

戊二醛交联 PVDF/PVA 共混超滤膜的制备及其抗污染性

廖正伟^{1,2}, 贺酰淑^{1,2}, 宋锦峰³, 孟晓荣^{2,3}

(1. 陕西水务集团水务科技有限公司, 陕西 西安 710004; 2. 陕西省膜分离技术研究院, 陕西 西安 710055; 3. 西安建筑科技大学 理学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 以溶液相转化法制备 PVA 共混 PVDF 超滤膜, 考察了戊二醛(GA)化学交联反应程度对 PVDF/PVA 共混超滤膜界面性质、微观构造及其抗污染性能的影响。结果表明:适度的交联反应有利于提高共混膜的机械强度;与超滤膜表面相比,GA 交联对 PVDF/PVA 共混膜内部结构影响甚微;GA 交联反应程度过高,会造成 PVDF/PVA 共混膜表面结构趋于致密,通量下降,但蛋白质截留能力提高,透水稳定性增强;GA 交联能有效防止 BSA 在 PVDF/PVA 膜面的堵塞污染,减缓 BSA 过滤过程中的比通量下降率,提高通量恢复率,增强抗污染能力。但 GA 交联度的选择与 PVDF/PVA 共混膜组成有关:当原膜结构疏松且 PVA 含量较低时,宜选择较低浓度的 GA 溶液且交联时间不宜过长;而原膜结构较为致密且 PVA 含量较高时,提高 GA 浓度和增加交联反应时间,则有利于膜内部 PVA 得到交联,以保证膜结构的稳定性。

关键词: 超滤膜; PVDF/PVA 共混膜; 戊二醛; 化学交联

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)19-0023-07

Preparation, Characterization of Glutaraldehyde Crosslinked PVDF/PVA Blend Ultrafiltration Membrane and Its Anti-fouling Properties

LIAO Zheng-wei^{1,2}, HE Xian-shu^{1,2}, SONG Jin-feng³, MENG Xiao-rong^{2,3}

(1. Shaanxi Water Affairs Group Water Science & Technology Co. Ltd., Xi'an 710004, China; 2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China; 3. School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The PVA blend PVDF ultrafiltration membrane was prepared by solution phase transformation, and the effect of the degree of chemical crosslinking reaction of glutaraldehyde (GA) on the interfacial properties, microstructure and anti-fouling properties of the PVDF/PVA blend ultrafiltration membrane was investigated. The results showed that proper crosslinking reaction could improve the mechanical strength of blend membranes. Compared with the surface structure of the ultrafiltration membrane, GA crosslinking reaction had little effect on the internal structure of the PVDF/PVA blend membranes. The high degree of crosslinking reaction of GA led to the densification of the surface structure of the PVDF/PVA blend membrane and the decrease of flux, while the retention ability of protein was increased and the stability of water permeable was enhanced. GA crosslinking could effectively prevent the BSA from blocking pollution on the PVDF/PVA membrane surface, decrease the specific flux in the BSA

filtration process, increase the flux recovery, and enhance the anti-fouling ability. However, the selection of GA crosslinking degree was related to the composition of PVDF/PVA blend membrane. When the structure of the original membrane was loose and the content of PVA was relatively low, it needed to choose a lower concentration of GA solution and the crosslinking time should not be too long. When the structure of the original membrane was more compact and the content of PVA was high, the increase of the concentration of GA and the crosslinking time were beneficial to crosslink PVA into the membrane, making the membrane structure more stable.

Key words: ultrafiltration membrane; PVDF/PVA blend membrane; glutaraldehyde; chemical crosslinking

与传统处理工艺相比,膜分离技术效能稳定、占地较小且操作管理简单,已成为水处理领域的重要技术,得到了较多关注。以聚合物为基材的超滤技术,近年来在水处理领域被迅速推广^[1,2]。但城市污水二级生化处理出水中含有大量组分复杂的有机物(EfOM),极易引起疏水性的聚合物基微/超滤膜污染而导致膜通量衰减,成为影响膜法污水再生回用的技术瓶颈。聚偏氟乙烯(PVDF)以其优异的综合性能,在膜分离技术领域得到了广泛的应用^[3]。但由于PVDF疏水性较高,与水分子之间无氢键作用,且易与疏水性物质如蛋白质等结合,造成以PVDF为基材的微/超滤膜在过滤过程中的膜阻力较大,并易形成膜污染^[4],导致PVDF微/超滤膜的应用受到了极大的限制^[5,6]。对微/超滤膜进行亲水化改性,是提高其抗污染性的重要途径。但与树脂本体材料的化学改性和膜表面涂敷改性相比,通过与亲水化材料直接共混改性,因操作简单、效果明显而颇受关注^[7]。

