

黄镇,李凯,万琪琪,等. 聚氯乙烯超滤膜对臭氧的耐受性研究:与聚偏氟乙烯膜的对比 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1280-1289.  
Huang Z, Li K, Wan Q Q, et al. Investigation on ozone resistance of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membranes: comparison with polyvinylidene fluoride (PVDF) [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1280-1289.

## 聚氯乙烯超滤膜对臭氧的耐受性研究:与聚偏氟乙烯膜的对比

黄镇<sup>1,2</sup>,李凯<sup>1,2</sup>,万琪琪<sup>1,2</sup>,潘名宾<sup>3</sup>,胡灵琦<sup>1,2</sup>,文刚<sup>1,2\*</sup> (1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,陕西西安710055; 2.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西省环境工程重点实验室,陕西西安710055; 3.中国市政工程中南设计研究总院有限公司430010)

**摘要:** 为探明高分子超滤膜对于臭氧的耐受机制,以聚氯乙烯(PVC)膜与聚偏氟乙烯(PVDF)膜为代表,通过模拟0.5年的0.1mg/L臭氧暴露的浸泡实验,系统评估臭氧对膜透水能力、污染物截留能力及机械性能的影响,并分析化学性质变化.结果显示,PVC膜在36h臭氧作用下,透水率显著提升,最高达新膜的4倍以上,对腐殖酸(HA)的截留能力下降约27.6%,且透水与截留性能随暴露时间延长持续下降.PVDF膜初始阶段透水率提升更显著,老化36h后HA截留性能降低了40.2%左右,且性能在老化1h后就趋于稳定.臭氧老化导致两种膜的亲水性减弱,但PVC膜亲水性下降幅度较小,显示出其在保持亲水特性方面的相对优势.膜结构机理分析表明,臭氧主要通过氧化并导致亲水添加剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的流失而损伤膜性能,膜基质本身保持完整,SEM观察亦证实了这一点.老化后两膜的机械性能均有所下降,但PVDF膜展现出相对较高的机械强度.综合比较PVC、PVDF膜的抗臭氧能力,从截留、抗污染、亲水及机械性能综合考量,PVC在抗臭氧老化方面具有相对优势,PVDF次之,这些发现为高分子超滤膜在含臭氧水处理环境中的应用与优化提供了实验依据与理论参考.

**关键词:** 超滤膜; 聚氯乙烯(PVC); 聚偏氟乙烯(PVDF); 臭氧耐受性; 膜老化

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-6925(2025)03-1280-10

**Investigation on ozone resistance of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membranes: Comparison with polyvinylidene fluoride (PVDF).** HUANG Zhen<sup>1,2</sup>, LI Kai<sup>1,2</sup>, WAN Qi-qi<sup>1,2</sup>, PAN Ming-bin<sup>3</sup>, HU Ling-qi<sup>1,2</sup>, WEN Gang<sup>1,2\*</sup> (1.Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2.Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055,China; 3.Central & Southern China Municipal Engineering Design and Research Institute CO, Ltd. 430010). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1280~1289

**Abstract:** In order to explore the resistance mechanism of polymer ultrafiltration membranes to ozone, polyvinyl chloride (PVC) membranes and polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes as representatives were used, and systematically evaluated the effects of ozone on the water permeability, pollutant retention capacity and mechanical properties of the membranes by simulating 0.1mg/L ozone exposure for 0.5 years, and analyzed the changes in chemical properties. The results showed that the water permeability of the PVC membrane significantly increased under the action of ozone for 36 hours, up to more than 4times that of the new membrane, while the retention capacity of humic acid (HA) decreased by about 27.6%. The water permeability and retention performance continued to decrease with the extension of exposure time. The water permeability of PVDF membranes increased significantly in the initial stage, with the HA retention performance decreasing by about 40.2% after 36hours of aging. However, the performance tended to stabilize after 1 hour of aging. Ozone aging led to a decrease in the hydrophilicity of the two membranes, but the hydrophilicity of PVC membranes decreased to a lesser extent, showing their relative advantages in maintaining hydrophilic properties. The analysis of the membrane structure mechanism showed that ozone mainly damaged the membrane performance through oxidation and the loss of the hydrophilic additive polyvinyl pyrrolidone (PVP), and the membrane matrix itself remained intact, which was also confirmed by SEM observations. The mechanical properties of the two membranes decreased after aging, but the PVDF membrane showed relatively high mechanical strength. A comprehensive comparison of the ozone resistance of PVC, and PVDF, showed that PVC had relative advantages in ozone aging resistance in terms of retention, anti-pollution, hydrophilic, and mechanical properties, followed by PVDF. These findings provide an experimental basis and theoretical reference for the application and optimization of polymer ultrafiltration membranes in ozone-containing water treatment environment.

**Key words:** ultrafiltration membrane; polyvinyl chloride (PVC); polyvinylidene fluoride (PVDF); ozone resistance; membrane aging

收稿日期: 2024-08-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52370018);陕西省重点科技创新团队(2023-CX-TD-32);陕西省教育厅青年创新团队科研计划项目(23JP077)

\* 责任作者, 教授, hitwengang@163.com

在过去的 20 年间,超滤(UF)技术在水处理领域的应用日益广泛,然而,UF 膜污染问题始终是该技术实际应用中的核心挑战之一<sup>[1-2]</sup>。针对此难题,多种污染缓解策略被探索,其中臭氧氧化技术因能调控有机物质与膜界面的相互作用并部分矿化有机污染物,从而有效减少膜表面及膜孔内的有机物沉积,展现出显著优势<sup>[3-4]</sup>。此外,臭氧还具备抑制膜系统内微生物繁殖的能力,通过减少膜表面及内部微生物及其代谢产物的积聚,有效遏制了生物污垢的形成<sup>[5]</sup>。因此,臭氧氧化被认为是用于 UF 膜污染控制的有效技术<sup>[6]</sup>。然而,值得注意的是,臭氧作为一种强效氧化剂,其使用亦伴随着潜在风险,即可能引发聚合物膜链结构或聚集体结构的改变<sup>[3]</sup>,这些膜性能的显著退化将对膜系统的稳定运行构成障碍<sup>[7]</sup>。因此,确保 UF 膜在长期臭氧暴露环境下的稳定性,成为将预臭氧氧化与超滤技术高效整合应用的关键前提。通过深入研究臭氧与膜材料的相互作用机制,优化臭氧处理条件,以及开发耐臭氧侵蚀的新型膜材料,将是未来研究的重要方向。

