

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B01D 71/34 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610155601.5

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100411722C

[22] 申请日 2006.12.29

[21] 申请号 200610155601.5

[73] 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

[72] 发明人 朱宝库 肖玲 杜春慧 徐又一  
陈良刚

[56] 参考文献

US2002147282A1 2002.10.10

CN1654531A 2005.8.17

CN1579602A 2005.2.16

审查员 万俊杰

[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司  
代理人 张法高

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称

聚偏氟乙烯共混多孔膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了基于聚偏氟乙烯共混物的平板和管式多孔膜、以及它们的制备方法。所述膜的主要成分为聚偏氟乙烯、含氟碳链的两嵌段两亲性聚环氧乙烷、无机粒子。所述膜的制备步骤依次为：将聚偏氟乙烯、两亲性聚环氧乙烷、无机粒子与孔径调节剂、极性溶剂混合得到制膜液；由制膜液形成平板或管式液膜；将液膜浸入以水为主要成分的凝固浴固化成平板膜或管式膜。得到平板膜和管式膜的孔径分别为 0.01 ~ 5.0 微米和 0.01 ~ 0.2 微米，两亲性聚环氧乙烷中亲水链段在膜表面及孔壁富集，两种膜均具有极好的亲水性和透水性，抗有机物吸附污染性质突出，尤其适合用作膜法水处理领域中的超滤膜和微滤膜。

1、一种聚偏氟乙烯共混多孔膜，其特征在于，膜是孔径为 0.01~5.0 微米，厚度为 40~200 微米，孔隙率为 50~80%的平板膜，膜的组分与质量百分比为：

聚偏氟乙烯：分子量  $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ，74~89 %；

两亲性聚环氧乙烷：结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ ，分子量为  $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷，其中 x 的数值为 8, 12, 16 或 18, y 的数值为 4~20, 10~25%；

无机粒子：粒径为 5~200 纳米的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅粉，1~5 %。

2. 一种如权利要求 1 所述的聚偏氟乙烯共混多孔膜的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 制膜液的配制：将聚偏氟乙烯、两亲性聚环氧乙烷、无机粒子、孔径调节剂、溶剂在 50~90°C 下搅拌 24-48 小时，脱气得到制膜液，制膜液的组分与质量百分比为：

聚偏氟乙烯：分子量  $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ，10~20 %；

两亲性聚环氧乙烷：结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ 、分子量为  $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷，1~7%；

无机粒子：粒径为 5~200 纳米的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅粉，0.1~2.5 %；

孔径调节剂：水、甘油、二乙二醇醚、分子量为  $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$  的聚乙烯吡咯烷酮或分子量为  $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的聚环氧乙烷，1~5%；

溶剂：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮，70~85%；

(2) 刮制成膜：将 50~90°C 制膜液在平板载体上刮成厚度为 100~500 $\mu\text{m}$  初生平板液膜，并在温度为 20~40°C、相对湿度为 40~90%的空气中停留 30 秒以下；将平板载体上的初生平板液膜浸入 30~80°C 的凝固浴中 30 秒以上固化成膜；

所述凝固浴的组分与质量百分比为：

N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮其中任意一种与制膜液中相同的溶剂，0~80%；水，20~100%；

(3) 清洗干燥：将固化的平板膜在 30~50°C 的水中浸泡清洗 24~72 小时后干燥。

3、一种聚偏氟乙烯共混多孔膜，其特征在于，膜是孔径为 0.01~0.2 微米，管壁厚度为 200~400 微米，孔隙率为 50~80%，外径为 1000~3000 微米的管式膜，膜的组分与质量百分比为：

聚偏氟乙烯：分子量  $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ，74~89 %；

两亲性聚环氧乙烷：结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ ，分子量为  $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷，其中 x 的数值为 8, 12, 16 或 18, y 的数值为 4~20, 10~25%；

无机粒子：粒径为 5~200 纳米的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅粉，1~5 %。

4. 一种如权利要求 3 所述的聚偏氟乙烯共混多孔膜的制备方法，其特征在于包括如下步

骤:

(1) 制膜液的配制: 将聚偏氟乙烯、两亲性聚环氧乙烷、无机粒子、孔径调节剂、溶剂在 50~90°C 下搅拌 24-48 小时, 脱气得到制膜液, 制膜液的组分与质量百分比为:

聚偏氟乙烯: 分子量  $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ , 10~20 %;

两亲性聚环氧乙烷: 结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{-H}$ 、分子量为  $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷, 1~7%;

无机粒子: 粒径为 5~200 纳米的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅粉, 0.1~2.5 %;

孔径调节剂: 水、甘油、二乙二醇醚、分子量为  $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$  的聚乙烯吡咯烷酮或分子量为  $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的聚环氧乙烷, 1~5%;

溶剂: N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮, 70~85%;

(2) 中空成膜: 用 20~80°C 芯液、将 50~90°C 制膜液经中空成型的喷丝头挤出成管状初生液膜, 该管状初生液膜经过 30 厘米以下的空气间隙后浸入 20~80°C 的凝固浴中 10 秒以上固化成管式膜;

所述芯液的组分与质量百分比为:

N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮其中任意一种与制膜液中相同的溶剂, 0~80%; 水, 20~100%;

所述凝固浴的组分与质量百分比为:

N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮其中任意一种与制膜液中相同的溶剂, 0~50%; 水, 50~100%;

(3) 清洗干燥: 将固化的管式膜在 30~50°C 的水中浸泡清洗 24~72 小时后干燥。

## 聚偏氟乙烯共混多孔膜及其制备方法

### 技术领域

本发明属于膜技术领域，特别涉及聚偏氟乙烯共混物平板和管式多孔膜材料，以及它们的制备方法。

### 背景技术

膜分离技术是一种新型的分离技术，具有能耗低、分离性能好、无二次污染等优点，在医药、化工、能源、食品、环保、水资源等领域具有重要意义，代表着分离技术的发展方向。膜材料是膜分离技术的起点与核心，也是膜分离技术研究发展的方向和重点。分离膜材料多为聚合物，主要有改性纤维类，聚砜、聚烯烃、聚酰胺、聚碳酸酯、丙烯酸共聚物、含氟聚合物等，由这些聚合物制备成的微孔膜，在液体的微滤、超滤、纳滤、反渗透处理膜过程，气体分离与净化膜过程，气液分离膜过程及其它衍生膜分离过程中占有主导地位。用作膜材料的聚合物应具有耐热、耐酸碱、耐微生物侵蚀、抗溶剂等性质，且成本适中，制膜方便。

聚偏氟乙烯（PVDF）是一种易结晶型聚合物，由于C-F键长短、键能高，因此具有良好的力学强度、化学稳定性、耐热性、耐候性、抗紫外和抗微生物侵蚀等性能，是为数不多的几种具有实用意义的分离用聚合物。但是，PVDF最突出的特点是表面能低，具有极强的疏水性，尽管这种性质使其在疏水、非极性膜方面（如膜萃取和膜蒸馏过程）具有明显的优势，但是在用量大、应用广、意义重大的水处理用膜方面，PVDF的疏水性却成为制约PVDF膜应用的关键问题，其主要原因在于：（1）PVDF强的疏水性使其与有机物、微生物、胶体等物质之间具有强烈的吸附/黏附作用，这些吸附/黏附导致PVDF膜在水处理过程中非常容易被污染，从而导致膜通量的下降，使用过程中需频繁清洗，致使水处理成本提高、处理效率降低；（2）PVDF强的疏水性使膜表面与膜孔壁不容易被水所润湿，水处理过程需要较大的驱动力（试验表明，平均孔径为0.2 μm的PVDF微滤膜，在0.2MPa压差下几乎没有水通过），从而导致膜法水处理的能耗成本提高。因此，对PVDF膜进行亲水性改性，以改善其通量、抗污染性和降低膜法水处理的成本具有重要的实际意义。