聚乙烯醇(PVA)是最常被用于亲水化共混改性的聚合物材料之一^[8]。而PVDF/PVA共混超滤膜的相关工作也已开展^[9~11]。但PVA共混改性后的膜在运行过程中,高亲水性的PVA会逐渐溶于水而流失,导致亲水改性效果不稳定;同时,PVA的溶胀甚至溶解行为,也会破坏膜结构而降低其过滤稳定性。因此,对PVA进行必要的固定,以保持亲水化改性效果的持久稳定,是一项非常有意义的研究工作。

PVA富含羟基活性官能团,通过二醛类物质的醛基与羟基间的缩醛化反应,可实现PVA的有效交联,且该方法操作简单,产物的化学性质相对稳定,是PVA共混材料最常用的固定化方法^[12~14]。牛血清蛋白(BSA)在微/超滤领域常被作为疏水性污染

物标准物,用于研究膜污染行为^[15]。因此,笔者以DMAc为共溶剂,通过溶液相转化法,制备了两种不同共混比的PVDF/PVA超滤膜。以戊二醛(GA)为交联剂,GA溶液的浓度和反应时间为交联程度的控制因素,考察戊二醛化学交联对PVDF/PVA共混膜的结构、性质及其超滤性能的影响规律。并以BSA为模拟污染物考察超滤膜通量衰减行为,评价戊二醛交联PVDF/PVA共混膜的抗污染性。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

PVDF(Solef 1015),PVA(聚合度为2 600,水解度为98.5%,Sigma),DMAc(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),戊二醛(分析纯,国药集团北京化学试剂厂),牛血清蛋白(上海蓝季),浓盐酸(化学纯,西安三浦精细化工厂),氮气(普通市售)。

1.2 戊二醛交联PVDF/PVA共混膜的制备与表征

膜制备:将一定质量的PVDF、PVA溶于DMAc溶剂中,设定聚合物浓度分别为18%和20%,PVDF/PVA的比例分别为6:1、4:1。80℃条件下溶解搅拌24h,去离子水作凝胶浴,室温下通过浸没沉淀相转化法制膜。膜在凝固浴中分相2h后取出,分别浸于浓度为1%和3%的戊二醛盐酸水溶液中,交联处理0.5~2h,取出,用去离子水反复清洗后备用。

采用IRprestige-21表征膜化学组成,膜干燥处理,扫描波数范围为400~4 000 cm⁻¹,扫描精度为4 cm⁻¹,室温;采用D/max-2400型X-粉末衍射仪表征膜结晶性能,连续扫描,Cu-K α 辐射($K=0.154$ nm),管电压为46 kV,电流为100 mA,扫描范围(2θ)为3°~60°,扫描速率为2°/min;形貌和结构特征通过扫描电镜JSM5800测定;膜孔隙率(ε)、孔径(r)分别采用湿膜干重法和流速法测定;膜力

学性能采用 HD021NS 电子单纱强力仪(南通宏大实验仪器有限公司)进行测试,膜试样裁剪为 1 cm × 10 cm 的条状,走速为 5 cm/min。

1.3 PVDF/PVA 共混膜的超滤性能

采用 MSC300 超滤装置在线检测膜纯水通量和 BSA 截留率,评价膜超滤性能,测试条件:25 ℃ 室温,氮气 0.15 MPa 预压,工作压力为 0.1 MPa,BSA 浓度为 0.1 g/L;通量衰减率(m)采用公式(1)计算;BSA 污染度和水洗恢复度采用公式(2)和(3)计算。

$$m = (1 - J_{w1}/J_p) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{BSA 污染度} = (1 - J/J_p) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{通量恢复度} = J_{w2}/J_p \times 100\% \quad (3)$$