聚氯乙烯(PVC)和聚偏氟乙烯(PVDF)是广泛用于水处理的超滤膜材料。PVC 膜因其低成本、良好的耐菌性和耐酸碱特性具有广泛应用潜力<sup>[8]</sup>,但其亲水性不足和易收缩起皱的缺陷限制了某些特定应用<sup>[9]</sup>。PVDF 膜强度高、寿命长、过滤孔径精细<sup>[11]</sup>,广泛应用于饮用水处理等领域,但在水质不达标时易堵塞<sup>[10]</sup>。尽管预臭氧技术在控制高分子膜污染方面已有相当研究成果<sup>[12]</sup>,但对高分子超滤膜在臭氧接触后的性能和稳定性变化研究仍显不足。研究表明,臭氧处理后,PVDF 膜的纯水通量增加,力学性能几乎无变化,显示出较好的耐臭氧性,但未对 PVC 膜进行对比实验<sup>[12]</sup>。另有研究发现,PES 膜在 10mg/L 的臭氧水中浸泡 1h 后,膜中亲水性物质 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)被臭氧氧化但并未从 PES 基体中流失,膜渗透性的降低可能是由于降解 PVP 链的大自由基之间的交联所致<sup>[6]</sup>,然而,该研究未进行更长时间的臭氧浸泡实验。综上所述,针对高分子超滤膜与臭氧氧化相互作用机制的研究尚不充分,其深度与广度有待加强。深入探讨高分子超滤膜的耐臭氧性能,不仅有助于完善预臭氧氧化-超滤膜一体化工艺的理论基础,更为该技术的优化设计与应用提供重要的科学依据。

以 PVC 和 PVDF 为研究对象,考察了 PVC 和 PVDF 超滤膜在暴露于臭氧不同时间内,臭氧对膜材料表面的化学组成和结构、表面形貌、界面性质等特性的影响,以及臭氧氧化导致膜的机械性能、渗透性能、抗污染性能和截留性能的变化,进而分析臭氧对膜材料的作用机理,以期为臭氧预氧化-超滤组合工艺中,超滤膜材料比选、臭氧预氧化剂用量的控制提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用膜为 PVC 和 PVDF 中空纤维膜,PVC 内径 0.9mm,外径 1.6mm;PVDF 内径 0.7mm,外径 1.3mm。新膜使用前要先在超纯水中浸泡至少 24h,期间每 12h 更换一次超纯水,之后再 50%乙醇浸泡 2h,浸泡结束后用超纯水连续冲洗 5min,以确保去除保存剂。超滤膜清洗结束以后用 100mL 超纯水进行过滤,计算原始膜通量,筛选通量差异相近的膜进行对照实验。

本研究中使用的所有化学品和试剂均为分析级。使用超纯水制备所有溶液。盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钙(CaCl<sub>2</sub>)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)和碘化钾(KI)购自于科密欧化学试剂有限公司。腐殖酸(HA)购自 Sigma—Aldrich 公司。本研究使用的超纯水由 Milli—Q IQ 7000(Millipore, Billerica, USA)生产。

### 1.2 臭氧与超滤膜接触反应

首先向球形反应器中添加一定体积的超纯水,开启连接高纯氧的臭氧发生器,发生器连续产生 O<sub>3</sub> 气体鼓入反应器中。膜丝浸泡数量为 50~60 根。采用靛蓝法,根据 610nm 处吸光度计算得到饱和臭氧水浓度。实验装置中溶解臭氧浓度维持在 12.0mg/L±0.5mg/L。选择 1~36h 的暴露时间(表 1)来模拟实际应用中的长期臭氧暴露。基于曝光剂量的概念(即,浓度和暴露时间的乘积, C×T)<sup>[14]</sup>,在膜反应器中 12.0mg/L±0.5mg/L 的平衡溶解臭氧浓度下,36h 的暴露时间相当于 0.1mg/L 下半年的暴露(表 1)。为了评价膜性质和性能的动态演变,将膜样品暴露于臭氧 1,2,4,8,12,24,36h。然后用超纯水彻底冲洗臭氧化膜,并储存在 4℃的超纯水中。膜表征和性能测试在不超过 48h 内完成。

表 1 0.1mg/L 下臭氧暴露强度和等效暴露时间

Table 1 Ozone exposure intensity and equivalence exposure time at 0.1mg/L

溶解性臭氧浓度 (mg/L)	臭氧接触时间 (h)	臭氧接触强度 (mg·h/L)	0.1mg/L 下等效暴 露时间(月)
12.00 ± 0.5	1	12	-
	2	24	-
	4	48	-
	8	96	-
	12	144	1.92
	24	288	3.60
	36	432	6.00

### 1.3 实验方法

**1.3.1 超滤膜过滤性能** 将臭氧老化后的膜丝用环氧树脂胶水粘连成膜组件,放置 24h 待其凝固后即可进行过滤实验.本实验采用恒通量过滤,PVC 与 PVDF 过滤方式为外压式过滤:原液在中空纤维膜外侧流动,原液经压力差沿径向由外向内透过中空纤维流入内侧成为透过液,利用蠕动泵以一定的压力抽吸进行过滤.过滤通量为 30L/(m<sup>2</sup>·h)利用蠕动泵将过滤通量调节在恒定通量 30L/(m<sup>2</sup>·h),跨膜压差由与传感器相连的电脑记录,利用达西定律计算超滤膜的纯水渗透率  $L_p$ <sup>[15]</sup>. $L_p$  为纯水渗透率,L/(m<sup>2</sup>·h·bar), $L_{p0}$  表示原膜的纯水渗透率,采用相对透水率( $L_p/L_{p0}$ )表征膜透水性能变化.

$$J_w = \frac{V}{A \Delta t} \quad (1)$$

$$L_p = \frac{J_w}{TMP} \quad (2)$$

式中: $J_w$  为超滤膜的纯水通量,L/(m<sup>2</sup>·h); $V$  为  $\Delta t$  时间内滤过的体积,L; $A$  为有效膜面积,m<sup>2</sup>; $\Delta t$  表示时间间隔,h; $L_p$  为纯水渗透率,L/(m<sup>2</sup>·h·bar); $L_{p0}$  表示原始膜的纯水渗透率,L/(m<sup>2</sup>·h·bar).

使用腐殖酸(HA)模拟天然地表水中的有机物,进行为期 12h 的过滤实验,过滤周期 59min,反冲洗 60s.通过 HA 溶液对臭氧老化后的 PVC 和 PVDF 膜进行截留性能和污染物特性的研究.HA 溶液使用超纯水配置,浓度为 10mg/L,并添加加入 1mmol/L 的 NaHCO<sub>3</sub>、6mmol/L 的 NaCl 和 1mmol/L 的 CaCl<sub>2</sub>,以模拟天然水中的背景离子条件,使用 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值至(7.5±0.1)<sup>[1]</sup>.HA 浓度通过紫外-可见光分光光度计(U3900,日本日立)测量<sup>[16]</sup>,并根据膜进水和出水中 HA 浓度计算膜对 HA 的截留率.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \cdot 100\% \quad (3)$$

式中: $C_f$  为膜进水 HA 浓度; $C_p$  为膜出水 HA 浓度; $R$  为超滤膜对 HA 溶液的截留率.