现有亲水性PVDF膜的主要制备方法可以归纳为两类：一类首先制备出疏水性的PVDF膜，然后再经表面改性技术实现膜的亲水化，该方法可以称为两步法；另一类是通过原料改性或共混亲水性组分，在膜制备过程中同时实现膜的改性，该方法实际上属于一步法。

两步法制备亲水性PVDF膜过程中，第一步是采用溶液相转化法或热致相分离法制备出疏水性PVDF膜（目前，溶液相转化法和热致相分离法是制备PVDF膜的主要方法，其中溶液相转化法的制膜效率高，应用较普遍）。第二步表面亲水化改性的实质是在PVDF膜表面和膜内孔壁上引入亲水物质层，如极性基团/小分子或亲水性大分子链等。最简单的表面亲水法是表面涂层法，即极性小分子或亲水性聚合物在PVDF膜表面形成亲水性涂层，比如，中国专利 CN

200410024928 报道了在PVDF膜表面浸涂聚乙烯醇、壳聚糖等亲水性聚合物进行PVDF微孔膜亲水改性技术。表面亲水涂层法的PVDF膜虽然起始亲水性良好，但是由于亲水层与PVDF膜之间仅为物理吸附作用，使得在膜应用过程中该亲水性物质易流失，亲水的稳定性、持久性差，膜的性能退化快。为了提高表面亲水层的稳定性，也有采用将表面亲水涂层进行交联的报道，比如欧洲专利 EP 1654053 公布了一种在膜表面涂覆聚甲基乙烯基醚（PVME），再使涂层交联提高亲水层稳定性来制备亲水性PVDF超滤、微滤膜的方法，但是交联层稳定周期仍较短，而且还存在涂层会影响膜微孔结构的问题。

通过共价键把亲水物质引入PVDF膜表面与膜内孔壁可以提高亲水层与膜结合的稳定性。较简单的方法是用强碱、等离子体等方法进行表面处理把羟基、氨基、羧基等较小的极性基团接到膜上，但是处理后膜表面上极性基团的密度低、亲水效果较差，而且随时间延长，小的极性基团随着表面PVDF分子链的旋转而迁移到膜内部，亲水性衰退。因而虽该方法过程简单，但是在PVDF膜亲水方面不具实用意义。把亲水性聚合物链接枝到PVDF表面可以有效降低表面亲水物质的流失和向膜内部迁移。对PVDF膜，已报道的表面接枝引发手段有等离子体、紫外光、高能射线粒子等，用于表面接枝聚合的单体有丙烯酸、乙烯吡咯烷酮、环氧乙烷、聚丙烯酰胺等，比如，欧洲专利 EP 0249513 中采用等离子体技术引发，在PVDF膜表面接枝了丙烯酸、丙烯酰胺等含不饱和乙烯或丙烯基单体，实现PVDF膜持久亲水改性。但是，表面接枝亲水性聚合物链进行表面亲水化改性的方法过程复杂、成本高、效率较低，同时也会膜的力学强度造成较大的损伤，因而，通过表面接枝聚合制备亲水性聚偏氟乙烯微孔膜技术的大规模应用很少。