式中 J_{w1} ——膜的初始通量

J_p ——膜经压密后的稳态纯水通量

J ——加入 BSA 后测定的稳态纯水渗透通量

J_{w2} ——经过清洗后测定的稳态纯水通量

2 结果与讨论

2.1 GA 化学交联 PVDF/PVA 共混膜的理化性质

图 1 为 18%、4:1 的 PVDF/PVA 共混膜经 GA 交联前后的红外谱图。可以看出,随着 GA 浓度增大以及反应时间延长,共混膜交联度增加,原膜中位于 3 300 cm^{-1} 附近的羟基伸缩振动吸收峰逐渐减弱并几近消失,说明交联反应主要发生在羟基上。因此,随着交联程度的增加,羟基数目减少。同时在共混膜中,亚甲基($-\text{CH}_2-$)在位于 2 860、2 960 cm^{-1} 处的吸收峰增强,其中应该包含有交联剂戊二醛中亚甲基的贡献。

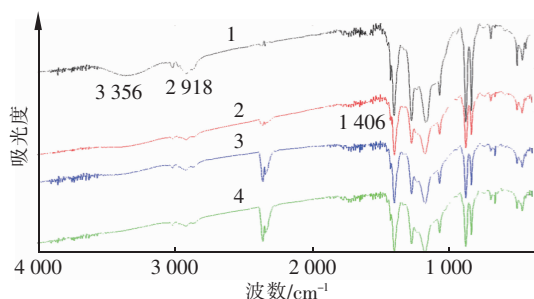


图 1 GA 交联 PVDF/PVA 膜的红外谱图

(1. 18%、4:1 原膜; 2. 1% GA、0.5 h; 3. 3% GA、0.5 h; 4. 3% GA、2 h)

Fig. 1 IR of PVDF/PVA membrane with different crosslinking degree

图 2 为 18%、4:1 共混膜经 GA 交联前后的

XRD 图(图中 1~4 的条件同图 1)。可知交联度对膜结晶性能影响不明显。但在交联反应程度较高时,如经 3% GA 交联 2 h 后,位于 20.8° 处的 β 晶型衍射峰有分峰出现,峰数增多,位于 26.6° 的 α 晶型衍射峰有一定的增强。

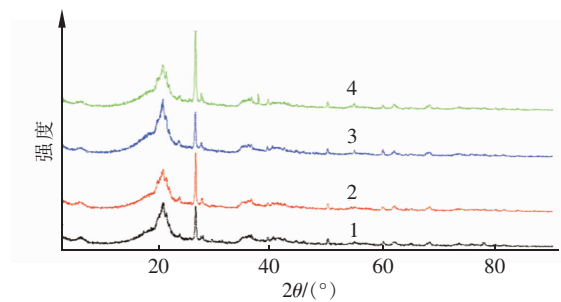


图 2 GA 交联 PVDF/PVA 膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD of PVDF/PVA membrane with different crosslinking degree

图 3 为 GA 交联对 PVDF/PVA 共混膜拉伸性能的影响。可知 GA 浓度对交联膜机械性能的影响与基膜有关。

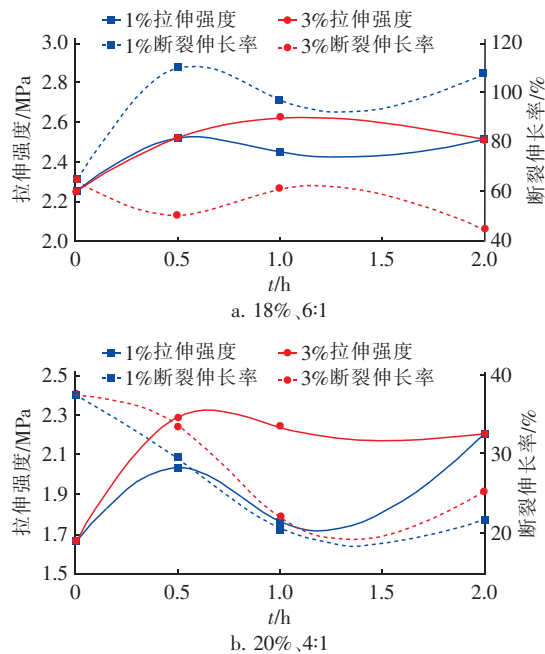


图 3 GA 交联对 PVDF/PVA 共混膜拉伸性能的影响

Fig. 3 Effect of GA crosslinking on tensile properties of PVDF/PVA membrane

对于 18%、6:1 的膜,GA 交联有效提高了拉伸强度,且经低浓度 GA(1%) 交联后对断裂伸长率的改善更加有效。而对于 20%、4:1 的膜,高浓度 GA 交联对其拉伸性能的影响好于低浓度 GA,并随

