

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.006

共混 β -环糊精改性PVDF膜的制备及性能

任露露, 邓容, 李剑, 艾吉祥, 雷婷, 张凯舟, 杨敬葵

(贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要:以 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂、聚乙二醇20000(PEG 20000)和聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP K30)为致孔剂,以 β -环糊精(β -CD)为添加剂进行共混改性,采用非溶剂致相分离法(NIPS)制备了 β -CD共混改性聚偏氟乙烯(PVDF)膜。考察了 β -CD添加量对改性膜微观形貌、渗透性能和截留性能、亲水性和抗污染性能的影响。结果表明,添加 β -CD后改性膜表面开孔数量及孔径增加,膜截面皮层变薄,亚层发展出小指状孔,贯通的大指状孔数量降低,指状孔壁上出现更为疏松的大孔结构。添加 β -CD后改性PVDF膜的纯水通量和牛血清蛋白(BSA)截留率均大幅提高,其中 β -CD添加量为4%时改性膜的综合性能最佳,其纯水通量为 $1\,848\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$,BSA截留率为90.43%。添加 β -CD后改性膜动态水接触角下降为 0° 的时间减少,说明其内在湿润性增强。改性膜在渗透性能和分离性能提高的同时保持了较好的抗污染性能,所有膜的通量恢复率均达到98%以上。

关键词:聚偏氟乙烯膜; β -环糊精;共混改性;非溶剂致相分离法

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0038-06

Preparation and properties of PVDF membrane modified by blending β -cyclodextrin

REN Lulu, DENG Rong, LI Jian, AI Jixiang, LEI Ting, ZHANG Kaizhou, YANG Jingkui

(Guizhou Material Industry Technology Research Institute, Guiyang 550014, China)

Abstract : The β -cyclodextrin (β -CD) blend modified polyvinylidene fluoride(PVDF) membrane was prepared by non-solvent induced phase separation (NIPS) method with N,N -dimethylacetamide (DMAc) as solvent, polyethylene glycol 2000 (PEG 20000) and polyvinyl pyrrolidone K30 (PVP K30) as pore-forming agents, and β -CD as additive. The effects of β -CD addition on the micro-structure, permeability and separation properties, hydrophilicity and antifouling performances of the modified membranes were investigated. The results show that the number and size of the pores on the surface of the modified membranes increase after addition of β -CD, the skin layer of the membrane become thinner, the sub-layer developed finger-shaped pores, the number of large finger-shaped pores through the cross-section decrease, and many loose large pores appear on the finger-shaped pore wall. After addition of β -CD, the pure water flux and bovine serum albumin(BSA) rejection rate of the modified PVDF membrane are significantly improved. The modified membrane with β -CD addition amount of 4% had the best comprehensive performances, the pure water flux is $1848\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$, and the BSA rejection rate is 90.43%. After addition of β -CD, the time when the dynamic water contact angle of the modified membrane drops to 0° is reduced, indicating that its intrinsic wettability is enhanced. The permeability and separation properties of the modified membranes are improved while the good antifouling properties are maintained, and the flux recovery rate of all the membranes reach more than 98%.

Keywords : PVDF membrane ; β -cyclodextrin ; blending modification ; non-solvent induced phase separation

随着全球经济和社会的发展,水资源短缺和水污染严重日益成为人类生存的全球性挑战之一^[1-2],膜技术由于具有操作过程简单、能耗低、无二次污染和分离效率高等优点而获得了广泛的关注和利

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2022]一般057,黔科合支撑[2022]一般211,黔科合支撑[2023]一般347,黔科合中引地[2023]007,黔科合中引地[2023]035)

通信作者: 杨敬葵,副研究员,主要从事聚合物膜材料研究

收稿日期: 2023-11-03

引用格式: 任露露,邓容,李剑,等.共混 β -环糊精改性PVDF膜的制备及性能[J].工程塑料应用,2024,52(1):38-43.

REN Lulu, DENG Rong, LI Jian, et al. Preparation and properties of PVDF membrane modified by blending β -cyclodextrin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 38-43.

