

编委/青年编委
专栏

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2025. 11. 001

化学清洗对水厂PVDF超滤膜结构和性能老化的影响

颌亚玮¹, 陈伟杰¹, 余文庆^{1,2}, 徐晶晶³, 樊丞越¹, 刘宏远¹

(1. 浙江工业大学 土木工程学院, 浙江 杭州 310023; 2. 浙江中控信息产业股份有限公司, 浙江 杭州 310056; 3. 宁波市水务环境集团有限公司 制水分公司, 浙江 宁波 315000)

摘要: 针对浙江省某水厂在长期化学清洗过程中药剂对超滤膜结构和性能造成的老化问题,进行了三种生产上常用清洗溶液(2 000 mg/L 柠檬酸、1 000 mg/L NaClO、1 000 mg/L NaClO+250 mg/L NaOH)的老化试验,分析其对该水厂两种聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜(1#和2#)的影响。结果表明,三种溶液的清洗作用均会导致两种膜的表面改性添加剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分解,从而破坏超滤膜表面结构、降低亲水性,且影响程度均为NaClO>NaClO+NaOH>柠檬酸;化学清洗导致超滤膜力学性能有所降低,该变化和膜表面添加剂的分解有关;超滤膜PVDF主体支撑层受到的老化影响不显著,力学性能整体降低幅度较小,且PVDF特征峰在清洗过程中变化不大,但1#膜在NaClO+NaOH溶液清洗后期有轻微脱氟化氢反应出现。综合比较,NaClO溶液清洗对两种膜的老化影响大于NaClO和NaOH联合清洗,而柠檬酸的老化作用最弱。考虑到不同溶液对膜污染的清洗效果,该水厂在生产中应避免长期使用NaClO溶液清洗,且建议与NaOH联合清洗以减缓膜老化。

关键词: 聚偏氟乙烯; 超滤膜; 老化; 化学清洗; 聚乙烯吡咯烷酮

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)11-0001-08

Effect of Chemical Cleaning on Aging of Structure and Performance of PVDF Ultrafiltration Membrane in a Water Treatment Plant

XIE Ya-wei¹, CHEN Wei-jie¹, YU Wen-qing^{1,2}, XU Jing-jing³, FAN Cheng-yue¹,
LIU Hong-yuan¹

(1. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China;

2. Zhejiang Supcon Information Co. Ltd., Hangzhou 310056, China; 3. Water Treatment Branch, Ningbo Water Environment Group Co. Ltd., Ningbo 315000, China)

Abstract: In order to solve the aging problem of the structure and performance of ultrafiltration membranes by chemicals in a water treatment plant in Zhejiang Province during long-term chemical cleaning, the aging tests of three commonly used cleaning solutions (2 000 mg/L citric acid, 1 000 mg/L NaClO, and 1 000 mg/L NaClO + 250 mg/L NaOH) were carried out to analyze their effects on two polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes (1# and 2#) in the water treatment plant. The results showed that the cleaning of three solutions would lead to the decomposition of polyvinyl pyrrolidone (PVP), the surface modification additive of the two membranes, thereby destroying the surface

基金项目: 宁波市水务环境集团有限公司项目(GC2022JC03048)

通信作者: 刘宏远 E-mail: lhyzyy@zjut.edu.cn

structure of the ultrafiltration membrane and reducing the hydrophilicity, and the degree of influence was $\text{NaClO} > \text{NaClO} + \text{NaOH} > \text{citric acid}$. Chemical cleaning led to the reduction of the mechanical properties of the ultrafiltration membrane, which was related to the decomposition of additives on the surface of the membrane. The aging effect of the PVDF main supporting layer of the ultrafiltration membrane was not significant, the overall mechanical properties decreased slightly, and the characteristic peaks of PVDF did not change much during the cleaning process, but the 1# membrane had a slight defluoride reaction in the late cleaning stage of $\text{NaClO} + \text{NaOH}$ solution. In comprehensive comparison, the aging effect of NaClO solution cleaning on the two membranes was greater than that of NaClO and NaOH combined cleaning, while the aging effect of citric acid was the weakest. Considering the cleaning effect of different solutions on membrane fouling, long-term cleaning of NaClO solution should be avoided in the production of this water treatment plant, and it is recommended to use NaOH combined cleaning to slow down the aging of membrane to a certain extent.