着反应时间的延长,膜的断裂伸长率下降较为迅速。这可能与基膜结构和 PVA 含量对交联反应程度的敏感性有关。交联剂浓度较低时交联反应条件温和,有利于交联剂向膜内部扩散,而在高浓度 GA 下,交联易发生在膜表面。对于 PVA 含量较高的膜,因反应速率较快,表面反应更易发生。过高的 GA 浓度会造成膜表面交联过度,膜脆性增加从而导致伸长率下降。

2.2 GA 交联对膜结构和形貌的影响

GA 交联前后 PVDF/PVA 共混膜的孔径、孔隙率等表面结构参数见表 1。

表 1 GA 交联 PVDF/PVA 共混膜的结构参数

Tab. 1 Structural parameters of PVDF/PVA membranes

项 目		18%、6：1		18%、4：1		20%、4：1	
		$\varepsilon/\%$	r/nm	$\varepsilon/\%$	r/nm	$\varepsilon/\%$	r/nm
交联前		81.81	63.93	90.21	35.98	91.21	33.36
0.5 h	GA = 1%	90.03	17.33	81.9	28.16	90.24	28.17
	GA = 3%	94.91	23.63	98.66	22.56	75.82	20.52
1.0 h	GA = 1%	97.00	27.98	81.59	37.38	90.07	37.56
	GA = 3%	93.53	28.76	98.68	24.57	84.19	16.48
2.0 h	GA = 1%	97.14	16.40	81.72	27.93	89.33	17.45
	GA = 3%	94.77	25.25	99.22	25.89	82.44	17.88

数据显示,3 种共混膜的孔径和孔隙率在 GA 交联前后并无一致性的变化规律。就总体而言,3 种共混膜的孔径经 GA 交联后均有所下降,这符合化学交联会导致膜孔致密化的基本规则。但是各膜的孔隙率变化差异性较大,其中,18%、6:1 基膜经 GA 交联后,孔隙率增大,或许是因为交联改变了膜的结构特性,这也是所希望的研究结果。但 18%、4:1 基膜经 3% 的 GA 交联后的孔隙率均高于 GA 为 1% 的,而 20%、4:1 的却恰好与其相反,但尚能保持与原膜间的相对稳定性。这可能与两种共混膜基体自身的结构致密性以及膜中 PVA 的分布状态有关。PVA 含量较高时,高浓度的 GA 能迅速与 PVA 发生交联导致孔隙率下降。20%、4:1 膜在高浓度 GA 交联后导致膜皮层更加致密,或许因此妨碍了 GA 与膜内部的交联反应。

此外,出现上述结果也与孔隙率和孔径的获取采用的是湿膜干重法和流速法有关,当膜材料自身的亲水性较强时,膜对水分的保持性和膜的压密性均会对这两个参数产生较大的干扰。尽管如此,表 1 数据反映了低浓度铸膜液因原膜的孔结构较为疏松,GA 交联过程中化学物质的交换较为便利,反应

程度随浓度和时间的增加而变化显著。同时,GA 浓度对膜孔径的影响较反应时间更加明显,说明 GA 与 PVA 的化学反应速率较快,交联对膜表皮层孔径的影响较为显著。

图 4 为各系列 PVDF/PVA 共混膜经戊二醛化学交联反应后的膜表面和断面形貌。可以看出,18% 聚合物浓度下所形成的共混膜结构较为疏松,而 20% 组成的共混膜的结构较为致密。经 GA 交联后,膜表面均趋于致密,但断面变化有差异。其中 20%、4:1 和 18%、4:1 膜的断面亚层结构趋于致密,并随着交联反应时间延长,即交联度的增加,膜表面致密程度加大,孔径减小甚至部分消失。说明 PVA 含量较高的共混膜对交联反应程度更加敏感。