用^[3]。聚偏氟乙烯(PVDF)具有优良的化学稳定性和力学强度,且耐腐蚀耐氧化,已经在膜技术领域得到广泛应用^[4-6]。但是由于PVDF本身具有较强的疏水性,一是制得的膜表面能比较低,膜表面的湿润性比较差,导致纯PVDF膜渗透性能差;二是污染物容易吸附和累积在膜表面和膜孔中,在使用过程中膜的分离性能和使用寿命逐渐降低^[7-8]。对膜材料进行改性是提高膜的渗透性能和抗污染性能最常用的方法^[9-10]。目前对PVDF膜进行改性最常用的方法主要有表面改性和共混改性^[11-12],表面改性比如表面涂覆和表面接枝,只能改变膜表面性能,而膜孔内部性能几乎不变^[13],并且由于是后处理方法增加了工艺步骤和成本^[14]。共混改性添加的亲水剂在相分离过程中可以增加铸膜液中溶剂与非溶剂的交换速率,有助于形成多孔结构提高膜的渗透性能,制备的膜结构均匀、分离性能和运行稳定性良好^[15]。同时具有工艺过程简单、不需要预处理和后处理等优点,适用于大规模生产^[16]。聚乙二醇(PEG)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)被广泛应用于制备聚合物膜以调节孔径^[17-18],由于是水溶性的,PEG在相转化过程中容易被洗掉,因此主要起到致孔剂的作用;Cha和Yang^[19]发现PVP的加入对控制PVDF中空纤维膜的形态非常有效,PVP由于分子量更大,有一部分仍然保留在膜中,在调整膜结构的同时起到一部分亲水作用。通常条件下膜表面不开孔时有较好的截留性能和抗污染性能,但膜的渗透性能很差,增加表面开孔后膜的渗透性能虽然提高,但截留性能和抗污染性能下降,渗透性和选择性之间的“Trade-off”关系影响分离膜整体性能的提高,如何在提高分离膜渗透性能和分离性能的同时仍然保持较好的抗污染性能,是亟待解决的问题。

β -环糊精(β -CD)是由 α -(1-4)糖苷键连接的7个吡喃葡萄糖单元形成的大环低聚寡糖,具有截顶锥形的立体环状结构^[20],具有疏水的内部纳米结构和亲水的外表面^[21],外表面含有丰富的仲羟基^[22]。因为具有低成本、与聚合物基体良好的相容性和亲水性等特点, β -CD作为一种潜在添加剂受到广泛关注^[23]。Wu等^[24]证明在聚酯薄膜复合膜中加入 β -CD可以改善膜的防污性能。Mbuli等^[25]以二乙氨基 β -CD为载体制备了一种聚酰胺复合膜, β -CD上大量的羟基增强了膜的亲水性和渗透性。Yu等^[26]以三甲基氯(TMC)作为交联剂和 β -CD作为改性剂,通过界面聚合制备了一种新型 β -CD-PVDF膜,结果表

明改性膜比原始PVDF膜具有更高的渗透性、亲水性和抗污染性能。将 β -CD作为共混添加剂引入铸膜液制膜的相关研究报道较少。黄健平等^[27]将 β -CD与聚甲基丙烯酸甲酯和PVDF共混制备超滤膜,结果表明 β -CD的添加提高了膜的水通量和截留率等性能,添加 β -CD后膜对多环芳烃去除率提高。

受以上研究启发,将 β -CD作为添加剂引入到铸膜液体系共混制膜,利用 β -CD的空腔结构和亲水性等特点来改善膜孔结构,提高膜的渗透性能和分离性能的同时保持良好的抗污染性能。笔者采用PEG 20000和PVP K30作致孔剂,同时将 β -CD添加到铸膜液体系中,采用非溶剂致相分离法(NIPS)制膜,讨论了 β -CD添加量对改性膜微观形貌、渗透性能和截留性能、亲水性和抗污染性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF: Solvay 6020, 比利时Solvay有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc): 德国巴斯夫公司;

β -CD: 天津市科密欧化学试剂有限公司;

PEG 20000、PVP K30: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

牛血清蛋白(BSA): 上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

数显恒温油浴锅: HH-4T, 广东鼎鑫宜有限公司;

电动搅拌器: JJ-1, 上海双捷实验设备有限公司;

紫外分光光度计: UV752N, 上海佑科仪器仪表有限公司;

台式涂膜机: HGM3125H, 苏州圣恩自动化科技有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): Quanta FEG250, 美国FEI公司;

接触角测量仪: DSA25, 德国KRUSS公司;