**1.3.2 超滤膜理化性质分析** 用衰减型全反射傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet iS50,Thermo Science)表征了膜表面 400-4000cm<sup>-1</sup> 范围内的官能团;用 Al K $\alpha$ (1486.6eV)X 射线光电子能谱仪分析了膜表面的原子百分比,并用高分辨率的 C1s 谱进一步评价了膜样品的演化.用扫描电子显微镜(SEM)(Quant600,FEI,America)观察了膜表面形貌的变化.将 5 $\mu$ L 超纯水滴在干燥的膜样品上,5s 捕捉并测定液滴与膜表面的接触角(接触角分析仪,上海中辰 JC2000D4A 型,中国).在所有上述测试之前,都需将膜放进真空干燥箱 55℃烘干至少 24h,以去除残余水分;使用电子万能试验机(CMT4204,MTS 公司)测定膜的拉伸强度和断裂伸长率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧老化对超滤膜性能及膜污染影响

膜透水性能是衡量膜老和膜稳定性的重要参数<sup>[17]</sup>.如图 1(a)所示,PVC 膜的初始透水率为 0.6,1h 臭氧接触后显著提升至 1.02,并随老化时间延长(8,12,24,36h)逐步增加至 1.89、2.22、2.37 及 2.61,呈持续上升趋势.相比之下,PVDF 膜初始透水能力为 0.7,与臭氧接触 1h 后急剧增长至 2.7,加至 2.8 与 2.9.这表明 PVDF 膜透水性能的显著提升主要集中在臭氧接触的 1h 内,随后变化趋于平缓,膜阻力下降趋势减缓.臭氧老化后,PVC 和 PVDF 膜的透水能力均有增加,这可能是由于膜孔径和孔隙率的增加所致(图(7)).

膜截留性能的变化如图 1(b)所示.对于 PVDF 原始膜,其截留率为 89.9%,在臭氧暴露 1h 后降至 56.1%,8h 后降至 54.1%,并在 36h 后基本稳定在 54.1%~53.8%.膜截留能力的主要变化发生在臭氧暴露的前 1h,这与膜渗透性的变化类似.PVC 原始膜截留率为 81.88%,经臭氧暴露 1h,8h 和 36h 后,分别降至 77.05%,68.05%和 59.3%.在整个老化阶段,PVC 膜的截留率逐渐下降.这些变化规律与透水性能的变化趋势一致,即臭氧作用下,PVC 和 PVDF 膜对 HA 截留率的变化与其透水性能的变化趋势一致.

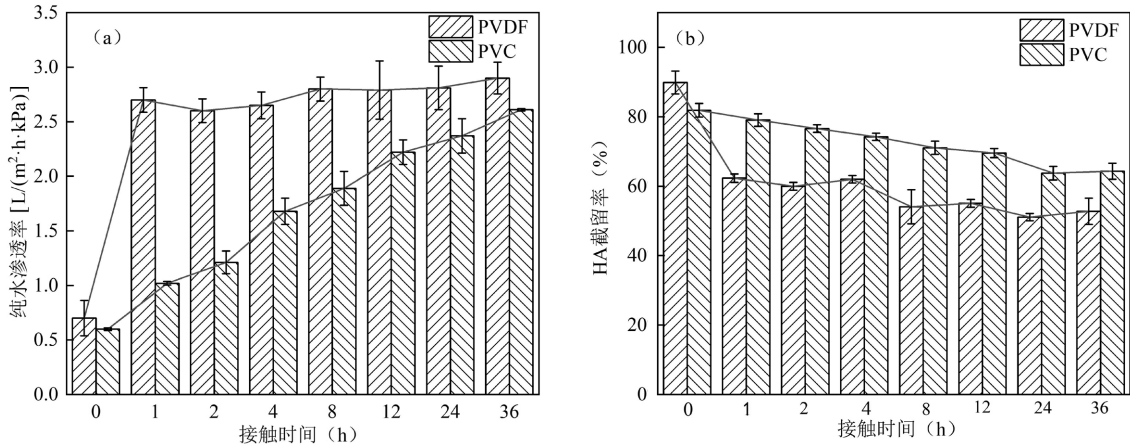


图 1 不同臭氧接触时间对 PVC 与 PVDF(a)膜渗透性能和(b)截留性能的影响

Fig.1 Effect on permeability ability and retention towards HA (10mg/L) of PVC and PVDF membranes for different ozone exposure times

为了深入探究 PVC 与 PVDF 超滤膜在过滤性能上的差异,特别是 HA 溶液过滤过程中的跨膜压差变化,本研究基于图 2(a)与图 2(b)的数据进行了系统分析.结果显示,PVC 超滤膜在过滤 HA 溶液时,跨膜压差增长平缓,

原膜跨膜压差从 49kPa 逐渐增至约 61kPa,增长率约为 1.0kPa/min.经臭氧处理 1h、8h 及 36h 后,膜丝的跨膜压差呈下降趋势,并在老化 36h 后稳定在约 20kPa,其后续增长率与原膜相近,维持在 1.12~1.20kPa/min.