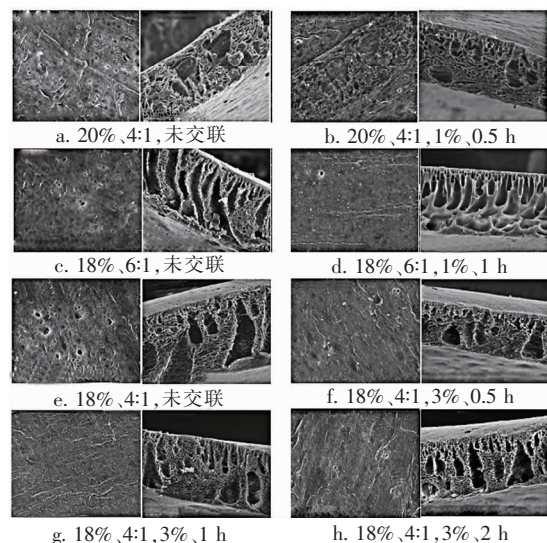
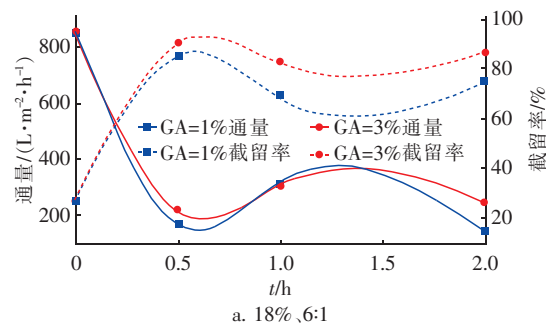


图 4 不同比例膜在各种交联条件下的 SEM 照片
(左为表面形貌,标尺为 20 μm ;右为断面结构,标尺为 100 μm)

Fig. 4 SEM of different proportions membrane under different crosslinking conditions

2.3 GA 交联对 PVDF/PVA 膜超滤性能的影响

图 5 为 PVDF/PVA 共混膜交联反应前后,纯水通量及 BSA 截留率的变化。



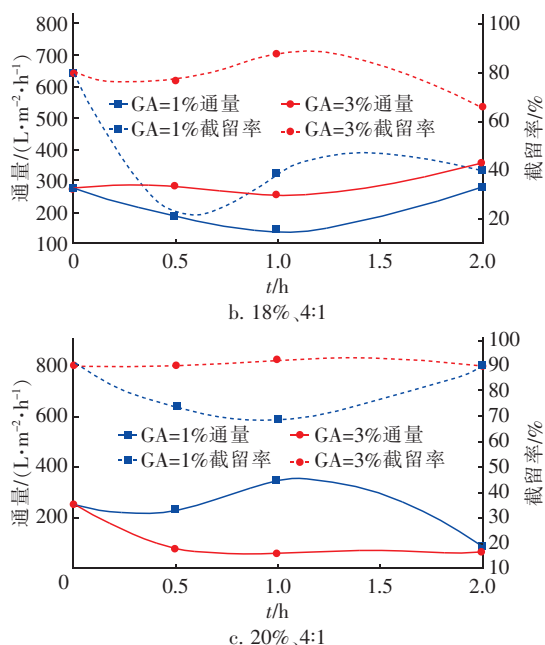


图 5 GA 交联时间对 PVDF/PVA 共混膜渗透性能的影响

Fig. 5 Effect of GA crosslinking time on permeability of PVDF/PVA membrane

由图 5 可见,GA 交联对膜渗透性能的影响与膜组成关系密切。18%、6:1 膜随 GA 交联反应时间的增加,通量大幅度降低,截留率则迅速升高,这与

图 4 及表 1 的数据是吻合的,说明膜结构因交联处理后趋于致密;但 18%、4:1 膜在交联前后的渗透性能并没有明显的变化,其原因可能是原膜本身结构较好,表层的交联反应对膜的性能影响不大。当然,GA 为 3% 下的交联反应对膜的截留率还是有明显促进的;20%、4:1 膜系列中,除去个别基膜选取差异带来的影响,变化规律与 18%、4:1 的相似。上述变化规律说明,GA 交联对原结构较为疏松的 PVDF/PVA 共混膜的结构和性能所产生的影响,要远高于较为致密的基膜;在 PVA 含量较高时,GA 交联反应程度对膜表面和内部结构的影响较大;高聚合物浓度时(20%),因基膜本身致密,且 PVA 绝对含量高,由此,高浓度的 GA 致使交联反应迅速发生后表面更加致密,因此在交联反应的后期时间对其影响不大。