Key words: polyvinylidene fluoride; ultrafiltration membrane; aging; chemical cleaning; polyvinyl pyrrolidone

化学清洗是水厂用于控制膜污染的重要手段,但长期使用化学药剂会影响膜材料的物理化学性质和分离性能,破坏膜的完整性,缩短使用寿命^[1-5]。常用的制膜材料聚偏氟乙烯(PVDF)已被证明在碱性环境下会发生脱氟和氧化,导致机械性能下降^[6-8]。Rabuni等人^[9]通过将PVDF平板膜置于两种不同的碱性溶液中老化,发现 NaOH 比 KOH 更容易导致PVDF膜的氧化降解。 NaClO 作为使用最广泛的氧化性清洗药剂,其对微生物和有机物都具有良好的去除效果,但同时也会氧化分解膜上的添加剂^[1,7]。这些添加剂的作用一般是改善亲水性和调节孔结构,常用的如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇(PEG),已被发现极易被 NaClO 所氧化,且PVP在不同pH的 NaClO 溶液中降解机理会有所不同^[8,10-11]。在以往关于膜老化的研究中,普遍认定清洗强度为“浓度×清洗时间($c \times t$)”,故常用高浓度短时间的的方法来加速老化,如Li等^[8]将膜样品浸泡于5 000 mg/L NaClO 溶液中100 h, Hajibabania等^[12]使用20 000 mg/L的 NaClO 对PVDF膜累计清洗25.5 h。但实际水厂中清洗药剂浓度普遍较低,累计清洗时长更长,有研究表明“ $c \times t$ ”并不是模拟老化效应的可靠参数,这意味着短时间内高浓度清洗的试验方法不能准确预测工程上膜老化情况^[13]。此外,化学清洗药剂种类的影响也不容忽视。

笔者基于某水厂两种PVDF中空纤维超滤膜化学清洗方法进行老化模拟试验,通过分析膜表面微

观形貌、化学组分、亲疏水性和膜材料的力学性能来评估不同清洗溶液对两种超滤膜老化的影响,以期水厂优化化学清洗方法提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验所用1#、2#膜丝均取自浙江省某水厂备用膜,表1为两种超滤膜丝的主要性能参数。两种膜来自不同厂家,其制膜工艺分别为非溶剂致相分离法(NIPS)和热致相分离法(TIPS),同时改性方法也不同,这导致其膜丝结构存在一定差异。其中,1#膜是用PVDF和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)材料共同制作而成的内衬增强型中空纤维膜。

表1 膜材料主要性能参数

Tab.1 Main performance parameters of membranes

项目	1#膜	2#膜
膜材料	PVDF+PET	PVDF
改性材料	PVP	PVP
膜孔径/ μm	0.03	0.03
膜丝内外径/mm	1.1/2.05	0.7/1.2
适宜温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	5~40	5~40
NaClO 最大耐受浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3 000	5 000

1.2 试验方法

试验共配制三组溶液:1 000 mg/L NaClO 溶液($\text{pH}=10.5$)、1 000 mg/L NaClO 和250 mg/L NaOH 混合液($\text{pH}=12$)、2 000 mg/L 柠檬酸溶液($\text{pH}=2.8$),溶液温度为23~26 $^{\circ}\text{C}$ 。其中, NaClO 和柠檬酸溶液均为水厂常用清洗药剂,而 NaClO 联合 NaOH 清洗经

前期研究证明对膜污染具有更好的控制效果^[14]。

在老化试验中,将1#、2#超滤膜分别浸泡于三组溶液中,为模拟超滤膜从投产到报废的总清洗时长,根据实际水厂清洗频率推算,最终设置老化周期为40 d,相当于工程上超滤膜使用10年的累计清洗总时长,且每隔2 d重新配制溶液,以确保溶液浓度恒定。取浸泡时间为0、10、20、40 d的膜丝样品,用去离子水清洗干净后进行相关指标测定。

1.3 分析项目及方法

动态热机械分析(DMA)是在程序控温下对样品施加交变应力(或应变),以测量材料的应变(或应力)随温度、时间或频率响应的热分析方法^[15]。通过该方法测定了膜材料储能模量和损耗因子随温度的变化,设定动态热机械分析仪测试频率为1 Hz,测试温度为20~200 ℃,升温速度为5 ℃/min。

超滤膜的化学组分采用傅里叶红外光谱仪

(ATR-FTIR,赛默飞iS20)测定;接触角采用接触角测量仪(晟鼎SDC 350KS)测定;膜表面微观形貌采用扫描电镜(SEM,日立S-4700)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 清洗药剂对化学组分的影响

图1为两种PVDF膜经NaClO溶液、柠檬酸溶液、NaClO和NaOH混合液浸泡不同时间后的红外谱图。初始时两种超滤膜在508、840、875、1 070、1 180、1 400 cm^{-1} 处都表现出明显的PVDF特征峰^[16];1#膜763、875、1 070、1 180、1 400 cm^{-1} 处特征峰在老化前期略有增强,这是因为超滤膜表面改性层被破坏开始暴露出PVDF的分离层和支撑层,从而导致PVDF特性增强^[17];而2#膜并未出现相同老化现象,结合SEM图中两种膜在老化后表面结构的变化推测这是不同改性方法所导致,1#膜通过表面改性在膜表面形成了亲水性表层^[18]。