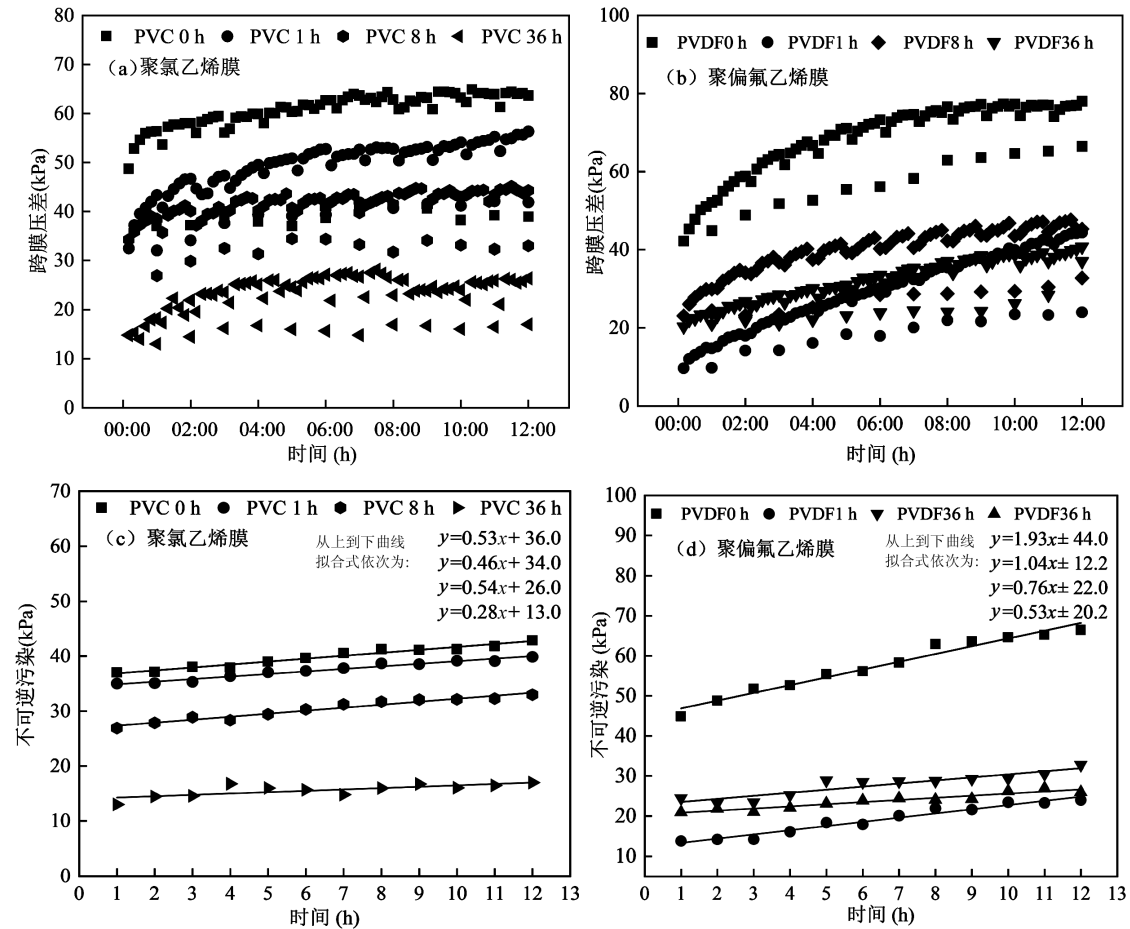


图 2 原始膜和不同臭氧接触时间 PVC 与 PVDF 膜过滤 HA 溶液(10.0mg/L)的跨膜压差和不可逆污染的增长变化

Fig.2 Transmembrane pressure(TMP) and irreversible pollution growth rate of pristine membrane and membranes for different ozone exposure times during filtration of HA solution(c(HA) =10.0mg/L)

相比之下,PVDF 超滤膜在相同条件下过滤 HA 溶液时,跨膜压差增长更为显著,如图 2(b)所示,原膜跨膜压差从 42kPa 迅速上升至约 79kPa,增长率高达 3.08kPa/min.然而,臭氧处理 1h、8h 及 36h 后的 PVDF 膜在过滤 HA 溶液时,跨膜压差几乎保持不变,与 1h 处理后的状态相近.臭氧老化后的 PVDF 膜跨膜压差增长率稳定在 2.52~2.86kPa/min.延长臭氧老化时间未显著改变 PVDF 膜的污染行为,这一现象与膜的透水性能及截留特性的变化趋势一致,表明臭氧对 PVDF 膜的主要影响集中在初始接触阶段,即前 1h 内.

图 2(c)和 2(d)展示了过滤 12h 的过程中膜不可逆污染的增长速率变化.不可逆污染为粘附性较强的物质,无法通过水力反冲洗去除,需要化学清洗或增强型化学清洗<sup>[18]</sup>.在过滤 HA 溶液时,PVC 超滤膜不可逆污染增长速率显著低于 PVDF 超滤膜,表明 PVC 膜具有更强的抵抗不可逆污染累积的能力.经过 1h、8h 及 36h 臭氧处理后,PVC 膜的不可逆污染增长速率从 0.53 降低至 0.25,而 PVDF 膜的增长速率从 1.93 降至 0.53.尽管臭氧处理显著改善了两种膜的抗不可逆污染性能,但 PVDF 膜在处理后的不可逆污染增长速率依旧高于 PVC 膜,表明 PVC 膜在抑制不可逆污染方面的优越性.总体而言,臭氧老化后,两种膜的不可逆污染增长速率均有所下降.虽然臭氧氧化能在 PVDF 膜上引入亲水基团,减弱 HA 分

子与 PVDF 的疏水结合<sup>[19]</sup>,但由于聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone,PVP)的流失,新引入的亲水基团未能完全补偿亲水性损失(见 2.2.3 节).

## 2.2 超滤膜臭氧老化后化学组成及结构机理分析

### 2.2.1 膜表面元素组成与化学状态

原始膜和臭氧氧化后的膜的 ATR-FTIR 光谱图如图 3 所示.图 3(a)中,PVC 膜的特征峰位于  $616\text{cm}^{-1}$ 、 $960\text{cm}^{-1}$ 、 $1250\text{cm}^{-1}$ 、 $1420\text{cm}^{-1}$ <sup>[20]</sup>,这些峰在不同臭氧暴露时间下保持相似的吸收强度.原始膜在  $1668\text{cm}^{-1}$  处的振动与酰胺键有关,这表明亲水性添加剂聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone,PVP)<sup>[21]</sup>的存在.臭氧暴露 1h 后, $1700\text{cm}^{-1}$  和  $1718\text{cm}^{-1}$  出现了新峰,其中  $1700\text{cm}^{-1}$  处出现的峰与琥珀酰亚胺的形成有关.研究显示,PVP 在羟基自由基和臭氧分子的氧化下形成琥珀酰亚胺<sup>[22]</sup>,随着臭氧时间的延长,琥珀酰亚胺峰强度降低,表明琥珀酰亚胺基团可能被进一步降解或释放,同时  $1718\text{cm}^{-1}$  处的新峰可能与吡咯烷酮环的开环和羧基基团的震动有关<sup>[21]</sup>.原始 PVDF 膜(图 3(b)),PVDF 分子的特征吸收峰位于  $840\text{cm}^{-1}$ 、 $880\text{cm}^{-1}$ 、 $1072\text{cm}^{-1}$ 、 $1170\text{cm}^{-1}$ 、 $1277\text{cm}^{-1}$ 、 $1401\text{cm}^{-1}$ ,与文献<sup>[23]</sup>报道一致.臭氧接触 1h 后,这些峰的强度无明显变化,说明臭氧未造成 PVDF 基体分子分解.与 PVC 类似,PVDF 膜在  $1668\text{cm}^{-1}$  处的酰胺键振动在臭氧老化 1h 后消失, $1700\text{cm}^{-1}$  处出现的新峰表明 PVP 的流失和琥珀酰亚胺的生成.