2.4 交联对膜透水稳定性及抗污染性能的影响

图 6 为 GA 交联不同组成比的 PVDF/PVA 共混膜,在运行 20 min 内膜纯水通量的变化。共混膜经交联处理后,排除基膜选取差异,均表现出通量衰减减小,膜透水性能稳定的特征;交联膜的通量衰减程度因初始通量的下降而降低,但个别较高通量的交联膜仍存在较大的通量衰减。

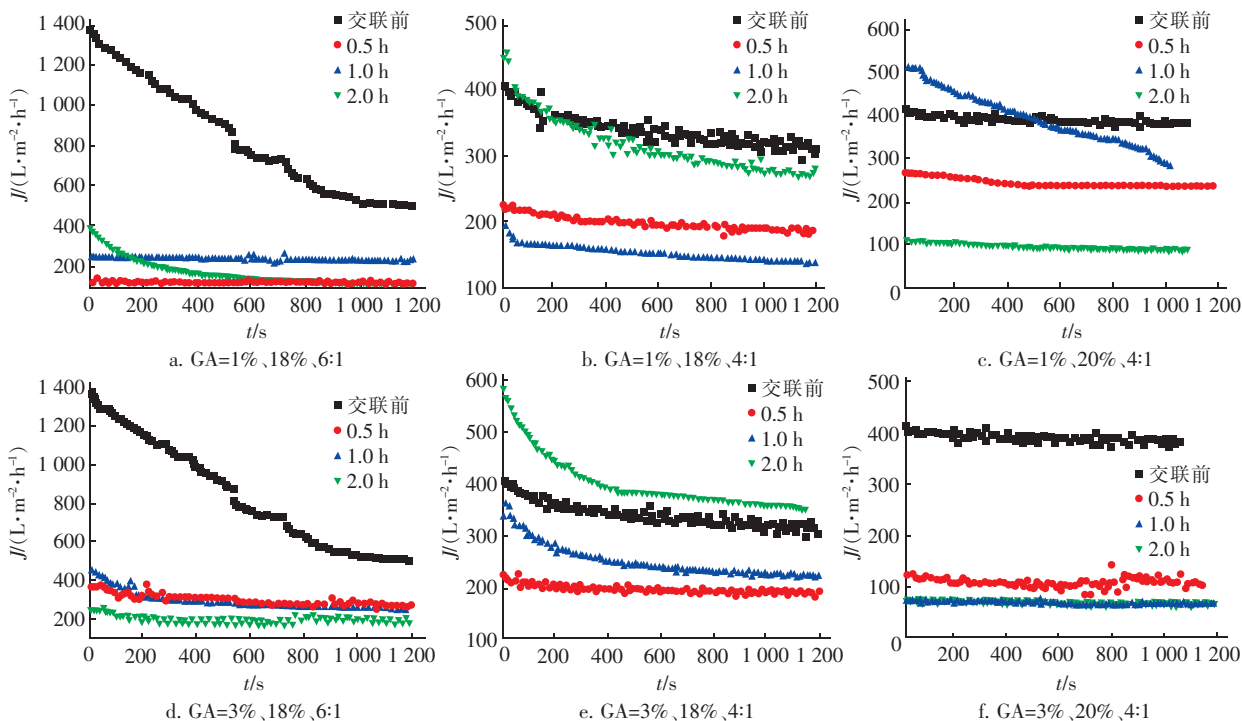


图 6 不同交联度下膜的纯水通量衰减率

Fig. 6 Water flux attenuation rate of membrane under different crosslinking degree

18%、6:1膜经GA交联后,膜通量衰减速率减缓,说明交联对膜表面及内部结构均有较大影响,交联后膜的压密性能变好,透水性能稳定。这与原膜结构疏松,化学交联反应在膜内外均有发生有关。但18%、4:1膜经交联后通量衰减率因GA浓度和交联反应时间不同而表现各异,多符合低浓度GA下衰减率平稳、高浓度下衰减较大的规律。而对于20%、4:1的膜,因其自身较致密,GA交联对其通量衰减变化的影响并不严重。