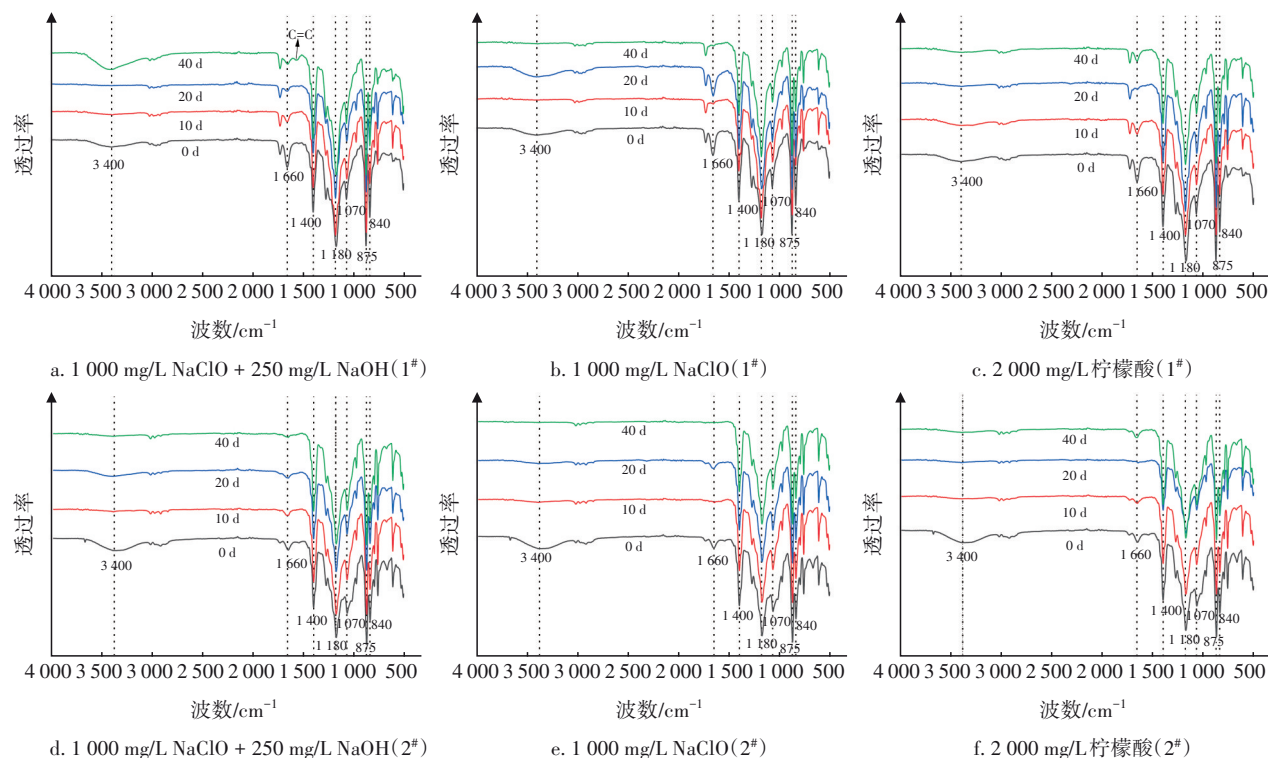


图1 两种膜经过不同药剂老化后的红外谱图

Fig.1 ATR-FTIR spectra of two membranes exposed to different chemical agents

在初始两膜在1 660 cm^{-1} 处存在吸收峰,该峰由C=O伸缩振动引起,通常不存在于纯PVDF光谱中,经三种溶液浸泡10 d后,峰强度有不同程度的减弱,这是亲水改性添加剂PVP被药剂氧化分解所引起^[10,12,19];且由于1#膜表面覆盖了一层亲水改性

层,故在0 d时可观察到此处吸收峰强度明显高于2#膜;在经柠檬酸溶液浸泡10 d后两膜在该处吸收峰较另外两组更强,而单独NaClO浸泡后的峰强度最弱,这表明三种溶液对PVP的分解效果为:NaClO>NaClO+NaOH>柠檬酸。此外,两种超滤膜经NaClO

浸泡 20 d 时, $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰均增强, 同时伴随着 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处—OH 吸收峰的出现, 这是 PVP 被氧化形成羧酸基团所致, 1#膜在经 NaOH 和 NaClO 联合清洗 40 d 时也出现了相同现象, 而两膜在用柠檬酸清洗 40 d 时, $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰出现的原因可能是 PVP 被氧化产生了琥珀酰亚胺基团, 由此也进一步证明了 NaClO 对 PVP 有较强的氧化作用^[8,20]。

1#膜经过 NaClO 联合 NaOH 浸泡清洗 40 d 时, $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处—OH 吸收峰显著增强, 且 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 附

近出现了代表 C=C 的微弱吸收峰, 这表明膜材料发生了脱氟化氢反应, 该反应会破坏 PVDF 的结构并影响其相关性能^[7,21]。但在本试验中, PVDF 特征峰强度变化不大, 表明此时脱氟化氢反应程度较低, 同时也证明了三种化学清洗溶液对两膜 PVDF 主体支撑层部分的老化影响均不显著。

