

DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201606070

酸碱及氧化剂对聚偏氟乙烯超滤膜老化的影响

刘璟言^{1,2}, 卢小艳², 朱燕茹², 许仕荣¹, 张金松², 马 军³, 郭建宁^{2,3}

(1.湖南大学 土木工程学院,长沙 410082;2.深圳市水务(集团)有限公司,广东 深圳 518033;

3.哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090)

摘 要:为研究水处理中超滤膜的老化规律,利用低浓度的氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3)、次氯酸钠(NaClO)、盐酸(HCl)和柠檬酸(H_3Cit)老化聚偏氟乙烯超滤膜.通过纯水通量、TOC截留率、扫描电镜图像、拉伸性能、傅里叶红外光谱等方法表征超滤膜老化的特性,探索生产中使用的酸碱及氧化剂对PVDF超滤膜结构和性能的影响.结果表明,酸、碱及氧化剂的使用均会导致PVDF膜的结构及性能退化,特别是NaOH和NaClO,其影响更为明显.经NaOH、 Na_2CO_3 和NaClO老化75 d后,TOC截留率从36%分别降低至15%、27%和17%.NaOH老化15 d后断裂拉力和伸长率降低11%和20%.碱和氧化剂对膜的截留效果及机械性能的影响大于酸清洗剂.NaClO对膜表面亲水性的影响显著高于其他清洗剂.PVDF的脱氟化氢反应产生 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 键是超滤膜老化的直接原因之一.

关键词:聚偏氟乙烯超滤膜;清洗剂;老化;水处理;脱氟化氢

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2017)08-0025-06

Effect of different chemical cleaning agents on the ageing of PVDF ultrafiltration membrane

LIU Jingyan^{1,2}, LU Xiaoyan², ZHU Yanru², XU Shirong¹, ZHANG Jinsong², MA Jun³, GUO Jianning^{2,3}

(1.College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2.Shenzhen Water (Group) Co., Ltd., Shenzhen 518033, Guangdong, China; 3.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To investigate the aging characteristics of the ultrafiltration membrane used in water treatment, the polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane was aged with sodium hydroxide (NaOH), sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium hypochlorite (NaClO), hydrochloric acid (HCl) and citric acid (H_3Cit), respectively. The effect of low-concentration cleaning agents on the aging of the PVDF membrane was investigated, with the analyzing of the parameters of pure water flux, total organic carbon (TOC) rejection, tensile strength, field emission scanning electron microscopy (FESEM), contact angle and fourier transform infrared (FTIR). Experimental result shows that acid, alkali and oxidant, especially NaOH and NaClO, changed the structure and performance of the PVDF ultrafiltration membrane. After exposed to NaOH, Na_2CO_3 and NaClO for 75 days, the total organic carbon (TOC) rejection efficiencies decrease from 36% to 15%, 27% and 17%, respectively. Compared to the virgin membrane, the tensile strength and ultimate elongation of the membrane which aged 15 days with NaOH declines by 11% and 20%, respectively. The negative effect of alkali and oxidant on mechanical performance and TOC rejection was higher than that of HCl and H_3Cit , and the decreasing of hydrophilicity of the membrane exposed to NaClO is more significant than that of the other cleaning agents. The dehydrofluorination, which can generate of $\text{C}=\text{C}$ and $\text{C}=\text{O}$ bond, is one of the most important reasons that caused the ageing of PVDF membrane.

Keywords: PVDF ultrafiltration membrane; chemical cleaning agent; aging; water treatment; dehydrofluorination

聚偏氟乙烯(PVDF)材料具有良好的耐腐蚀性、抗氧化性、耐热性和较好的机械性能,被广泛用作微滤膜、超滤膜的原材料^[1-2].在饮用水处理中,PVDF超滤膜可有效去除藻类、细菌和颗粒态污染

物^[3-5].但在超滤膜运行工程中,水中的颗粒、胶体等物质会造成膜污染,使膜通量下降,分离性能变差,故需要通过化学清洗使膜恢复通量和分离性能^[6-8].常用的化学清洗剂包括酸碱及氧化性清洗剂.碱性清洗剂特别是NaOH对腐殖酸、蛋白质等有机物导致的膜污染有良好的去除效果^[9].氧化清洗剂如NaClO等可有效控制膜污染,延长膜清洗周期^[10].酸性清洗剂可去除造成膜污染的无机盐、有机酸等污染物,常用酸性清洗剂有HCl和 H_3Cit ,HCl价格低廉, H_3Cit 性质温和且可以食用,对膜损伤较

