_r 为可逆污染阻力, R_{ir} 为不可逆污染阻力, R_m 为膜自身阻力。

图 6 NaClO 老化前后膜过滤 HA 溶液的污染可逆性

Fig. 6 Fouling Reversibility of Membranes before and after NaClO Aging for HA Solution Filtration

3 结论

(1) 与纯水凝固浴制得的膜相比,NaCl 溶液作为凝固浴使 PVDF 膜中极性 β 晶型的比例由 69% 提高至 81%,膜表面纯水接触角由 82.8° 降低至 75.1° ,膜的亲水性增强。

(2) NaClO 老化使 2 种 PVDF 膜中亲水添加剂均氧化流失,但对晶型组成无明显影响,NaCl 凝固浴制得的膜经 NaClO 老化后仍保持较强的亲水性。

(3) HA 过滤试验表明,NaClO 老化使 2 种膜的

抗污染性能下降,但 NaClO 老化后 NaCl 凝固浴膜的可逆和不可逆污染阻力分别比纯水凝固浴膜下降 71% 和 62%,说明 NaCl 凝固浴提高了 PVDF 膜的耐氯性。

参考文献

- [1] 王如华. 公共供水水处理中膜过滤替代传统过滤的应用与思考[J]. 净水技术, 2022, 41(10): 1-6, 114.
WANG R H. Application and consideration of membrane filtration in replacement of traditional filtration in water treatment of public water supply [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(10): 1-6, 114.
- [2] 梁恒, 李圭白. 饮用水净化工艺的代际认知与融合[J]. 给水排水, 2021, 57(1): 1-3.
LIANG H, LI G B. Generation's implication and integration of drinking water purification processes [J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 57(1): 1-3.
- [3] 鲁晓雨, 高志敏, 朱兆亮, 等. 基于紫外高级氧化工艺缓解超滤膜污染的研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(10): 46-53.
LU X Y, GAO Z M, ZHU Z L, et al. Research progress of UV-based AOP for mitigation of UF membrane fouling [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(10): 46-53.
- [4] 魏恒, 余文庆, 朱林勇, 等. 浸没式超滤膜在大型水厂的应用与思考[J]. 净水技术, 2024, 43(1): 43-49, 139.
WEI H, YU W Q, ZHU L Y, et al. Application and consideration of submerged UF membranes in large-scale WTPs [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1): 43-49, 139.
- [5] CHEN S, SHENG X, ZHAO Z, et al. Chemical-free vacuum ultraviolet irradiation as ultrafiltration membrane pretreatment technique: Performance, mechanisms and DBPs formation [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 351: 119785. DOI:10.1016/j.jenvman.2023.119785.
- [6] ZOU D, LEE Y M. Design strategy of poly(vinylidene fluoride) membranes for water treatment [J]. Progress in Polymer Science, 2022, 128: 101535. DOI: 10.1016/j.proppolymsci.2022.101535.
- [7] LIU Z L, CAO J S, LI C, et al. A review on cleaning of nanofiltration and reverse osmosis membranes used for water treatment [J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 87: 27-67. DOI: 10.5004/DWT.2017.21002.
- [8] ZHANG Y, YE L, ZHANG B P, et al. Characteristics and performance of PVDF membrane prepared by using NaCl coagulation bath; Relationship between membrane polymorphous structure and organic fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 579: 22-32. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.02.054.
- [9] LI K, SU Q, LI S, et al. Aging of PVDF and PES ultrafiltration

- membranes by sodium hypochlorite; Effect of solution pH [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 104: 444–455. DOI: 10.1016/j.jes.2020.12.020.
- [10] REGULA C, CARRETIER E, WYART Y, et al. Ageing of ultrafiltration membranes in contact with sodium hypochlorite and commercial oxidant; Experimental designs as a new ageing protocol [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 103: 119–138. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.10.010.
- [11] REGULA C, CARRETIER E, WYART Y, et al. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review [J]. *Water Research*, 2014, 56: 325–365. DOI: 10.1016/j.watres.2014.02.050.
- [12] WANG P, WANG Z, WU Z, et al. Effect of hypochlorite cleaning on the physiochemical characteristics of polyvinylidene fluoride membranes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(3): 1050–1056.
- [13] HAJIBABANIA S, ANTONY A, LESLIE G, et al. Relative impact of fouling and cleaning on PVDF membrane hydraulic performances [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 90: 204–212. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.03.001.
- [14] RAVEREAU J, FABRE A, BREHANT A, et al. Ageing of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes in sodium hypochlorite solutions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 505: 174–184. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.12.063.
- [15] REN L, YU S, YANG H, et al. Chemical cleaning reagent of sodium hypochlorite eroding polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes: Aging pathway, performance decay and molecular mechanism [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 625: 119141. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119141.
- [16] ABDULLAH S Z, BÉRUBÉ P R. Filtration and cleaning performances of PVDF membranes aged with exposure to sodium hypochlorite [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 195: 253–259. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.12.004.
- [17] 张平允, 徐超, 李康康, 等. PVDF中空纤维复合超滤膜制备及其性能评价[J]. *净水技术*, 2021, 40(7): 45–51, 85.
ZHANG P Y, XU C, LI K K, et al. Preparation of composite UF membrane of PVDF hollow fiber and evaluation of the performance [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(7): 45–51, 85.
- [18] ISMAIL N, ESSALHI M, RAHMATI M, et al. Experimental and theoretical studies on the formation of pure β -phase polymorphs during fabrication of polyvinylidene fluoride membranes by cyclic carbonate solvents [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(5): 2130–2147.
- [19] ZHANG Y, YE L, ZHAO W G, et al. Antifouling mechanism of the additive-free β -PVDF membrane in water purification process: Relating the surface electron donor monopolarity to membrane-foulant interactions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 601: 117873. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117873.
- [20] 赵吉, 张洁, 黄天寅, 等. 亲水疏油改性 PVDF 超滤膜对沉淀出水处理的性能评估 [J]. *净水技术*, 2023, 42(8): 75–80.
ZHAO J, ZHANG J, HUANG T Y, et al. Evaluation of UF performance of hydrophilic and oleophobic modified PVDF membrane for sedimentation outflow water treatment [J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(8): 75–80.
- [21] ROBINSON S J, BÉRUBÉ P R. Seeking realistic membrane ageing at bench-scale [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 618: 118606. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118606.
- [22] GOMES J, NUNES J S, SENCADAS V, et al. Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly (vinylidene fluoride) [J]. *Smart Materials and Structures*, 2010, 19(6): 065010. DOI: 10.1088/0964-1726/19/6/065010.
- [23] GREGORIO J R, CESTARI M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride) [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1994, 32(5): 859–870.
- [24] TAO M M, LIU F, MA B R, et al. Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion [J]. *Desalination*, 2013, 316: 137–145. DOI: 10.1016/j.desal.2013.02.005.
- [25] LIANG S, QI G, XIAO K, et al. Organic fouling behavior of superhydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles: Implications for organic fouling in membrane bioreactors [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 463: 94–101. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.037.