2.2 清洗药剂对膜表面亲疏水性的影响

两种 PVDF 超滤膜经三种溶液浸泡不同时间后的膜面接触角见表 2。

表 2 两种膜老化后的接触角

Tab.2 Contact angle of two membranes after aging

时间/d	接触角/(°)					
	NaClO+NaOH		NaClO		柠檬酸	
	1#	2#	1#	2#	1#	2#
0	78.23±0.40	71.72±0.57	78.23±0.40	71.72±0.57	78.23±0.40	71.72±0.57
10	83.82±0.41	75.98±0.67	82.41±1.07	85.00±0.71	75.30±0.67	71.36±0.10
20	81.47±0.70	80.07±0.69	75.02±0.96	84.29±0.71	75.94±0.82	73.41±0.15
40	84.77±0.41	78.02±0.69	95.13±0.53	87.38±0.82	79.15±0.40	72.43±0.12

未经过化学药剂老化前, 1#和 2#膜的接触角分别约为 78° 、 71° , 呈现出一定的亲水性, 这是 PVDF 膜经过改性的结果^[22]。在经三种溶液浸泡 40 d 后, 膜面接触角有不同程度的升高, 且单独 NaClO 浸泡清洗对两种 PVDF 超滤膜接触角的影响最大, 1#和 2#膜的接触角分别增大了约 17° 和 15.6° ; 而柠檬酸对两膜接触角的影响并不明显; NaClO 联合 NaOH 浸泡 40 d 以后, 两种膜的接触角均增大了约 6.5° 。该现象的产生主要与药剂对亲水改性添加剂的分解有关, 这与 ATR-FTIR 谱图分析结果一致, 即单独 NaClO 对亲水性添加剂 PVP 的氧化分解效果最强。

值得注意的是, 在浸泡的前 10 d, 膜表面接触角变化最为明显, 这表明此时大部分改性物质已被分解。在单独使用 NaClO 浸泡 20 d 时, 1#膜的接触角有所降低, 究其原因可能是老化过程中生成了亲水性基团 C=O 和—OH。根据接触角的变化可推断: 在实际生产中, 随着清洗次数的增加, 超滤膜表面亲水性逐渐降低, 从而导致在使用后期膜污染速率加快, 化学清洗频率增加。

2.3 清洗药剂对膜表面形貌特征的影响

图 2、3 分别为两种 PVDF 超滤膜经三种溶液浸泡不同时间后的扫描电镜照片。

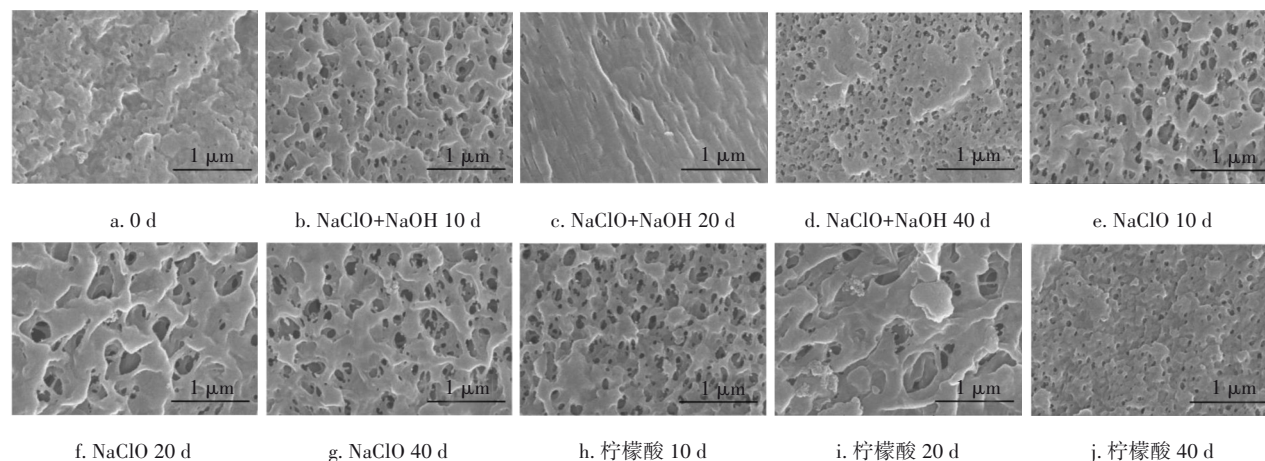


图 2 1#膜经不同化学药剂老化后的膜表面 SEM 图像

Fig.2 SEM images of the surface of 1# membrane exposed to different chemical agents