收稿日期: 2016-06-20

基金项目: 国家水专项深圳市配套(2009ZX07423-003);中国博士后科学基金资助项目(2016M592541);国家水专项(2015ZX07406-004)

作者简介: 刘璟言(1990—),女,硕士研究生;

马 军(1962—),男,博士生导师,长江学者特聘教授

通信作者: 郭建宁, guojn08@163.com

小^[11-12].但是长期使用清洗剂会导致超滤膜老化,结构和性能发生改变,截留效果能变差,使用寿命缩短^[10, 13-14].研究显示,高浓度的 NaClO、NaOH、硝酸等溶液浸泡 PVDF 超滤膜可导致膜孔径变大,膜机械性能变差,膜表面亲水性发生变化^[7, 15-18].但是生产中使用的清洗剂是低浓度的酸碱和氧化剂,其对超滤膜的老化与高浓度酸碱及氧化剂加速老化的结果有较大差别^[18].故要采用生产中使用的清洗剂浓度,延长膜的老化时间,以尽可能真实地模拟生产中膜的老化过程.目前,关于低浓度酸碱和氧化剂对膜老化影响的研究较少.

本研究采用生产中常用浓度的 NaOH、Na₂CO₃、NaClO、HCl 和柠檬酸溶液老化 PVDF 超滤膜.通过膜通量及分离性能、膜支承层和分离层的结构及特性变化,研究不同清洗剂的使用对 PVDF 超滤膜老化的影响,为 PVDF 超滤膜的清洗和维护提供参考依据.本研究也有利于 PVDF 超滤膜工艺的推广与应用,同时可为膜生产提供参考.

1 实 验

1.1 实验装置

图 1 为浸没式超滤膜测试装置图,采用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维超滤膜(美国),膜孔径 30~50 nm,膜丝外径 1.3 mm,内径 0.6 mm.膜测试采用恒通量过滤模式.膜组件浸没于水中,在蠕动泵和膜组件之间加入压力表,并将压力表与计算机数据采集系统连接,记录跨膜压差(TMP),实验中膜通量恒定为 70 L/(m²·h).

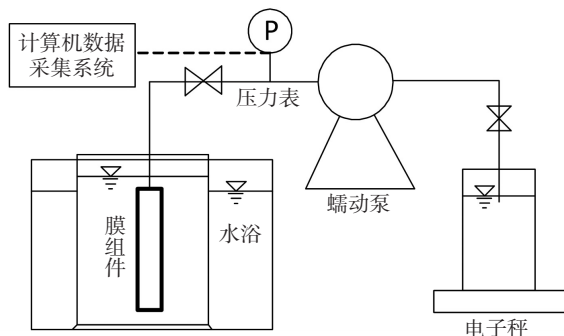


图 1 浸没式 PVDF 超滤膜工艺装置

Fig. 1 Schematics of the immersed PVDF membranes ultrafiltration system

1.2 实验方法

用去超纯水分别配制质量分数为 0.1% 的 NaOH 溶液、0.2% 的 Na₂CO₃ 溶液、0.2% 的 NaClO 溶液、0.25% 的 HCl 溶液和 1.5% 的柠檬酸溶液.室温下将清洗后未经污染的 PVDF 超滤膜浸泡于不同溶液中,定期更换浸泡液,实验进行 135 d.取浸泡不同时间的膜样品,超声波洗净后进行截留性能、纯水通量

和拉伸性能测试,每次测试均使用新制备的膜丝;样品洗净干燥后用于傅里叶红外扫描 (FTIR)、电镜扫描 (FESEM) 和接触角测试.

1.3 检测方法

有机物截留率:恒温水浴状态下,采用图 1 装置,将 50 cm 膜丝固定,调节膜通量为 70 L/(m²·h),收集原水和过滤开始到过滤 30 min 的膜出水,截留率 $R = (\rho_0 - \rho_1) / \rho_0 \times 100\%$ (ρ_0 和 ρ_1 分别为原水和膜出水的 TOC 质量浓度);单位压强纯水通量:恒温水浴状态下,采用图 1 装置,固定 50 cm 膜丝,过滤纯水,调节膜通量为 70 L/(m²·h),采集跨膜压差,计算单位压强纯水通量;扫描电镜:采用发射场扫描电镜 (FESEM, MIRA3, TESCAN, 捷克),膜丝洗净后真空冷冻干燥 24 h,扫描膜表面,液氮冷冻 30 s 后折断扫描膜丝横断面^[19];拉伸性能:采用小型电子拉力机 (CMT6530, MTS, 中国),样品洗净保持润湿,取 10 cm 膜丝以 200 mm/min 的拉伸速度进行拉断实验,检测膜丝的最大拉断力和断裂伸长率^[20];接触角:采用接触角测定仪 (Drop Shape Analyzer-DSA30, 德国),样品用乙醇超声洗净,再用纯水超声洗净,真空干燥 24 h 剖开压平后检测膜表面接触角;红外扫描:采用显微红外光谱仪 (VERTEX, 布鲁克, 德国),膜丝真空干燥 24 h 后剖开压成薄片,扫描膜表面^[21].