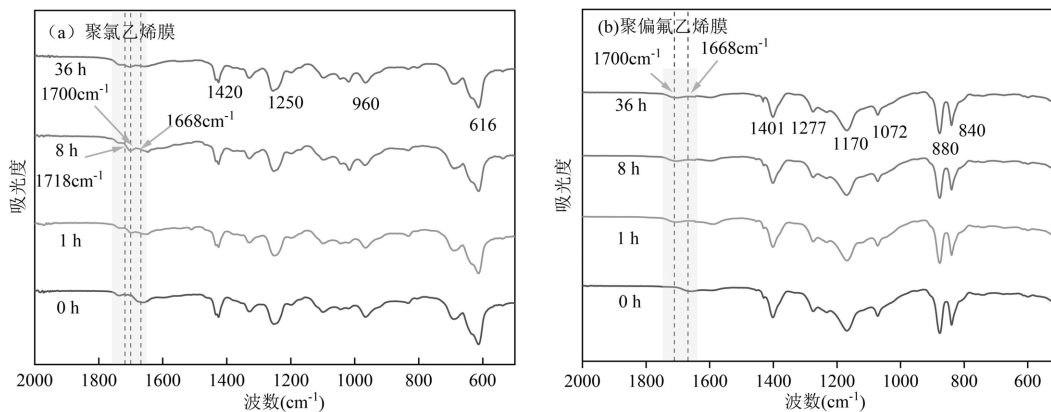


图 3 原始膜和暴露于不同臭氧时间膜的傅里叶红外光谱

Fig.3 ATR-FTIR spectra of pristine membrane and membranes for different ozone exposure times

XPS 分析进一步验证了 PVP 在原始膜中的存在及其臭氧降解情况.如图 4 所示,氮(N)和氧(O)的存在支持 PVP 在膜中的存在.臭氧氧化后,PVC 和

PVDF 膜中 PVP 及其氧化产物中 N 的原子百分比显著降低约 50%,表明 PVP 及其氧化产物发生了迁移和脱落.

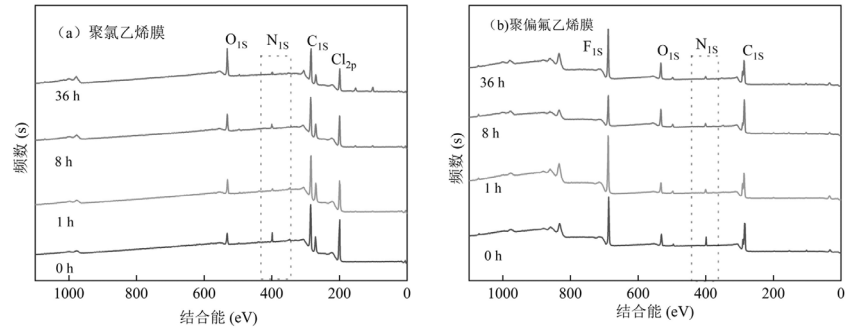


图 4 原始膜和暴露于不同臭氧时间膜的 X-射线光电子能谱

Fig.4 XPS spectra of pristine membrane and membranes for different ozone exposure times