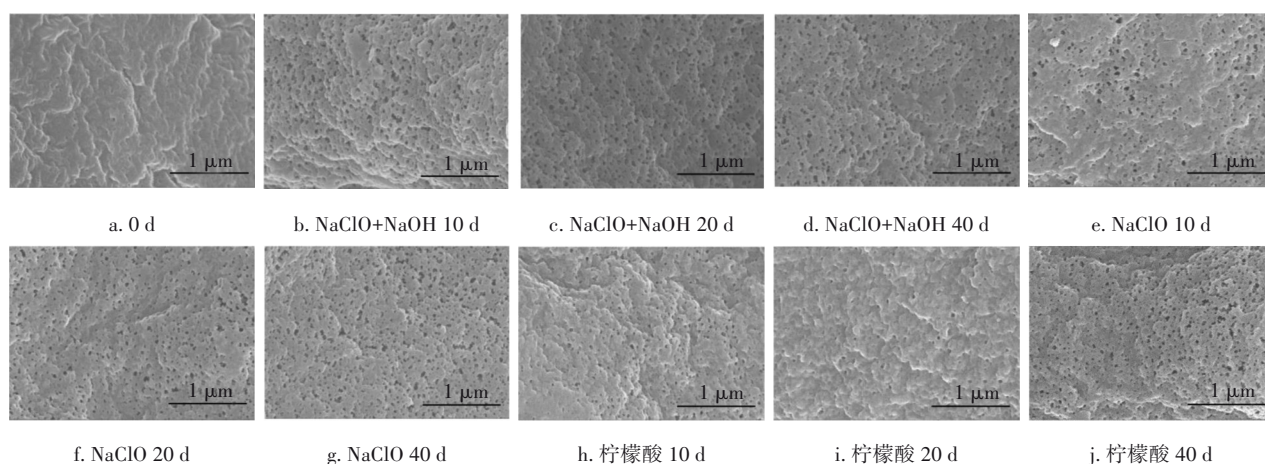


图3 2#膜经不同化学药剂老化后的膜表面SEM图像

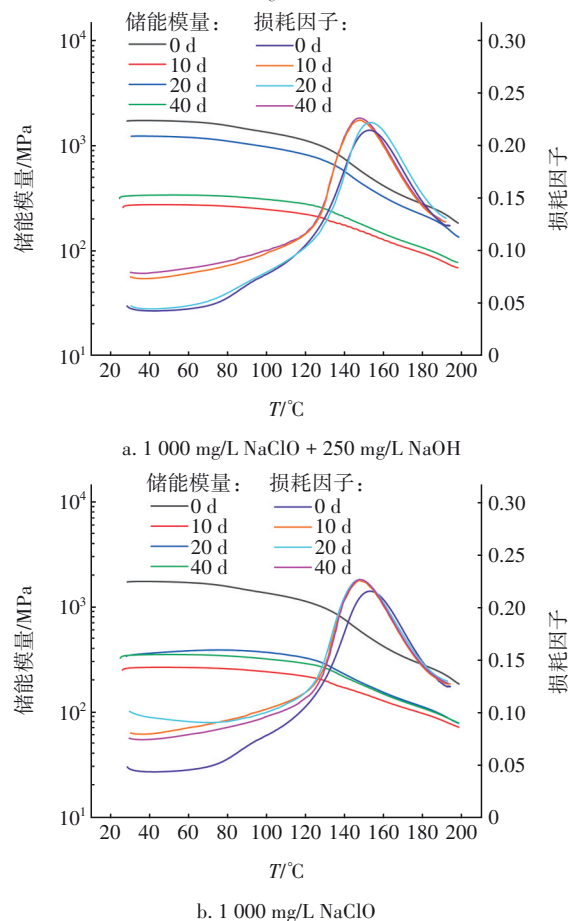
Fig.3 SEM images of the surface of 2# membrane exposed to different chemical agents

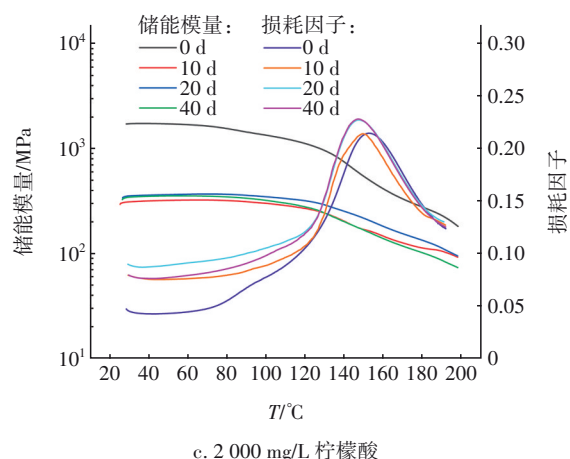
未经老化的膜丝表面致密,可见少量孔洞,而使用三种药剂浸泡10 d后,两种超滤膜的完整性受损。其中,1#膜老化后表面腐蚀严重,表层大面积脱落,大孔洞明显,结合ATR-FTIR分析,此时PVDF特征峰有所增强,而代表添加剂PVP的吸收峰强度明显减弱,这说明是化学清洗液对表面亲水改性层的分解所引起;而在使用NaClO和NaOH混合液浸泡20 d时,观察到表面孔洞减少,这可能是由于分子链之间发生交联从而在膜表面形成新的分子链结构,而随着浸泡时间的延长,该结构依然会被药剂腐蚀^[23-24];在浸泡40 d时,观察到1#膜表面整体较为平整,大孔消失,这表明此时药剂已将表面亲水层腐蚀殆尽,暴露出下面分离层,并通过其清洁氧化作用导致膜孔径增大,在单独NaClO溶液浸泡清洗后这一现象尤为明显,这会使得超滤膜过滤效能变差,缩短其使用寿命^[9]。2#膜在经三种溶液浸泡10 d时,表面出现许多小孔,随着浸泡时间的延长,孔洞变多且孔径变大,该变化与1#膜截然不同,由此也进一步证明了两种膜改性方法不同。通过对比浸泡40 d后的膜表面形貌变化可以看出,单独使用NaClO对两种超滤膜表面结构的影响最大,而柠檬酸的影响最小。