2 结果与讨论

2.1 清洗剂对 PVDF 膜截留性能和通量的影响

图 2 为酸碱和氧化清洗剂老化处理后, PVDF 超滤膜对原水 TOC 的去除效果,对照组膜对原水 TOC 的去除率为 36%,随着老化时间的延长,碱和氧化剂老化后超滤膜对 TOC 的去除率逐渐降低.其中, NaOH 和 NaClO 对 TOC 去除率影响较大,老化 75 d 后 TOC 去除率分别降低至 15% 和 17%; Na₂CO₃ 影响较小,老化 75 d 后去除率仍为 27%. TOC 去除率降低的原因主要包括两个方面:1) 清洗剂对超滤膜的老化通常会导致膜孔径发生变化,超滤膜对颗粒物的截留性能受孔径大小和分布的影响最大^[22],因此,老化后超滤膜对颗粒态有机物的截留效果可能下降;2) 老化后超滤膜的疏水性增强(表 1),可能导致其对溶解态有机物的吸附能力下降.因此,超滤膜老化后膜结构和表面性质的变化是 TOC 去除率降低的主要原因. HCl 老化后, TOC 去除率略微增加,与对照组膜差别不大,说明 HCl 对膜的影响较小.

图 3 为恒温、恒通量条件下,不同清洗剂老化后 PVDF 超滤膜单位压强纯水通量.对照组膜初始通量为 2 L/(m²·h·kPa),经酸碱及氧化清洗剂处老化

处理后,膜通量均有不同程度的增加,而且变化趋势均为:老化初期通量增加速率快,之后趋于稳定。 Na_2CO_3 和 NaOH 对超滤膜的老化主要发生在前15 d,老化后平均单位压强通量分别提高约 51% 和 62%。被 NaClO 处理的膜,其老化主要发生在前45 d,老化后平均单位压强通量提高了 74%; HCl 和柠檬酸老化 75 d后,膜通量趋于稳定,单位压强通量分别提高了 40% 和 38%,通量变化小于其他清洗剂。由通量的变化规律可知,超滤膜的老化主要发生在老化初期,且碱性和氧化清洗剂对膜通量的影响大于酸性清洗剂,这与前文 TOC 去除率的变化规律一致。膜通量主要受膜孔径的影响,同时与膜表面亲水性和膜材料孔隙率有关^[22]。老化后膜通量发生改变,表明膜孔径、膜亲水性和孔隙率等性能和结构参数发生了变化。

图 4 为对照组膜和清洗剂老化 45 d 后 PVDF 超滤膜表面的扫描电镜图。对照组膜表面孔径分布在 10~50 nm。碱性和氧化清洗剂老化后,超滤膜的表面形貌发生了改变,其中变化最大的为 NaOH 和 NaClO 老化后的膜,其次为 Na_2CO_3 。膜表面形貌的改变可能是因为:高分子化合物的化学键在清洗剂的作用下断裂^[10,23],膜表面的化学组成和结构发生了改变^[24]所致。 HCl 和柠檬酸老化对膜的表面形态影响不明显,特别是柠檬酸,这与其通量升高幅度较低和 TOC 截留率较高相一致。

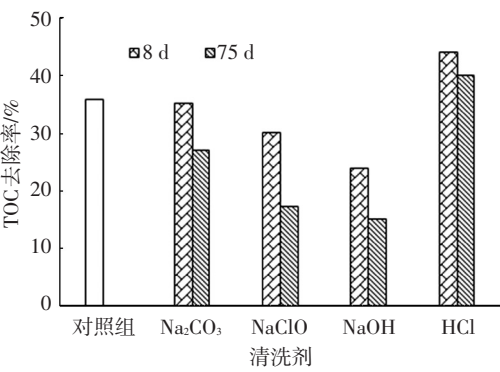


图 2 清洗剂老化前后膜的 TOC 去除效果

Fig.2 Removals of TOC by virgin membrane and membranes exposed to different cleaning agents