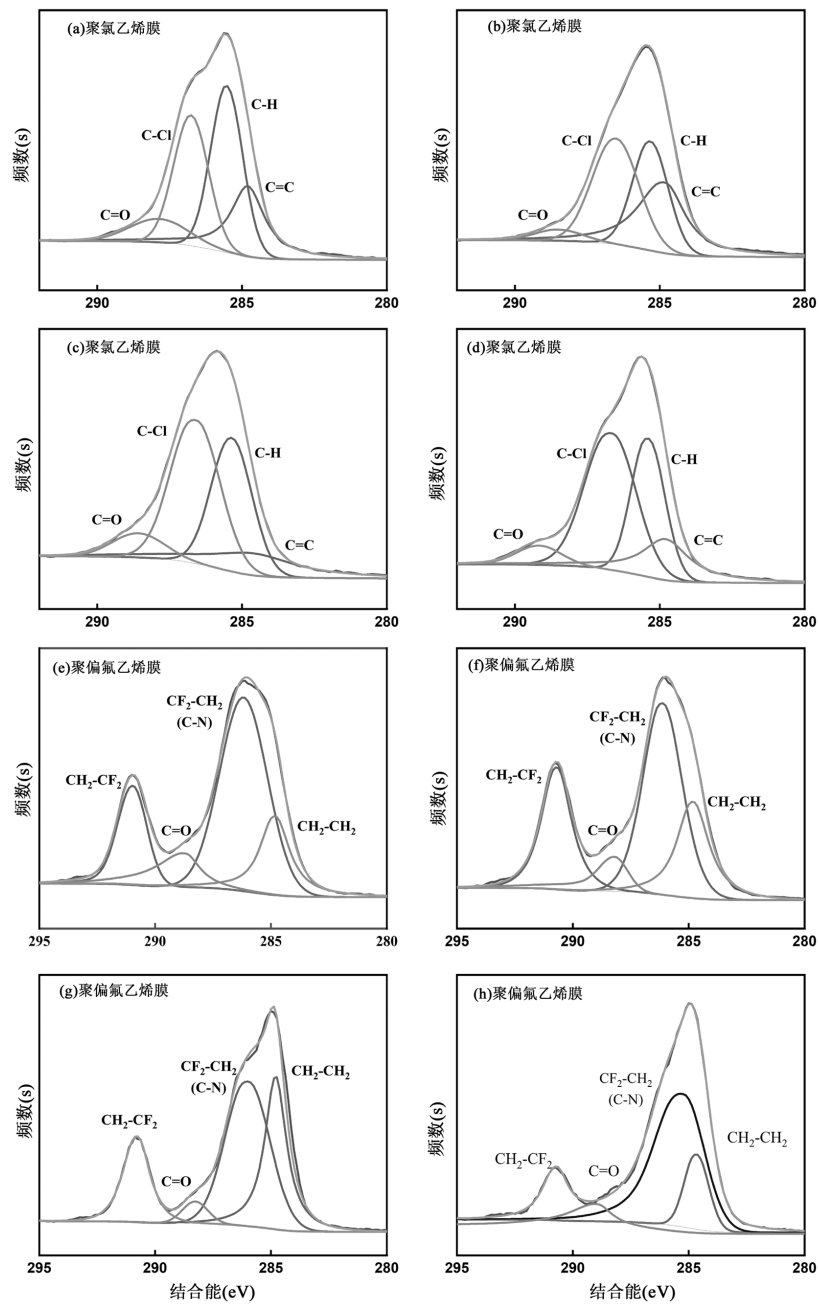


图 5 不同臭氧暴露时间下 C1s 光谱的演化

Fig.5 The evolution of C1s spectra at for different ozone exposure times

为了进一步确定官能团的演变,分析了原始和臭氧化膜的高分辨率碳 C1s 光谱(图 5).如图 5(a)~(d)所示,随着臭氧与膜接触时间的增加,PVC 膜在 284.3eV 处的 C—N 峰值强度显著下降<sup>[24]</sup>,这与氮元素百分比的显著下降一致,证实了 PVP 的氧化和脱出.288eV 处的 C=O 峰对应 PVP 中的酰胺基团<sup>[23]</sup>,这与膜在 1668cm<sup>-1</sup> 处的 ATR-FTIR 光谱结果一致.与原始膜相比,臭氧老化 1h 后,C=O 峰移至 288.3eV,这可能与琥珀酰亚胺基团中羰基的结合能有关.随着臭氧暴露时间的延长,C=O 峰进一步偏移至 289.3eV.在 289eV 处的 C=O 带可以归属于羧基内的 C=O<sup>[25]</sup>,这与 ATR-FTIR 光谱中 1718cm<sup>-1</sup> 处峰的形成一致.对于 PVDF 膜,如图 5(e)~(h),臭氧接触时间增加导致 286.3eV 处的 C—N 峰值强度显著下降,这与氮元素百分比的下降一致,表明 PVP 的氧化和脱出.类似于 PVC 膜,PVDF 膜在 288eV 处的 C=O 峰代表 PVP 中的酰胺基团,这与 ATR-FTIR 光谱中 1668cm<sup>-1</sup> 的结果一致.

**2.2.2 膜表面亲水性** 水接触角通常用于评价膜表面的亲水性<sup>[26]</sup>.如图 6 所示,PVC 原始膜的水接触角为 62.73°,在臭氧老化过程中,该角度线性增加,36 小时后增至 73.99°,表明膜表面亲水性显著下降.此变化主要归因于臭氧老化诱导的膜中亲水性添加剂 PVP 的氧化与流失.PVDF 原始膜表面的水接触角为 67.26°,小于 90°,显示其具有亲水性.在臭氧与

膜接触 1h 后,接触角增加到 68.7°,此后,随着暴露时间的进一步延长,接触角在 75.74°~76.65°范围内波动,说明臭氧与膜接触 1h 后,膜表面亲疏水性变化较小.相较之下,PVC 膜在保持亲水性方面表现出较大的优势.膜亲水性的变化与膜表面化学的演变相关<sup>[17]</sup>.臭氧氧化过程中,膜表面亲水性的快速下降与 PVP 的氧化和释放密切相关.在 36h 的暴露过程中,膜表面亲水性的快速下降主要与臭氧化和亲水性添加剂的释放有关,这一点在 ATR-FTIR 分析中得到证实.

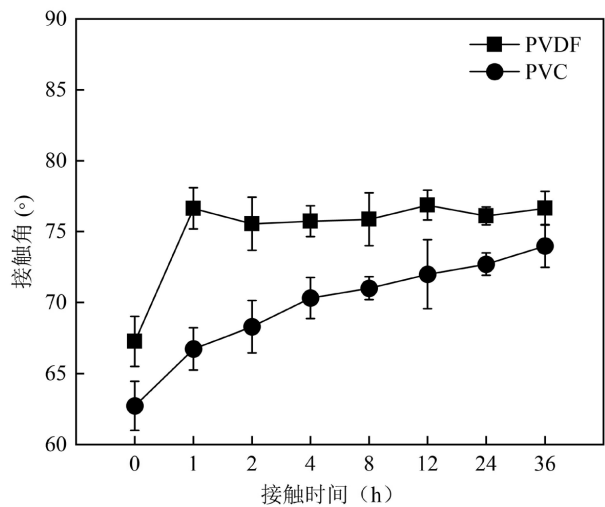


图 6 原始膜和不同臭氧接触时间的膜接触角(n=5)  
Fig.6 Water contact angle of pristine membrane and membranes for different ozone exposure times(n=5)

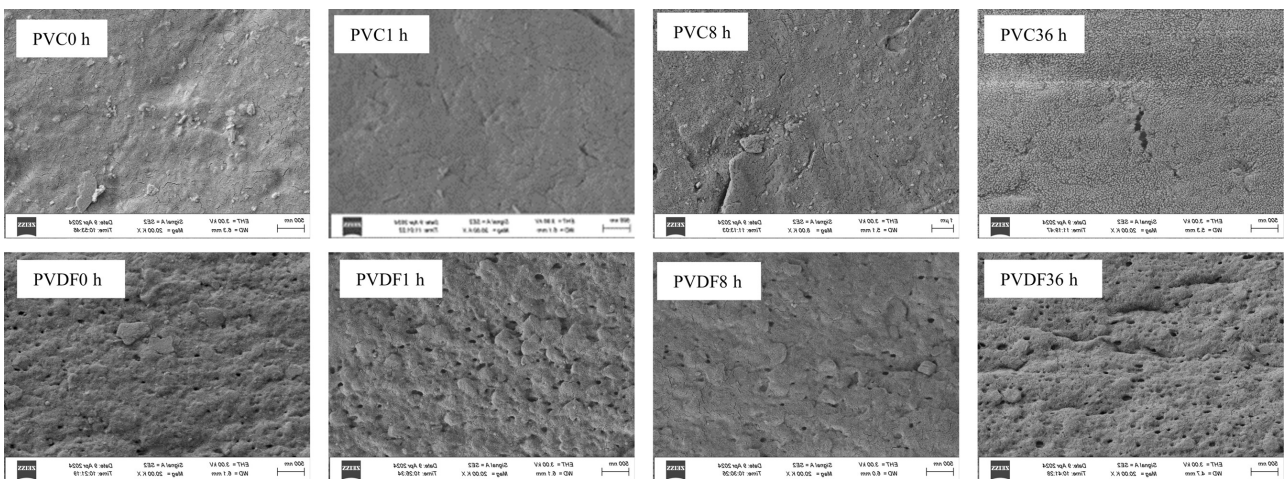


图 7 原始膜和暴露于不同臭氧时间(0h,1h,8h,36h)膜的扫描电镜图像(×20000)

Fig.7 SEM images (×20000) of pristine membrane and membranes for different ozone exposure times (0h,1h,8h,36h)

**2.2.3 膜表面形貌** 图 7 显示了不同臭氧暴露时间下膜表面形态的扫描电镜图.PVDF 与臭氧接触

1h 后,膜表面观孔隙数量明显增加,孔径逐渐增大,大孔数量增多.随着臭氧暴露时间延长,孔径和孔隙变趋

于平稳.与 PVDF 膜表面膜孔结构不同,PVC 膜孔呈细小的弯曲裂纹状,臭氧氧化 1h 后,PVC 膜孔数量增多,膜孔径也增大,大孔数量增多,随着臭氧暴露时间进一步延长,膜孔径继续增大,膜孔数量也继续增多,老化 36h 的膜表面膜孔数量和孔隙率均显著高于原始膜.