错流过滤系统: 自制。

1.3 PVDF平板膜的制备

PVDF平板膜采用NIPS法制备, 铸膜液配方列于表1(单位为%)。将原材料按一定质量比加入到三口烧瓶中, 在80℃油浴锅中连续搅拌6h以获得均匀的铸膜液, 保温静置脱泡后, 使用涂膜机将铸膜液均匀涂覆到无纺布上, 暴露在空气中30s后, 立

即浸入 25 °C 凝固浴(去离子水)中固化成膜,最后将膜置于常温去离子水中浸泡 48 h 去除残留的溶剂以待进一步使用。根据铸膜液配方中 β -CD 添加量的不同将膜样品依次编号为 M0-M5。

表 1 铸膜液组成

Tab. 1 The composition of casting solutions

No.	DMAc	PEG20000	PVPK30	β -CD	PVDF
M0	75	8	2	0	15
M1	74	8	2	1	15
M2	73	8	2	2	15
M3	72	8	2	3	15
M4	71	8	2	4	15
M5	70	8	2	5	15

1.4 膜性能测试与表征

1.4.1 纯水通量和 BSA 截留率测试

使用实验室搭建的错流过滤系统测试膜的纯水通量和牛血清蛋白(BSA)截留率来评价膜的过滤性能,膜样品有效面积为 19.63 cm²。先在 0.15 MPa 压力下用纯水对膜进行预压 0.5 h 达到稳定,然后在 0.1 MPa 压力下过滤 1 h 后,通过记录单位时间内过滤体积来测量膜样品的纯水通量 J_w , 计算公式如下:

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

式中: J_w 为纯水通量, L/(m²·h·bar); V 为滤液体积, L; A 为膜面积, m²; Δt 为过滤时间, h。

纯水通量测试完毕后,将进料溶液换成 BSA 溶液(1 g/L)进行过滤实验,通过 BSA 截留率来研究膜的分离性能。在 0.1 MPa 压力下对膜样品进行 BSA 截留测试,过滤 30 min 后收集滤液,使用分光光度计在 280 nm 处测量原液和滤液的吸光度,根据标准曲线计算 BSA 浓度,然后根据以下公式(2)计算 BSA 截留率:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为 BSA 截留率, %; C_p 和 C_f 分别为滤液和原液中的 BSA 的浓度, mg/L。

1.4.2 膜的抗污染性能测试

将膜样品进行纯水通量 J_w 测试 1 h 后,将进料溶液换成 BSA 溶液进行 BSA 截留率测试 30 min,测试完毕后将污染后的膜取出用纯水简单冲洗膜表面污垢,随后在 0.1 MPa 压力下过滤纯水冲洗 10 min,然后重新测试清洗后膜样品的纯水通量 J_w ,通过公式计算通量恢复率(FRR, 简记为 F)来评价膜的抗污染性能,公式如下:

$$F = \frac{J_r}{J_w} \times 100\% \quad (3)$$

1.4.3 FESEM 表征

将膜样品表面和截面分别进行真空喷金处理后,使用 FESEM 在 10 kV 电压下观察膜的表面和截面形貌。膜截面样品制样时先在液氮中脆断整齐,然后再进行喷金处理。

1.4.4 膜亲水性测试

通过测量膜样品的动态水接触角(WCA)来评价膜的亲水性。将膜样品固定在光滑的载玻片上,使用接触角测量仪测量膜样品表面的 WCA。

2 结果与讨论

2.1 β -CD 添加量对改性膜微观形貌的影响

图 1 为不同 β -CD 添加量 PVDF 共混膜上表面和截面的 SEM 图,从膜表面的 SEM 图可以看出,未添加 β -CD 的 PVDF 膜(M0)表面为均匀分布的微孔结构,添加 β -CD 后膜(M1 ~ M5)表面开孔数量显著增加,一部分是与未添加 β -CD 时尺寸相近的小孔,一部分是尺寸增大的大孔,且这些大孔尺寸随 β -CD 含量的增加而增大,推测是共混的 β -CD 迁移到膜表面聚集形成的空腔结构。观察膜截面形貌发现,未添加 β -CD 的 PVDF 膜截面结构包括皮层和贯通的大指状孔,皮层较厚且致密,指状孔壁上为均匀的海绵孔结构;添加 β -CD 后 PVDF 膜截面结构包括多孔薄皮层、亚层的小指状孔和贯通膜截面的大指状孔。与未添加 β -CD 的 PVDF 膜相比,添加 β -CD 后 PVDF 膜皮层变薄,亚层发展出小指状孔,贯通的大指状孔数量降低,指状孔壁上出现更为疏松的大孔结构,且这些大孔的尺寸随着 β -CD 添加量的增加有所增大,这是由于添加 β -CD 后引起体系相容性变化导致的。