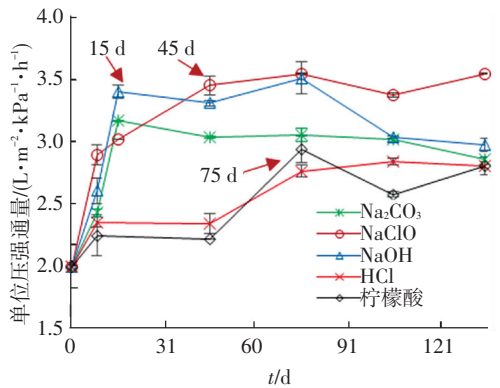


图 3 清洗剂对 PVDF 膜通量的影响

Fig.3 Effects of different cleaning agents on water flux of PVDF membranes

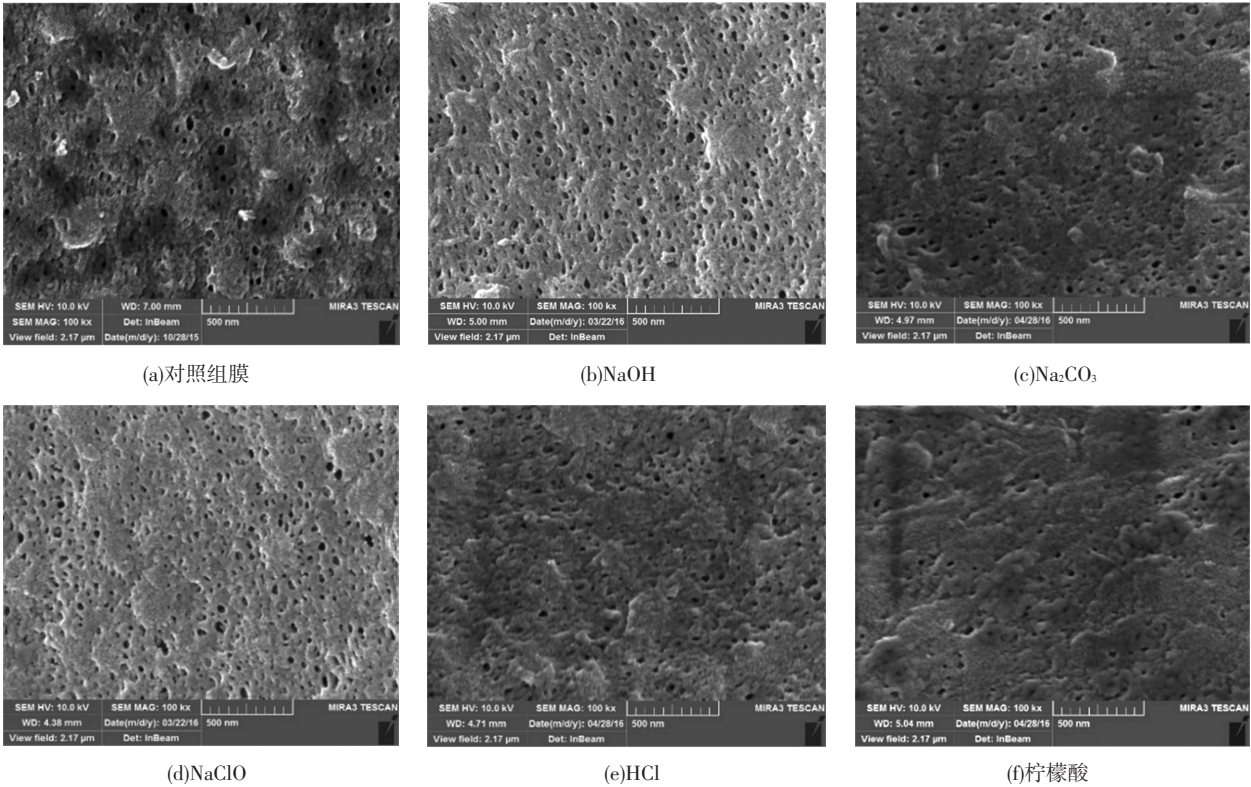


图 4 对照组膜和清洗剂老化后 PVDF 膜表面扫描电镜图像

Fig.4 Typical SEM images of virgin membranes and membranes exposed to different cleaning agents