2.4 清洗药剂对膜材料力学性能的影响

两种PVDF超滤膜经不同药剂老化后的储能模量(E')和损耗因子($\tan \delta$)随温度的变化分别见图4和图5。损耗因子是指材料在形变过程中损耗的能量与最大储能模量之比,通常情况下用来表征动态力学行为。图4、5中,观察到在每个损耗因子温度谱图中均存在一个峰,该峰最高点所对应的温度可

视为材料的玻璃化转变温度(T_g),可作为反映高分子材料力学性能的重要参数^[25]。表3为1#、2#膜经不同药剂老化后的 T_g 。可见,三种清洗溶液对1#膜玻璃化转变温度的影响效果相近,在浸泡40 d后均降低约5℃;2#膜经单独NaClO溶液浸泡40 d后, T_g 下降13.76℃,而NaClO和NaOH混合液、柠檬酸溶液的影响较小,分别使 T_g 降低10.11℃和9.70℃。

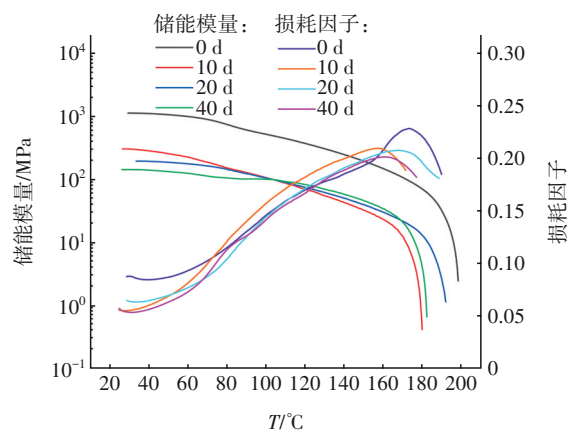




c. 2 000 mg/L 柠檬酸

图4 1[#]膜经不同药剂老化后的储能模量和损耗因子随温度的变化Fig.4 Change in storage modulus and tangent delta of 1[#] membrane exposed to different chemical agents

此外,两膜的玻璃化转变温度在浸泡前10 d降低最为明显,而随着浸泡时间的延长,后续整体变化并不大,结合接触角的变化,推断表面添加剂的大量分解是导致两种超滤膜丝力学性能下降的重要原因。



c. 2 000 mg/L 柠檬酸

图5 2[#]膜经不同药剂老化后的储能模量和损耗因子随温度的变化Fig.5 Change in storage modulus and tangent delta of 2[#] membrane exposed to different chemical agents

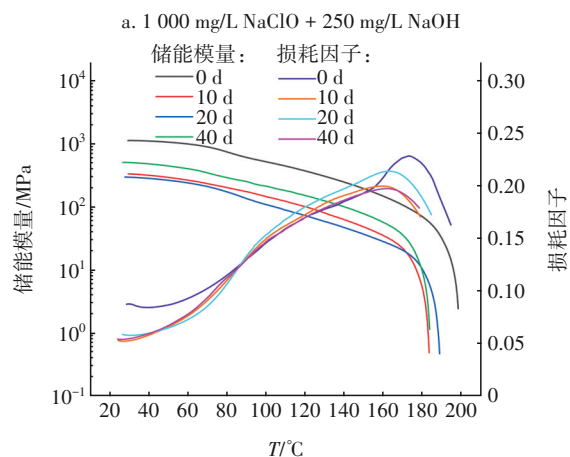
表3 两种膜老化后的玻璃化转变温度

Tab.3 Glass transition temperature of two membranes exposed to different chemical agents