结合 ATR-FTIR 与 XPS 的测定结果进行分析,发现膜孔隙率和孔径的增加与 PVP 的损失一致,表明臭氧氧化引起的膜表面形态变化可能归因于添加剂的损失<sup>[22]</sup>.亲水性添加剂和成孔剂通常沿着膜表面和孔壁富集<sup>[27]</sup>,因此其氧化和移位会导致膜孔隙率和孔径的增加<sup>[21,23]</sup>.总体而言,膜表面形态变化表明孔隙率和孔径的增加主要由 PVP 流失引起,而 PVC 和 PVDF 基体结构未显著受损.

### 2.3 超滤膜老化后机械性能变化分析

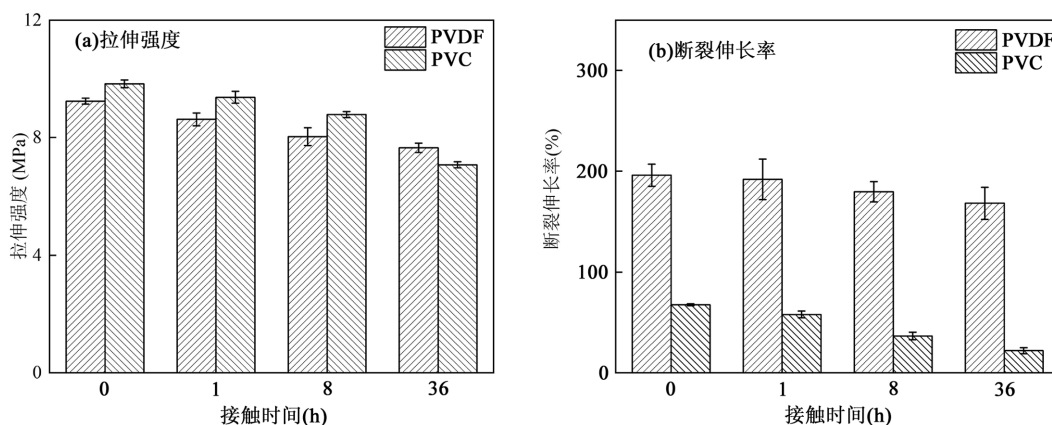


图 8 原膜和不同臭氧暴露时间下膜机械性能

Fig.8 Mechanical properties of pristine membrane and membranes for different ozone exposure times

### 2.4 PVC、PVDF 臭氧老化后性能比较

表 2 两种超滤膜老化 36h 后性能对比

Table 2 Performance comparison of three ultrafiltration membranes after 36h aging ( $c(\text{O}_3)=(12.00\pm 0.5)\text{mg/L}$ )

性能	PVC	PVDF	备注
截留能力	好	较好	
抗污染能力	好	较好	仅代表截留能力,抗污染能力,
亲水性	较好	好	亲水性,机械性能的对比
机械性能	好	较好	

本研究聚焦于 PVC、PVDF 两种超滤膜材料,重点探讨 PVC 和 PVDF 膜在臭氧老化后的性能变化,综合比较两膜材料老化后的性能差异.表 2 汇总了 PVC、PVDF 膜在臭氧处理后截留性能、抗污染

膜的机械性能对其膜完整性和使用寿命至关重要,机械性能的下降会增加膜破裂风险<sup>[28]</sup>,从而缩短膜的使用寿命<sup>[29]</sup>.原始膜和臭氧氧化膜的极限伸长强度和断裂伸长率如图 8 所示.拉伸强度体现膜丝的强度,随着臭氧接触时间的进一步增加,PVDF 和 PVC 膜在老化 36h 后分别降低了 17.3%和 28.1%,PVDF 能更好的抵抗臭氧氧化;断裂伸长率体现膜丝的变形能力,其中 PVDF 膜明显优于 PVC 膜,能延伸至原长度的两倍,臭氧老化对 PVDF 的变形能力影响甚微.PVDF 原膜的断裂伸长率为 195.9%,老化 36h 后降至 168.13%,降低了约 14%.PVC 原膜的断裂伸长率降低了约 67.5%.膜的断裂伸长率缓慢降低,PVC 和 PVDF 都降低了约 28%.总体而言,臭氧老化后,PVDF 膜的机械强度优于 PVC 膜.

性能、亲水性和机械性能等方面的对比数据. PVDF 和 PVC 膜在截留性能、抗污染性能和亲水性方面的影响相似,臭氧老化后其基体都保持完整,但亲水性都有所下降.

## 3 结论

3.1 在臭氧老化过程中,PVC 膜的透水率和截留率持续上升;PVDF 膜的透水能力在前 1 小时显著提升后趋于稳定,膜阻力下降也放缓.臭氧老化后,PVC 超滤膜不可逆污染增长速率显著低于 PVDF 超滤膜,表明 PVDF 膜更易累积不可逆污染,并且跨膜压差增长较快,这可能归因于膜表面化学性质的变化及污染物相互作用的增强.相较之下,PVC 膜在抗污染

性能方面表现更佳.