2.2 清洗剂对 PVDF 膜机械性能的影响

图 5、6 分别为清洗剂老化后 PVDF 超滤膜的最大拉断力和断裂伸长率。对照组膜的最大拉断力和断裂伸长率为 4.35 N 和 140%。经不同老化剂处理后,最大拉断力和断裂伸长率降低,降低幅度为:NaOH> Na₂CO₃>NaClO>HCl>柠檬酸。碱性清洗剂,特别是 NaOH 对超滤膜的机械性能影响大于氧化性清洗剂。且随着老化时间延长,碱性和氧化性清洗剂对超滤膜的破坏随之加强,说明此类清洗剂对超滤膜有持续的破坏作用。NaOH 老化 15 d 后,超滤膜最大拉断力和断裂伸长率分别降低 11% 和 20%。特殊的是,酸性清洗剂对膜的机械性能影响很小,经 HCl 老化 15 d 后最大拉断力和断裂伸长率分别降低 4% 和 11%,柠檬酸的影响则更低。酸性清洗剂老化后,膜的机械性能并未随着老化时间的延长而显著降低,说明其对膜的老化程度较弱,且速率很慢。

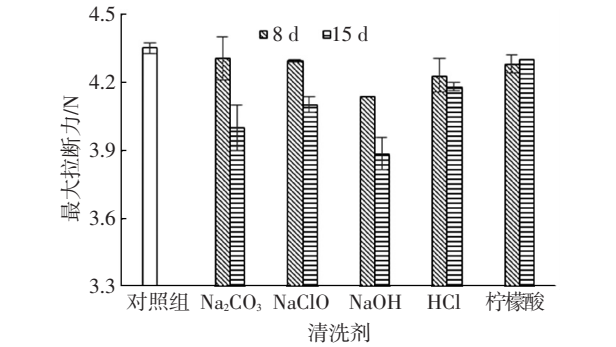


图 5 清洗剂老化前后 PVDF 膜的最大拉断力
Fig. 5 Maximum tensile force of virgin membrane and membranes exposed to different agents

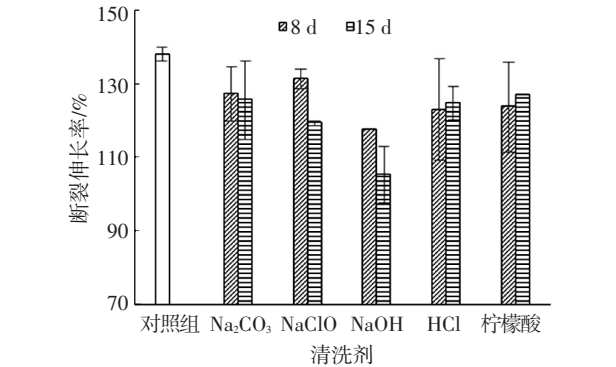
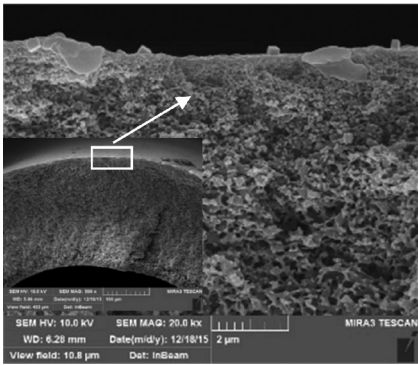


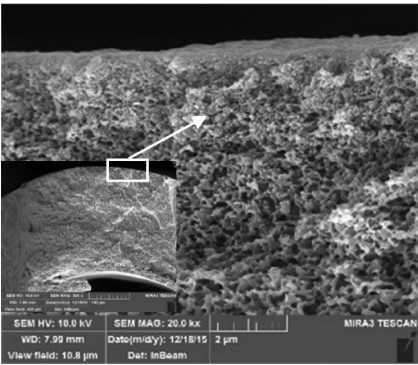
图 6 清洗剂老化前后 PVDF 膜的断裂伸长率
Fig. 6 Elongation at break of virgin membrane and membranes exposed to different cleaning agents

实验还发现,经 NaOH 和 Na₂CO₃ 老化后超滤膜的横截面由白色变为棕色,这是由于清洗剂中氢氧根与 PVDF 膜发生反应,改变了 PVDF 的化学键,生成有色基团所致。这说明老化不但破坏了膜的分离层(图 4),也破坏了支撑层,导致膜的结构和化学组分发生变化。超滤膜的机械性能通常由支撑层决定,因此老化后超滤膜的机械性能变差,且以碱性清洗