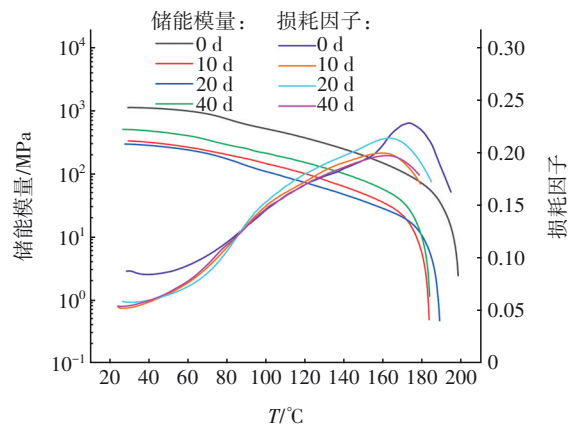
时间/ d	玻璃化转变温度/°C					
	NaClO+NaOH		NaClO		柠檬酸	
	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]
0	153.14	173.23	153.14	173.23	153.14	173.23
10	148.26	159.04	147.13	161.37	149.63	163.73
20	153.16	168.64	147.44	165.46	147.68	161.94
40	147.83	163.12	148.04	159.47	147.76	163.53

在2.1节中,1[#]膜在联合清洗40 d后观察到脱氟化氢反应发生,已有研究表明该反应会导致PVDF膜机械性能下降,但在本研究中其力学性能变化与其余老化试验组并无明显区别,这可能是由于此时反应发生时间较短、程度较低,对膜材料的影响程度较小^[8]。总体来看, T_g 整体下降幅度并不大,表明在40 d的浸泡清洗中膜材料PVDF支撑层并未受到严重影响,也表明三种化学清洗方式对膜丝力学性能影响较小。

材料的储能模量(E')是由于材料弹性形变而储存的能量,可以反映样品的刚性。由图4和图5可知,1[#]膜经三种清洗液泡洗40 d后的储能模量之间无明显区别;而2[#]膜经NaClO和NaOH联合清洗40 d后 E' 下降幅度较另外两种溶液清洗后更大,这可能与NaOH导致的PVDF脱氟化氢有关,但由于 T_g 仅降低约5.8%且ATR-FTIR谱图并未观察到明显的特征峰变化,表明此时该反应对膜丝主体PVDF部分



a. 1 000 mg/L NaClO + 250 mg/L NaOH



b. 1 000 mg/L NaClO

的影响仍不显著。两种超滤膜在三组溶液浸泡10 d时,储能模量下降最为明显,这是因为化学药剂与膜表面改性物质发生反应,致使其分解,表面出现大量孔洞,使得超滤膜刚性减弱;而随着浸泡时间的延长,储能模量略微升高,但整体变化不大,这与 T_g 变化一致,进一步表明膜丝的主体PVDF材料对化学药剂的抗性较强。其中,1#膜在以NaClO联合NaOH浸泡20 d时储能模量较浸泡10 d时有明显升高,结合膜表面SEM判断这是大分子链之间的交联作用所导致^[23]。

3 结论

① 三种溶液对1#、2#膜丝的老化影响主要集中于膜表面,具体表现在:导致添加剂PVP分解,破坏膜的完整性;导致膜表面结构受损,使膜孔径增大;导致亲水性和力学性能下降。其中,单独NaClO溶液对两种膜的老化影响最大,柠檬酸溶液的老化影响最小。

② 主体PVDF支撑层部分所受老化影响较小。其中,在ATR-FTIR谱图中两种膜PVDF特征峰在整个试验过程中变化不大,1#膜虽然在NaClO和NaOH联合清洗后期出现微弱的脱氟化氢反应,但也未对PVDF支撑层产生明显影响。而在DMA分析中,两膜经过40 d化学浸泡清洗, T_g 整体下降并不大,尤其在浸泡10 d后 E' 和 T_g 变化更小。

③ 40 d的化学清洗对膜丝力学性能影响较小,但单独NaClO清洗对膜丝表面结构的破坏最大,可能导致:在实际生产中,随着累计清洗次数的增加,超滤膜表面亲水性逐渐降低,进而导致在使用后期膜污染速率加快,化学清洗频率增加,甚至是过滤效能变差,缩短使用寿命。该水厂在实际生产中应减少单独NaClO溶液清洗次数,同时增加NaOH进行联合清洗,即在兼顾良好清洗效果的同时减缓对膜丝的老化。

参考文献:

[1] 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.

[2] RABUNI M F, NIK SULAIMAN N M, AWANIS HASHIM N, *et al.* A systematic assessment method for the investigation of the PVDF membrane stability [J].

Desalination and Water Treatment, 2016, 57 (1): 1-12.