表2为3种PVDF/PVA膜在不同的GA交联度下,BSA污染度和通量恢复率的变化。18%、6:1膜经交联后BSA污染度较交联前略有降低,通量恢复率均高于原膜。18%、4:1膜经交联后BSA污染度上升,但通量基本可完全恢复。20%、4:1膜经交联后BSA污染度下降,通量基本可完全恢复,说明经GA交联后的PVDF/PVA膜保持了良好的抗蛋白质污染能力。分析认为,由于GA交联反应主要发生在膜表面,使膜表面结构致密化,孔径减小,有利于阻挡BSA形成的膜孔堵塞造成的不可逆污染。同时,PVDF/PVA有较强的亲水性,BSA不易在膜面吸附,因此通量恢复率较高。

表2 GA交联PVDF/PVA膜的BSA污染度和通量恢复率

Tab.2 BSA fouling and flux restoring of PVDF/PVA membranes in different GA crosslinking %

项 目		18%、6：1		18%、4：1		20%、4：1	
		污染度	恢复率	污染度	恢复率	污染度	恢复率
交联前		65.6	71.3	47.2	100	34.8	100
0.5 h	GA = 1%	53.5	100	63.1	100	34.9	100
	GA = 3%	52.6	83.9	57.8	100	10.9	92.5
1.0 h	GA = 1%	47.0	98.3	51.1	100	46.6	93.1
	GA = 3%	60.8	100	57.0	100	8.3	100
2.0 h	GA = 1%	59.7	100	76.3	100	17.8	100
	GA = 3%	62.6	100	62.7	100	13.9	100

3 结论

GA浓度和交联反应时间,对PVDF/PVA共混膜表面性质、结构参数及超滤性能均有一定的影响。但由于GA与PVA间的缩醛化反应较为迅速,因此,与PVA含量和GA浓度相比,交联反应时间对PVDF/PVA共混膜性能的影响较小,且基膜致密时的交联反应主要发生在膜表面,对膜内部结构参数的影响程度较低。而结构疏松的基膜,交联反应会涉及到膜内部,低浓度的交联剂对反应时间更加敏感。PVDF/PVA经GA交联后,膜表面结构的致密,

不仅提高了共混膜的过滤稳定性,且有利于防止BSA引起的膜内部吸附和膜孔堵塞污染,大大提高了共混膜的抗蛋白污染能力;同时,GA交联对共混膜的力学性能也有一定的改善。

综合膜组成与交联反应条件等因素,对GA交联反应的优化建议为:当原膜结构疏松且PVA含量较小时(如18%、6:1膜),交联反应程度要适度,宜选择较低浓度的GA溶液且交联时间不宜过长;而当原膜结构较为致密且PVA含量较高时,宜选择较高浓度的GA溶液,并可适度增加交联反应时间,以使膜内部的PVA能够得到交联,保证膜结构的稳定性。但要综合考虑膜中PVA含量的差异对交联反应的敏感性。

参考文献:

- [1] 王超,白卫东,曾晓芳. 超滤技术在各领域的应用与发展[J]. 中国酿造,2017,36(9):15-18.
Wang Chao, Bai Weidong, Zeng Xiaofang. Application and development of ultrafiltration technology in various fields[J]. China Brewing, 2017, 36(9): 15-18 (in Chinese).
- [2] 孟晓荣,张海珍,王旭东,等. 聚合物共混对聚偏氟乙烯超滤膜结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(6):79-83.
Meng Xiaorong, Zhang Haizhen, Wang Xudong, et al. Effect of polymer blending on structure and properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(6): 79-83 (in Chinese).
- [3] 王庐岩,钱英,刘淑秀,等. 聚偏氟乙烯分离膜改性研究进展[J]. 膜科学与技术,2002,22(5):52-57.
Wang Luyan, Qian Ying, Liu Shuxiu, et al. Research progress of modified PVDF separation membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2002, 22(5): 52-57 (in Chinese).
- [4] 王旭东,周森,孟晓荣,等. 蛋白质对PVDF超滤膜污染行为的界面微观作用力解析[J]. 环境科学,2015,36(8):2900-2905.
Wang Xudong, Zhou Miao, Meng Xiaorong, et al. Adhesion force analysis of protein fouling of PVDF ultrafiltration membrane using atomic force microscope[J]. Environmental Science, 2015, 36(8): 2900-2905 (in Chinese).
- [5] Meng X R, Zhao L, Wang L, et al. Anti-pollution behavior analysis of PVDF UF membrane added different addi-