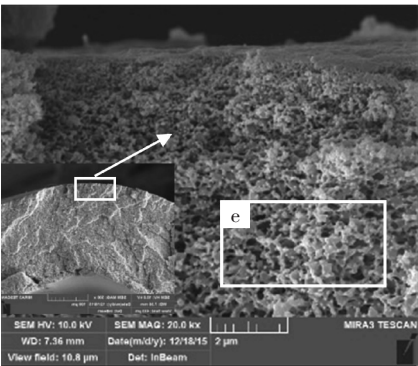
剂对其的机械性能影响最为显著。
图 7 为对照组膜和经老化处理 45 d 后 PVDF 超滤膜横断面的扫描电镜图像。



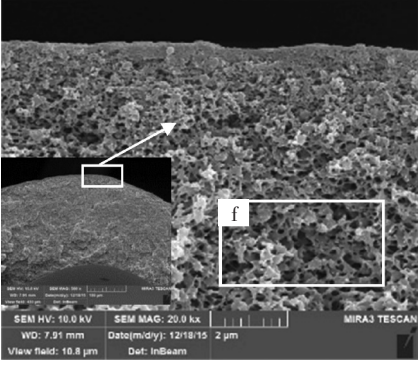
(a) 对照组



(b) HCl



(c) NaClO



(d) NaOH

图 7 对照组膜和清洗剂老化后 PVDF 膜横断面扫描电镜图像
Fig. 7 Cross section SEM images of virgin membrane and membranes exposed to different cleaning agents

由图 7 可以看出,对照组膜的横断面平滑,结构均匀,分离层质地紧密,厚度 200~300 nm(图 7(a)).经老化剂处理后断面均出现片状断裂.经 NaOH 和 NaClO 老化后支承层结构变得疏松,材料“孔洞”变大(图 7(e)、(f)),并且 NaOH 对支承层“孔洞”的影响比 NaClO 大.经 HCl 老化后支承层的结构变化不明显.可见,清洗剂特别是碱性和氧化性清洗剂的使用破坏了 PVDF 超滤膜的支承层结构,导致其机械性能变差(图 5、6),且影响顺序为 NaOH>NaClO>HCl.

2.3 清洗剂对 PVDF 膜亲水性的影响

作为超滤膜的原材料,PVDF 的憎水性影响其通量,通常需要通过表层改性等方法来改变膜表面亲水性^[25].表 1 为纯水和不同清洗剂浸泡 75 d 后膜表面的接触角.可见,清洗剂的使用会导致 PVDF 膜表面接触角增大.经 NaClO、NaOH 和 Na₂CO₃ 老化 75 d 后,接触角分别增大 13.4°、7.4°和 7.2°.NaClO 对接触角的影响显著高于 NaOH,这与 Rabuni 等^[16]的研究结果一致.酸性清洗剂对膜表面亲水性影响不明显.清洗剂的使用会导致 PVDF 膜亲水性的改变^[16],膜表面的亲水性主要受其粗糙度的影响,同时膜表面孔径和膜表面材料也有一定的影响^[22].PVDF 超滤膜经老化后亲水性减弱可能是膜表面粗糙度降低所致,因为膜表面扫描电镜结果(图 4)显示,清洗剂老化后膜表面“突起”退化或消失,膜孔锐利的边缘模糊化,膜表面趋于平整.因此,清洗剂对膜表面粗糙度的影响可能是膜表面亲水性变化的主要原因之一.另外,老化后可能在膜表面产生了憎水性基团,这也可导致膜的亲水性下降.

表 1 纯水和不同清洗剂老化后 PVDF 膜表面接触角

Tab. 1 Contact angles of virgin PVDF membrane and membranes exposed to different cleaning agents (°)

纯水	NaOH	NaClO	Na ₂ CO ₃	HCl	柠檬酸
91.1±0.6	98.5±0.8	104.5±1.4	98.2±2.9	94.0±1.8	91.7±0.45

图 8 为对照组膜和清洗剂老化 75 d 后 PVDF 超滤膜表面的 FTIR 图谱.超滤膜老化前后 PVDF 超滤膜在 841,880 cm⁻¹(C—C 骨架的伸缩振动),1 072,1 178 cm⁻¹(C—F₂ 和 C—F 的伸缩振动),1 233,1 277,1 402 cm⁻¹(CH₂ 变形振动),3 020,2 980 cm⁻¹波数处出现的峰为 PVDF 的特征峰^[26].老化后 PVDF 特征峰均有不同程度的加强.Na₂CO₃ 对 PVDF 在特征峰的影响明显大于其他清洗剂,特征峰的升高意味着清洗剂的使用使超滤膜的 PVDF 特征加强,这可能是因为膜表面的改性层与清洗剂发生反应后受损,暴露出纯 PVDF 支承层材料所致.清洗剂老化后的膜,表面生成了 C=C 键和 C=O 键,

导致 1 652 处和 1 720 cm⁻¹ 处的峰强增加.这说明老化过程中膜材料发生了脱氯化氢反应^[27],生成含有上述两种化学键的化学组分,且 NaOH 和 Na₂CO₃ 对该过程的影响程度大于 HCl 和 NaClO.