- [3] GAN X, LIN T, JIANG F, *et al.* Impacts on characteristics and effluent safety of PVDF ultrafiltration membranes aged by different chemical cleaning types [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119770.
- [4] 刘志刚,徐巧,何建荣,等. 宁波市江东水厂超滤膜工艺运行效能分析[J]. *中国给水排水*, 2023, 39(12): 112-118.
- LIU Zhigang, XU Qiao, HE Jianrong, *et al.* Operation efficiency analysis of ultrafiltration membrane process in Ningbo Jiangdong Waterworks [J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(12): 112-118 (in Chinese).
- [5] FAN C, YAN J, LIU H, *et al.* Performance and membrane fouling characteristics of a drinking water multistage NF system based on membrane autopsy from a full-scale system [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 58: 104909.
- [6] MOMTAZ M, DEWEZ J L, MARCHAND-BRYNAERT J. Chemical reactivity assay and surface characterization of a poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane ("Durapore DVPP") [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 250(1/2): 29-37.
- [7] WU Q, ZHANG X, CAO G. Impacts of sodium hydroxide and sodium hypochlorite aging on polyvinylidene fluoride membranes fabricated with different methods [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 67: 294-308.
- [8] 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.
- [9] RABUNI M F, NIK SULAIMAN N M, 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.
- [10] 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.
- [11] ROBINSON S, ABDULLAH S Z, BÉRUBÉ P, *et al.* Ageing of membranes for water treatment: linking changes to performance [J]. *Journal of Membrane*

- Science, 2016, 503: 177–187.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 魏恒, 余文庆, 朱林勇, 等. 浸没式超滤膜在大型给水厂的应用与思考 [J]. 净水技术, 2024, 43(1): 43–49, 139.
- WEI Heng, YU Wenqing, ZHU Linyong, *et al.* Application and consideration of submerged UF membranes in large-scale WTPs [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1): 43–49, 139 (in Chinese).
- [15] 狄海燕, 吴世臻, 杨中兴, 等. 各种因素对动态热机械分析结果的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 188–191.
- DI Haiyan, WU Shizhen, YANG Zhongxing, *et al.* Analysis of factors influencing the result of dynamic mechanical analysis [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2007, 23(4): 188–191 (in Chinese).
- [16] LI K, XU W, WEN G, *et al.* Aging of polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane due to ozone exposure in water treatment: evolution of membrane properties and performance [J]. Chemosphere, 2022, 308: 136520.
- [17] 刘璟言, 卢小艳, 朱燕茹, 等. 低浓度NaClO和NaOH对聚偏氟乙烯超滤膜老化的影响 [J]. 中国环境科学, 2017, 37(2): 606–612.
- LIU Jingyan, LU Xiaoyan, ZHU Yanru, *et al.* Effect of NaClO and NaOH at low agent concentration on the ageing of PVDF ultrafiltration membrane [J]. China Environmental Science, 2017, 37(2): 606–612 (in Chinese).
- [18] 高守建. 抗污染亲水分离膜的设计及性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- GAO Shoujian. Design and Performance Study of Hydrophilic Antifouling Separation Membranes [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020 (in Chinese).
- [19] HASSOUNA F, THERIAS S, MAILHOT G, *et al.* Photooxidation of poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(12): 2257–2266.
- [20] PRULHO R, THERIAS S, RIVATON A, *et al.* Ageing of polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(6): 1164–1172.
- [21] 刘璟言, 卢小艳, 朱燕茹, 等. 酸碱及氧化剂对聚偏氟乙烯超滤膜老化的影响 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(8): 25–30.
- LIU Jingyan, LU Xiaoyan, ZHU Yanru, *et al.* Effect of different chemical cleaning agents on the ageing of PVDF ultrafiltration membrane [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2017, 49(8): 25–30 (in Chinese).
- [22] 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 Chunhua, YANG Feng, LIU Zezhong. Surface hydrophilic modification methods of PVDF ultrafiltration membranes [J]. Materials Protection, 2013, 46(S2): 167–168 (in Chinese).
- [23] SGRECCIA E, CHAILAN J F, KHADHRAOUI M, *et al.* Mechanical properties of proton-conducting sulfonated aromatic polymer membranes: stress-strain tests and dynamical analysis [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(23): 7770–7775.
- [24] 高菲. 超滤膜老化及污染界面行为研究 [D]. 天津: 天津大学, 2020.
- GAO Fei. The Mechanisms of Ultrafiltration Membrane Aging and Interfacial Behavior during Membrane Fouling Process [D]. Tianjin: Tianjin University, 2020 (in Chinese).
- [25] 思代春, 李佳, 王海峰, 等. 高聚物玻璃化转变温度的测量技术 [J]. 计量技术, 2019(7): 76–79.
- SI Daichun, LI Jia, WANG Haifeng, *et al.* Measurement technology for glass transition temperature of polymers [J]. Metrology Science and Technology, 2019(7): 76–79 (in Chinese).

作者简介: 颀亚玮(1988–), 男, 甘肃天水人, 博士, 副教授, 主要从事水处理技术研究。

E-mail: xyw@zjut.edu.cn

收稿日期: 2024-07-07

修回日期: 2024-07-21

(编辑: 李德强)