- tion to filter the secondary treated water of urban sewage [J]. *Adv Mater Res*, 2012, 374/377: 1076 – 1080.
- [6] Meng X R, Zhao L, Wang L, *et al.* Study of antifouling modified ultrafiltration membrane based on the secondary treated water of urban sewage [J]. *Water Sci Technol*, 2012, 66(10): 2074 – 2082.
- [7] 芦艳, 赵国发, 张广洲, 等. 相转化法制备 PVDF 超滤膜及其亲水化改性研究进展 [J]. *塑料工业*, 2011, 39(10): 17 – 21.
- Lu Yan, Zhao Guofa, Zhang Guangzhou, *et al.* Research progress in PVDF ultrafiltration membranes prepared by phase inversion method and its hydrophilic modifications [J]. *China Plastics Industry*, 2011, 39(10): 17 – 21 (in Chinese).
- [8] 吴宗策, 郭玉阳, 梁松苗, 等. 高性能聚醚砜/聚乙烯醇复合超滤膜的研究 [J]. *水处理技术*, 2016, 42(2): 51 – 55.
- Wu Zongce, Guo Yuyang, Liang Songmiao, *et al.* Study on high performance PES/PVA composite ultrafiltration membrane [J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(2): 51 – 55 (in Chinese).
- [9] 李江腾, 王磊, 苗瑞, 等. PVDF/PVA 改性超滤膜抗污染特性的微观作用力评价分析 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(3): 1086 – 1092.
- Li Jiangteng, Wang Lei, Miao Rui, *et al.* Microforces analysis on anti-fouling property of PVDF/PVA membranes [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(3): 1086 – 1092 (in Chinese).
- [10] 孟晓荣, 张海珍, 黄丹曦, 等. 多元共混 PVDF 超滤膜的结构和性能研究 [J]. *功能材料*, 2013, 44(5): 660 – 664.
- Meng Xiaorong, Zhang Haizhen, Huang Danxi, *et al.* Study on structure and properties of polybasic blend PVDF ultrafiltration membrane [J]. *Functional Material*, 2013, 44(5): 660 – 664 (in Chinese).
- [11] 李娜娜, 肖长发, 安树林. PVDF/PVA 共混膜的研究 [J]. *功能材料*, 2007, 38(12): 1975 – 1980.
- Li Nana, Xiao Changfa, An Shulin. Preparation and properties of PVDF/PVA blend membranes [J]. *Functional Material*, 2007, 38(12): 1975 – 1980 (in Chinese).
- [12] Guo R, Fang X, Wu H, *et al.* Preparation and pervaporation performance of surface crosslinked PVA/PES composite membrane [J]. *J Membr Sci*, 2008, 322(1): 32 – 38.
- [13] Zhang Y, Li H, Li H, *et al.* Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membranes [J]. *Desalination*, 2006, 192(1/3): 214 – 223.
- [14] Yang E, Qin X, Wang S. Electrospun crosslinked polyvinyl alcohol membrane [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(20): 3555 – 3557.
- [15] 徐亚伟, 朱振亚, 王磊, 等. 蛋白类污染物在 PVDF/GO 杂化膜表面的吸附特性 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(2): 441 – 447.
- Xu Yawei, Zhu Zhenya, Wang Lei, *et al.* Adsorption characteristics of protein contaminants in PVDF/GO hybrid membrane surface [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(2): 441 – 447 (in Chinese).



作者简介:廖正伟(1972 –), 男, 贵州桐梓人, 大学本科, 高级工程师, 主要研究方向包括膜法水处理技术、智慧水务、供水技术管理等。

E – mail: 727386952@ qq. com

收稿日期: 2018 – 06 – 20