2.2 β -CD 添加量对改性膜水接触角的影响

图 2 为基膜和改性膜 WCA 随时间的变化情况,未添加 β -CD 的 PVDF 膜和改性膜的初始水接触角相差不大, M0 ~ M5 膜的初始水接触角分别为 81.8°, 84.6°, 82.8°, 78.3°, 82.5°, 81.8°, 但膜的 WCA 相差较大。未添加 β -CD 的 PVDF 膜 M0 的 WCA 在 5.62 min 内从 81.8° 下降至 0°, 改性膜 M1 的 WCA 在 8.78 min 内从 84.6° 下降至 0°, M2 膜的 WCA 在 5.45 min 内从 82.8° 下降至 0°, M3 膜的 WCA 在 4.65 min 内从 78.3° 下降至 0°, M4 膜的 WCA 在 1.28 min 内从 82.5° 下降至 0°, M5 的 WCA 在 2.62 min 内从 81.8° 下降至 0°。可见除了 M1 其他改性膜动态水接触角下

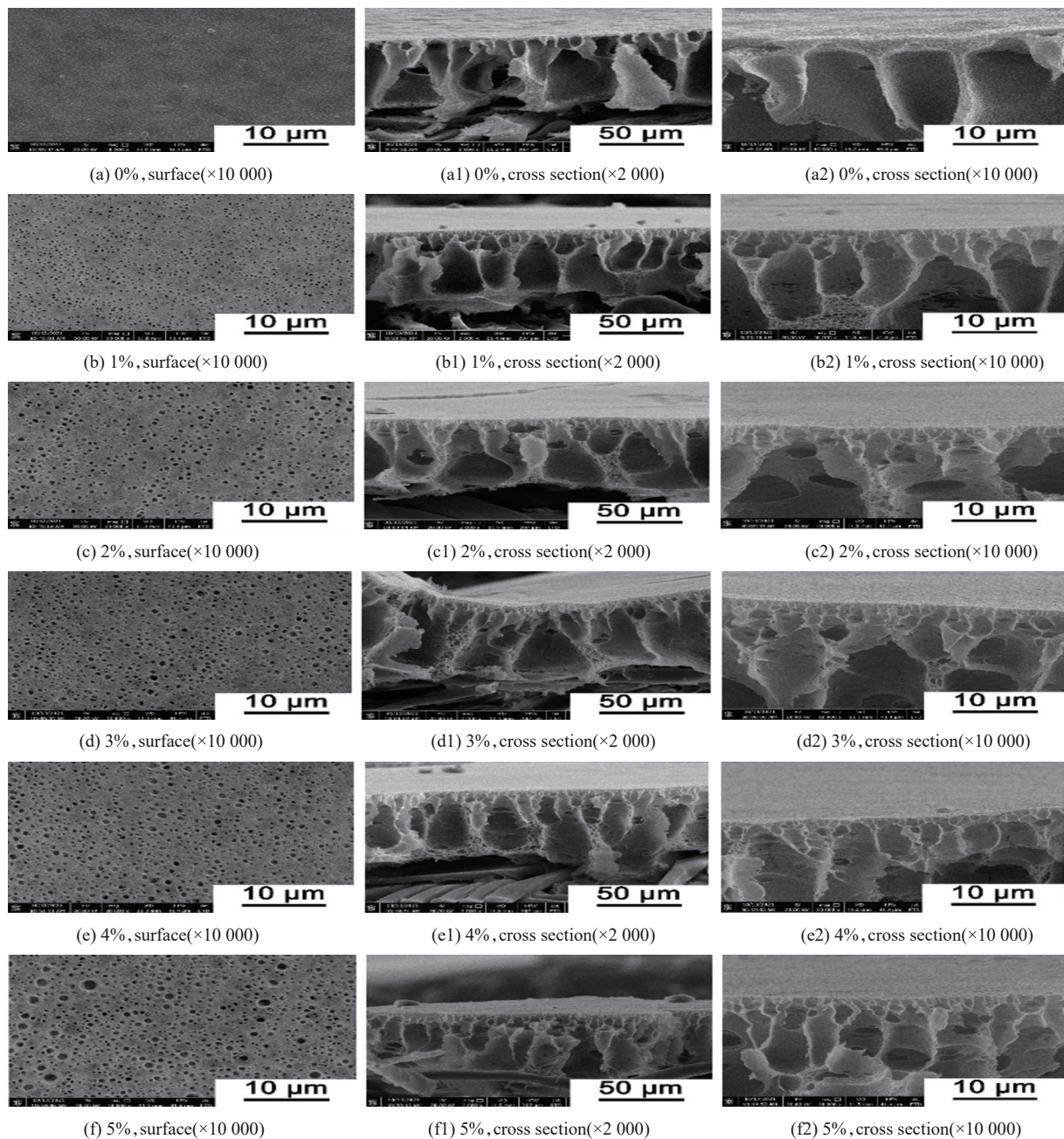
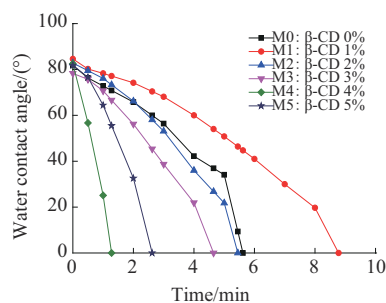
图1 不同 β -CD添加量PVDF平板膜表面和截面形貌SEM照片Fig. 1 SEM images of the surface and cross-section of PVDF flat membranes with different β -CD additions