值得注意的是,在 2 800~3 050 cm⁻¹之间也出现了微小的峰强变化(图 8(b)),具体为:表征烷烃中 C—H₂ 和 C—H₃ 伸缩振动的峰明显加强,而 3 020 cm⁻¹处表征烯烃中 C—H 伸缩振动的峰(PVDF 特征峰)减弱(图 8(b)).烯烃中 C—H 振动峰的存在可能与超滤膜中仍存在含 C=C 不饱和键的烃类有关,其减弱意味着不饱和键的破坏.而烷烃中 C—H₂ 和 C—H₃ 特征峰的增强则可说明 PVDF 中氟被取代及烷烃的形成.上述变化均说明膜材料偏离了 PVDF 的特征,这可能导致超滤膜机械性能的降低,但其具体机理尚不清晰.

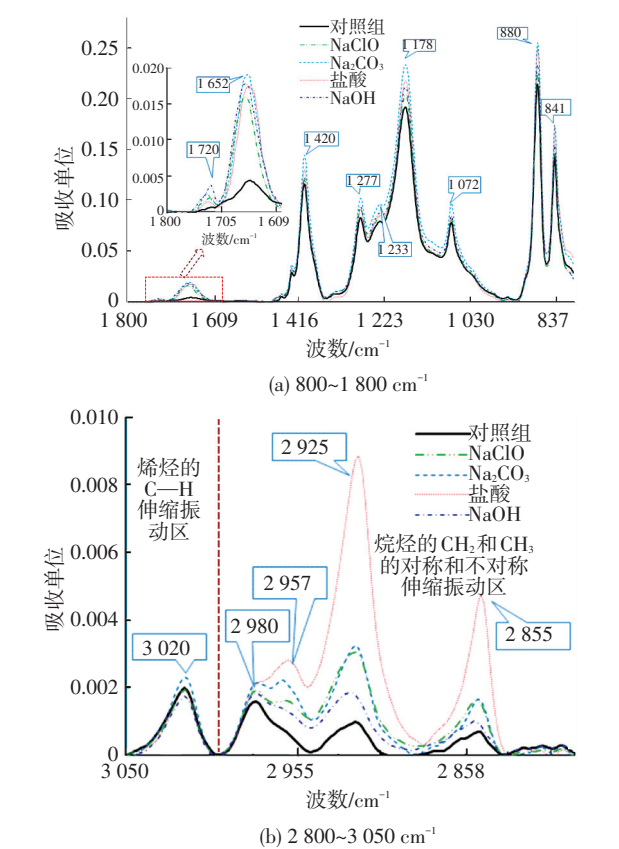


图 8 对照组和清洗剂老化后 PVDF 膜表面红外光谱

Fig.8 Typical FTIR spectra of the surface of virgin membrane and membranes exposed to different cleaning agents

3 结 论

- 1) 低浓度的 NaOH、Na₂CO₃ 和 NaClO 老化导致超滤膜孔径增大,膜孔数增多,老化 75 d 后,TOC 截留率从 36% 分别降低至 15%、27% 和 17%.
- 2) NaOH、Na₂CO₃ 和 NaClO 老化 15 d 后,最大拉断力分别降低 11%、8% 和 6%,HCl 和柠檬酸对 PVDF 超滤膜影响很小.

3)清洗剂老化使 PVDF 超滤膜亲水性降低, NaClO 影响最大, 老化 15 d 后膜表面接触角增大 13.4°, HCl 和柠檬酸对膜表面亲水性基本无影响。

4)PVDF 的脱氟化氢作用并生成 C=O 和 C=C 键是清洗剂对超滤膜产生老化作用的重要原因, 老化也使膜表面产生了不含氟的烷烃化学组分, 这也可能是膜老化的原因之一。