**3.2 臭氧老化导致亲水添加剂 PVP 的氧化脱落,而 PVDF 与 PVC 基质结构保持完整.机械性能测试显示,PVDF 膜老化后机械强度优于 PVC 膜.SEM 图像进一步验证了两者功能层在长期臭氧暴露下的结构完整性.**

**3.3 臭氧氧化增大了膜表面的接触角,反映了亲水性添加剂的流失降低了膜的亲水性.同时,膜孔隙率与孔径的扩大使渗透性增加,截留能力下降.相较于 PVDF 膜,PVC 膜亲水性的下降幅度较小,显示出其在保持亲水特性方面的相对优势.**

**3.4 综合评估 PVC、PVDF 膜的臭氧耐受性,从截留、抗污染、亲水及机械性能等多维度考量,其抗臭氧能力排序为 PVC > PVDF.**

#### 参考文献:

- [1] Cheng X X, Li P J, Zhou W W, et al. Effect of peroxymonosulfate oxidation activated by powdered activated carbon for mitigating ultrafiltration membrane fouling caused by different natural organic matter fractions [J]. *Chemosphere*, 2019,221:812–823.
- [2] Prézéus F, Tiruta-Barna L, Remigy J-C, et al. Process-based LCA of ultrafiltration for drinking water production [J]. *Water Research*, 2021, 199:117156.
- [3] Li M, Wen Q X, Chen Z Q, et al. Comparison of ozonation and UV based oxidation as pre-treatment process for ultrafiltration in wastewater reuse: Simultaneous water risks reduction and membrane fouling mitigation [J]. *Chemosphere*, 2020,244:125449.
- [4] Du J Y, Wang C, Zhao Z Y, et al. Effect of vacuum ultraviolet/ozone pretreatment on alleviation of ultrafiltration membrane fouling caused by algal extracellular and intracellular organic matter [J]. *Chemosphere*, 2022,305:135455.
- [5] Yu W Z, Zhang D Z, Graham N J D. Membrane fouling by extracellular polymeric substances after ozone pre-treatment: Variation of nano-particles size [J]. *Water Research*, 2017,120:146–155.
- [6] Van Geluwe S, Vinckier C, Braeken L, et al. Ozone oxidation of nanofiltration concentrates alleviates membrane fouling in drinking water industry [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011,378(1):128–137.
- [7] 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.
- [8] 张汉鹏,吴晓红,刘敬华.用于光催化生产过氧化氢的聚氯乙烯复合材料的制备及其性能研究 [J]. *塑料科技*, 2023,51(11):34–38.  
Zhang H P, Wu X H, Liu J H. Preparation and properties of polyvinyl chloride composites for photocatalytic production of hydrogen peroxide [J]. *Plastics Science and Technology*, 2023,51(11):34–38.
- [9] 邢卫红,童金忠,徐南平等.微滤和超滤过程中浓差极化和膜污染控制方法研究 [J]. *化工进展*, 2000,(1):44–48,56–2.  
Xing W H, Tong J Z, Xu N P, et al. Research on concentration polarization and membrane fouling control methods in microfiltration and ultrafiltration processes [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2000,(1):44–48,56–2.
- [10] 曲小天.两性离子聚合物改性聚偏氟乙烯超滤膜的制备 [D]. 上海:东华大学, 2019.  
Qu X T. Preparation of zwitterionic polymer modified polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane [D]. Shanghai: Donghua University, 2019.
- [11] 廖娟娟.纳米无机掺杂改性聚偏氟乙烯超滤膜的制备及其性能研究 [D]. 武汉:武汉大学, 2012.  
Liao C J. A study on preparation and characterization of inorganic materials/poly(vinylidene fluoride) composite ultrafiltration membranes [D]. Wuhan: Wuhan University, 2012.
- [12] 张立涛,张玉忠,林立刚,等.中空纤维膜的抗臭氧性能研究 [J]. *膜科学与技术*, 2012,32(5):45–51,73.  
Zhang L T, Zhang Y Z, Lin L G, et al. Study on the ozone resistance of hollow fiber membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2012,32(5):45–51,73.
- [13] Wang H, Park M K, Liang H, et al. Reducing ultrafiltration membrane fouling during potable water reuse using pre-ozonation [J]. *Water Research*, 2017,125:42–51.
- [14] 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.
- [15] Wang Z P, Wan Y, Xie P, Z et al. Ultraviolet/persulfate (UV/PS) pretreatment of typical natural organic matter (NOM): Variation of characteristics and control of membrane fouling [J]. *Chemosphere*, 2019,214:136–147.
- [16] Li K, Huang T L, Qu F S, et al. Performance of adsorption pretreatment in mitigating humic acid fouling of ultrafiltration membrane under environmentally relevant ionic conditions [J]. *Desalination*, 2016,377:91–98.
- [17] 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.
- [18] 刘子豪,孟荣,崔运闯,等.基于微观界面作用力评价超滤膜不可逆污染的可行性 [J]. *净水技术*, 2024,43(1):81–88.  
Liu Z H, Meng R, Cui Y C, et al. Feasibility of evaluation for irreversible fouling of UF membrane based on micro-interfacial forces [J]. *Water Purification Technology*, 2024,43(1):81–88.
- [19] Li C, Wang L, Wang X D, et al. Synthesis of PVDF-g-PSSA proton exchange membrane by ozone-induced graft copolymerization and its application in microbial fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017,527:35–42.
- [20] 徐红燕.三维管状聚氯乙烯纳米纤维膜结构设计及其性能 [D]. 天津:天津工业大学, 2022.  
Xu H Y. Structure design and performance of three-dimensional tubular PVC nanofiber membranes [D]. TianJing: Tiangong University, 2022.
- [21] Gao F, Wang J, Zhang H W, et al. Aged PVDF and PSF ultrafiltration membranes restored by functional polydopamine for adjustable pore

- sizes and fouling control [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 570-571:156-167.
- [22] Ouali S, Loulergue P, Biard P-F, et al. Ozone compatibility with polymer nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021,618:118656.
- [23] 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.
- [24] 龙婷婷,吕晓龙.亲水性大孔径聚氯乙烯中空纤维蛋白分离膜的研制 [J]. *膜科学与技术*, 2024,44(3):97-105.
- Long T T, Lv X L.V. Preparation of hydrophilic and large pore size polyvinyl chloride hollow fiber protein separation membrane [J]. *Membrane Science and Technology*, 2024,44(3):97-105.
- [25] Hanafy Bayomi R A, Aoki T, Shimojima T, et al. Structural analyses of sphere- and cylinder-forming triblock copolymer thin films near the free surface by atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and grazing-incidence small-angle X-ray scattering [J]. *Polymer*, 2018,147:202-212.
- [26] Rabuni M F, Nik Sulaiman N M, Aroua M K, et al. Impact of in situ physical and chemical cleaning on PVDF membrane properties and performances [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015,122:426-435.
- [27] Hampu N, Werber J R, Chan W Y, et al. Next-generation ultrafiltration membranes enabled by block polymers [J]. *ACS Nano*, American Chemical Society, 2020,14(12):16446-16471.
- [28] Arkhangelsky E, Kuzmenko D, Gitis N V, et al. Hypochlorite cleaning causes degradation of polymer membranes [J]. *Tribology Letters*, 2007,28(2):109-116.
- [29] 马鹏程,单 斌,王新波.共价有机框架膜及在液体分离中的应用研究进展 [J]. *精细化工*, doi:10.13550/j.jxhg.20240124.
- Ma P C, Shan B, Wang X B. Research progress on covalent organic framework membranes and their application in liquid separation [J]. *Fine Chemicals*, doi:10.13550/j.jxhg.20240124.
- [30] 李 凯,徐维华,苏 倩,等.聚醚砜和聚偏氟乙烯超滤膜对臭氧的耐受性 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(3):1157-1163.
- Li K, Xu W H, Su Q, et al. Ozone resistance of polyethersulfone (PES) and polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(3):1157-1163.

**作者简介:** 黄 镇(2000-),女,陕西汉中,西安建筑科技大学硕士研究生,主要从事饮用水安全保障研究.发表论文 1 篇.19191271463@qq.com.