图2 基膜和改性膜的动态水接触角随时间的变化情况

Fig. 2 Changes of the dynamic water contact angle of the base membrane and the modified membranes with time

降为 0° 的时间均小于M0,说明添加 β -CD后改性膜的内在湿润性增强,这一方面归因于添加 β -CD改善了膜的亲水性,另一方面改性膜表面和膜内部指状孔壁上出现的大孔为水渗透提供了通道,因此改性膜的湿润性增强。

2.3 β -CD添加量对改性膜渗透性能和截留性能的影响

图3为PVDF改性膜的纯水通量和BSA截留率随 β -CD添加量变化的情况。未添加 β -CD的PVDF膜M0纯水通量和BSA截留率均较低,分别为563L/

($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$)和64.66%。添加 β -CD后改性PVDF膜M1-M5的纯水通量和BSA截留率均比M0高,改性PVDF膜的纯水通量随 β -CD添加量的增加呈上升趋势,在 β -CD添加量为4%(M4)时达到最大,为1848 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,当 β -CD添加量大于4%后改性膜的纯水通量有所降低;改性PVDF膜的BSA截留率随 β -CD添加量的增加而增加,在 β -CD添加量为5%(M5)时达到最大,为91.89%。可见添加 β -CD对PVDF膜进行共混改性可以同时提升改性膜的渗透性能和蛋白分离性能,渗透性能提升的原因一方面是 β -CD的亲水羟基与PVDF中电负性很强的氟原子形成氢键等分子间作用力,同时 β -CD的疏水空腔与PVDF分子发生链缠结,这样将部分亲水的 β -CD固定在膜中,改善了膜的亲水性;另一方面,改性后膜表面开孔数量增加、截面皮层变薄、指状孔壁上更为疏松的大孔结构等膜结构的变化也有利于渗透性能的提高。虽然添加 β -CD后膜表面孔径变大,但是改性膜的BSA截留性能较未添加 β -CD的PVDF膜不但没有下降,反而大幅提升,BSA截留率从64.66%(M0)逐步提升到91.89%(M5),原因是亚层发展出小指状孔、大指状孔数量降低等膜结构变化有利于截留性能的增加。综合分析渗透性能和截留性能,在 β -CD添加量为4%时膜性能最佳,其纯水通量为1848 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$,BSA截留率为90.43%。