参考文献

- [1] ULBRICHT M. Advanced functional polymer membranes[J]. Polymer, 2006, 47(7): 2217–2262.
- [2] LIU F, HASHIM N A, LIU Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Fuel & Energy Abstracts, 2011, 375(1): 1–27.
- [3] HAGEN K. Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment [J]. Desalination, 1998, 119(1): 85–91.
- [4] BHAVANA S K, SIMON H D, MELISSA J B, et al. Removal of Escherichia coli after treatment using ozonation-ultrafiltration with iron oxide-coated membranes [J]. Ozone Science & Engineering, 2007, 29(2): 75–84.
- [5] 张玲玲, 顾平. 微滤和超滤膜技术处理微污染源水的研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2008, 28(5): 103–109.
ZHANG L, GU P. Research progress in microfiltration and ultrafiltration technology for treatment of micro-polluted raw water [J]. Membrane Science and Technology, 2008, 28(5): 103–109.
- [6] GAO W, LIANG H, MA J, et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review [J]. Desalination, 2011, 272(1): 1–8.
- [7] PUSPITASARI V, GRANVILLE A, LE-CLECH P, et al. Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane [J]. Separation & Purification Technology, 2010, 72(3): 301–308.
- [8] REGULA C, CARRETIER E, WYART Y, et al. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review [J]. Water Research, 2014, 56(6): 325–365.
- [9] 莫隍, 黄霞, 吴金玲, 等. 混凝-微滤膜净水工艺的膜污染特征及其清洗 [J]. 中国环境科学, 2002, 22(3): 258–262.
MO L, HUANG X, WU J, et al. Characteristics of membrane pollution and its cleaning in a coagulation-microfiltration combination process for water purification [J]. China Environmental Science, 2002, 22(3): 258–262.
- [10] ARKHANGELSKY E, KUZMENKO D, GITIS V. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 305(1): 176–184.
- [11] D'SOUZA N M, MAWSON A J. Membrane cleaning in the dairy industry: A review. [J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2005, 45(2): 125–134.
- [12] PORCELLI N, JUDD S. Chemical cleaning of potable water membranes: A review [J]. Separation & Purification Technology, 2010, 71(2): 137–143.
- [13] ABDULLAH S Z, BÉRUBÉ P R. Assessing the effects of sodium hypochlorite exposure on the characteristics of PVDF based membranes [J]. Water Research, 2013, 47(14): 5392–5399.
- [14] ANTÓN E, ÁLVAREZ J R, PALACIO L, et al. Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes under long-term exposures to alkaline and acidic cleaning solutions [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 134: 178–195.
- [15] HASHIM N A, LIU Y, LI K. Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution [J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(8): 1565–1575.
- [16] RABUNI M F, SULAIMAN N M N, AROUA M K, et al. Impact of in situ physical and chemical cleaning on PVDF membrane properties and performances [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 122(122): 426–435.
- [17] RABUNI M F, SULAIMAN N M N, AROUA M K, et al. Effects of alkaline environments at mild conditions on the stability of PVDF membrane: an experimental study [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(45): 15874–15882.
- [18] 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 & Purification Technology, 2013, 103(2): 119–138.
- [19] ABDULLAH S Z, BÉRUBÉ P R, HORNE D J. SEM imaging of membranes: Importance of sample preparation and imaging parameters [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463(15): 113–125.
- [20] 于涛, 王聪, 于小焱, 等. 聚偏氟乙烯中空纤维膜拉伸性能测试方法的研究 [J]. 膜科学与技术, 2014, 34(2): 66–71.
YU T, WANG C, YU X, et al. Research on test method of tensile properties of PVDF hollow fiber membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2014, 34(2): 66–71.
- [21] BELFER S, FAINTCHAIN R, PURINSON Y, et al. Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 172(1): 113–124.
- [22] 王争辉, 马军. 超滤膜透水、截留性能与接触角内在联系分析 [C]//2008 年全国博士生学术论坛——能源与环境领域论文集. 杭州, 2008.
WANG Z, MA J. Analysis of the relations between permeability, retention capability and contact angle of the ultrafiltration membranes [C]. 2008.
- [23] GAUDICHET-MAURIN E, THOMINETTE F. Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 282(1): 198–204.
- [24] 冯昆鹏, 袁博, 杨慎思, 等. 次氯酸钠清洗条件对 PVDF 微滤膜结构的损伤和性能的影响 [J]. 膜科学与技术, 2015, 35(3): 51–56.
FENG K, YUAN B, YANG S, et al. Impacts of sodium hypochlorite cleaning conditions on the damage of PVDF microfiltration membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2015, 35(3): 51–56.
- [25] 张春华, 杨峰, 刘则中. PVDF 超滤膜材料表面亲水性改性技术 [J]. 材料保护, 2013, 46(S2): 167–168.
ZHANG C, YANG F, LIU Z. Surface hydrophilic modification methods of PVDF ultrafiltration membrane [J]. Materials Protection, 2013, 46(S2): 167–168.
- [26] GREGORIO R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(4): 3272–3279.