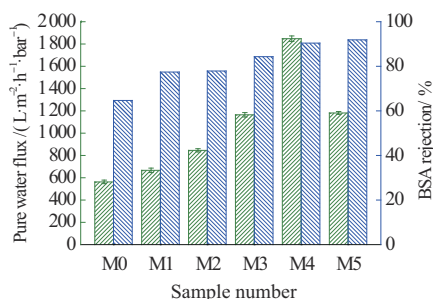


图3 β -CD添加量对PVDF改性膜纯水通量和BSA截留率的影响

Fig. 3 Effects of β -CD addition amounts on pure water flux and BSA rejection of PVDF modified membranes

2.4 β -CD添加量对改性膜抗污染性能的影响

图4为基膜和不同 β -CD添加量改性膜的通量恢复率,膜M0~M5的FRR分别为98.8%,98.1%,97.9%,98.2%,99.3%,101%,可以看到,添加 β -CD以后改性膜保持了较好的抗污染性能,所有膜的FRR均达到98%以上,经过简单清洗后基本上能恢复到污染前的通量,说明共混 β -CD改性在提高膜

渗透性能和分离性能的同时保持了较好的抗污染性能,膜的综合性能提升。

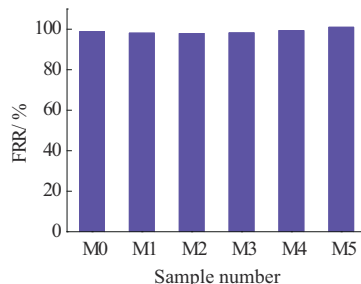


图4 基膜和改性膜的FRR

Fig. 4 FRR of the base membrane and the modified membranes

3 结论

(1) 添加 β -CD后改性膜表面开孔数量显著增加,表面孔尺寸随 β -CD含量的增加而增大;添加 β -CD后改性膜皮层变薄,亚层发展出小指状孔,贯通的大指状孔数量降低,指状孔壁上出现更为疏松的大孔结构,且这些大孔的尺寸随着 β -CD添加量的增加有所增大。

(2) 添加 β -CD后改性PVDF膜的纯水通量和BSA截留率均提高,改性膜的纯水通量随 β -CD添加量的增加呈上升趋势,在 β -CD添加量为4%时达到最大,改性PVDF膜的BSA截留率随 β -CD添加量的增加而增加。当 β -CD添加量为4%时改性膜的纯水渗透性能和蛋白分离性能综合性能最佳。

(3) PVDF基膜和改性膜的初始水接触角相差不大,但是添加 β -CD后改性膜的动态水接触角下降为0°的时间减少,说明添加 β -CD后改性膜的内在湿润性增强。

(4) 添加 β -CD以后改性膜在渗透性能和分离性能提高的同时保持了较好的抗污染性能,所有膜的FRR均达到98%以上。

参考文献

- [1] FANG L F, YANG H Y, CHENG L, et al. Effect of molecular weight of sulfonated poly (ether sulfone)(SPES) on the mechanical strength and antifouling properties of poly (ether sulfone)/SPES blend membranes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(39):11 302–11 311.
- [2] ZHANG Y, TONG X, ZHANG B, et al. Enhanced permeation and antifouling performance of polyvinyl chloride (PVC) blend Pluronic F127 ultrafiltration membrane by using salt coagulation bath (SCB)[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 548:32–41.
- [3] TOFIGHY M A, MOHAMMADI T. Functional charcoal based nanomaterial with excellent colloidal property for fabrication of polyethersulfone ultrafiltration membrane with improved flux and

- fouling resistance[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 285. DOI:10.1016/j.matchemphys.2022.126167.
- [4] ZHAO M, REN Z Z, YANG M B, et al. Effects of modified nano-silica on the microstructure of PVDF and its microporous membranes[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26:1–12.
- [5] MISHRA J R, SAMAL S K, MOHANTY S, et al. Polyvinylidene fluoride (PVDF)/Ag@ TiO₂ nanocomposite membrane with enhanced fouling resistance and antibacterial performance[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 268. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.124723.
- [6] 竺柏康,王北福.处理油库污水的改性PVDF超滤膜结构与性能[J]. *化工学报*, 2013, 64(10):3 658–3 664.
- ZHU Baikang, WANG Beifu. Properties and structures of modified PVDF ultrafiltration membranes for oily sewage treatment from coastal oil depot[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(10):3 658–3 664.
- [7] NASROLLAHI N, ABER S, VATANPOUR V, et al. Development of hydrophilic microporous PES ultrafiltration membrane containing CuO nanoparticles with improved antifouling and separation performance[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 222: 338–350.
- [8] HUANG H, YU J, GUO H, et al. Improved antifouling performance of ultrafiltration membrane via preparing novel zwitterionic polyimide[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427:38–47.
- [9] CHOUDHURY R R, COHIL J M, MOHANTY S, et al. Antifouling, fouling release and antimicrobial materials for surface modification of reverse osmosis and nanofiltration membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(2):313–333.
- [10] 闫凯波,郭贵宝,刘金彦,等.聚偏氟乙烯接枝甲基丙烯酸甲酯油水分离膜的研究[J]. *高分子学报*, 2016(5):659–666.
- YAN Kaibo, GUO Guibao, LIU Jinyan, et al. Preparation and characterization of oil/water separation membranes via grafting methyl methacrylate onto poly(vinylidene fluoride)[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(5):659–666.
- [11] REMANAN S, DAS N C. A unique microfiltration membrane derived from the poly(ethylene-co-methyl acrylate)/Poly(vinylidene fluoride)(EMA/PVDF) biphasic blends and surface modification for antifouling application[J]. *Polymer Testing*, 2019, 79: 106 031–106 044.
- [12] KANAGARAJ P, SOYEKWO F, MOHAMED I M A, et al. Towards improved protein anti-fouling and anti-microbial properties of poly(vinylidene fluoride) membranes by blending with lactate salts-based polyurea as surface modifiers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 567:379–392.
- [13] WANG S Y, FANG L F, CHENG L, et al. Improved antifouling properties of membranes by simple introduction of zwitterionic copolymers via electrostatic adsorption[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 564:672–681.
- [14] XIE Y X, WANG K K, YU W H, et al. Improved permeability and antifouling properties of polyvinyl chloride ultrafiltration membrane via blending sulfonated polysulfone[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 579:562–572.
- [15] WANG Z, SHEN S, ZHANG L, et al. Hydrophilic and positively charged polyvinylidene fluoride membranes for water treatment with excellent anti-oil and anti-biocontamination properties[J]. *Membranes*, 2022, 12(4). DOI:10.3390/membranes12040438.
- [16] 杨园园,雷婷,秦青青,等. PEO 改性 PVDF/SMA 膜结构和性能[J]. *化工进展*, 2023, 42(3):1 515–1 526.
- YANG Yuanyuan, LEI Ting, QIN Qingqing, et al. Study on the structure and properties of PEO modified PVDF/SMA membrane[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(3): 1 515–1 526.
- [17] MEYER J, ULBRICHT M. Poly(ethylene oxide)-block-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers as functional additive for poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with tailored separation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 545:301–311.
- [18] YANG C, ZHU G, YI Z, et al. Tailoring the pore size and permeability of isoporous membranes through blending with poly(ethylene glycol): Toward the balance of macro-and microphase separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 598. DOI:10.1016/j.memsci.2019.117755.
- [19] CHA B J, YANG J M. Effect of high-temperature spinning and PVP additive on the properties of PVDF hollow fiber membranes for microfiltration[J]. *Macromolecular Research*, 2006, 14: 596–602.
- [20] MATSHETSHE K, SIKHWIVHILU K, NDLOVU G, et al. Antifouling and antibacterial β -cyclodextrin decorated graphene oxide/polyamide thin-film nanocomposite reverse osmosis membranes for desalination applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278. DOI:10.1016/j.seppur.2021.119594.
- [21] 李咏富. β -环糊精高分子聚合物的制备及其应用[D].北京:中国农业科学院, 2015.
- LI Yongfu. The preparation of β -cyclodextrin high-molecular polymers and their applications[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [22] 赵晟铎,康晶,陈忠林,等. β -环糊精及其衍生物处理水中重金属的研究进展[J]. *水处理技术*, 2016, 42(9). DOI: 10.16796/j.cnki.1000-3770.2016.09.001.
- ZHAO Shengxin, KANG Jing, CHEN Zhonglin, et al. Progress in β -cyclodextrin and its derivatives in water treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(9). DOI: 10.16796/j.cnki.1000-3770.2016.09.001.
- [23] LIU J, XIAO Y, LIAO K S, et al. Highly permeable and aging resistant 3D architecture from polymers of intrinsic microporosity incorporated with beta-cyclodextrin[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523:92–102.