一步法制备亲水性PVDF膜主要是指从制膜材料出发，通过膜的成型过程同时实现膜的亲水化。一步法制备的PVDF膜，主要是共混改性，即采用亲水聚合物作为第二组分与PVDF混合作为制膜材料，再经适当的方法制备成亲水性PVDF膜，相关理论研究报道中提到的亲水组分有聚丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚1,4丁二烯己二酸、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素、聚乙二醇等。美国专利 US 4810384、欧洲专利 EP 1464477 和 EP 1682238 中采用共混乙酸纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、羟烷基纤维素等方法，制备亲水的PVDF超滤/微滤膜，其中亲水剂组分的含量不超过30%；欧洲专利 EP 1654053 公布了一种采用共混聚甲基乙烯基醚（PVME）制备亲水性PVDF超滤/微滤膜的方法；美国专利 US 5151193 提出通过共混磺化聚醚醚酮（PEEKSO）制备亲水的PVDF膜的方法；美国专利 US 5914039和 US 6024872 提出聚乙烯醇和 $\alpha$ 氧化铝复合与PVDF共混制备亲水性膜的方法；美国专利 US 6884350 提供了一种制备持久亲水性PVDF反渗透膜的方法；即先用甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物与PVDF共混成膜，再用交联剂形成聚酰胺交联层；欧洲专利 EP 1339777 中，先通过原子转移自由基聚合在PVDF分子上引入聚氧化乙烯甲基丙烯酸酯（POEM）、聚甲基丙烯酸（PMAA）等亲水性大分子，然后与PVDF共混制备出了具有良好亲水性的PVDF微孔膜。

比较而言，采用共混技术的一步法制备亲水性PVDF膜过程简单（相对于表面接枝改性

法)，但是，由于一步法中采用的亲水组分与PVDF在性质上差别很大，除了欧洲专利 EP 1339777 中报道的POEM、PMAA接枝PVDF外，多数的亲水组分与PVDF并不相容，在膜内会形成相分离，其中的亲水组分在膜的使用过程中也会通过蠕变蛇行效应从膜中溶出（尤其是聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇等水溶性聚合物），膜的亲水性逐渐衰减，膜的结构也会发生变化。一步法制备的亲水性PVDF膜，本质上属于聚合物共混材料，根据共混聚合物材料中相似相容和结构性质稳定化原理，作为改性组分的聚合物（即本专利中的亲水性聚合物）中必须具有部分结构或性质与主体聚合物（即本专利中的PVDF）相同。在报道的亲水性PVDF膜中，欧洲专利 EP 1339777 较好地利用了该原理，但是该专利中所采用的原子转移自由基聚合在PVDF原料上接枝POEM、PMAA的效率低，过程复杂，膜的制造成本高。

与已报道的亲水性PVDF多孔膜不同，本专利在充分实验的基础上，提出并实现了以含氟碳链两亲聚合物为亲水组分的共混型PVDF平板和管式多孔膜以及它们的制备方法。所公开的亲水性PVDF多孔膜的主要成分为PVDF、含氟碳链的两嵌段两亲性聚环氧乙烷（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{-H}$ ）和无机纳米粒子。原理上，两亲性聚环氧乙烷中的氟碳链与PVDF具有相似结构和性质，在膜内有良好的稳定性，不易流失，使膜具有长久的亲水性；其中的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅等纳米粒子可以提高PVDF膜的力学强度。所述亲水性多孔膜制备是基于溶液相转化法原理，通过一步法实现的：首先把PVDF、含氟碳链两亲性聚环氧乙烷、无机粒子和孔径调节剂混合制成制膜液，然后经溶液相转化法平板和中空工艺成型得到相应的亲水性PVDF平板膜和管式膜。由于含氟碳链两亲性聚环氧乙烷是具有AB型结构的两亲性两嵌段共聚物，在成膜过程中凝固浴作用下，其中的亲水性聚环氧乙烷链段向膜外伸展，在膜表面和膜孔壁上富集。同时，氟碳链段与基体中的PVDF之间的强相互作用把两亲性嵌段共聚物“锚固”膜表面，利用这种聚环氧乙烷链段在表面富集作用，可以使两亲性聚环氧乙烷亲水化作用最大程度的表现出来。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种聚偏氟乙烯共混多孔膜以及制备方法。

一种聚偏氟乙烯共混多孔膜，该膜是孔径为 0.01~5.0 微米，厚度为 40~200 微米，孔隙率为 50~80%的平板膜；膜的组分与质量百分比为：

聚偏氟乙烯：分子量  $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ，74~89%；

两亲性聚环氧乙烷：结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{-H}$ ，其中 x 的数值为 8, 12, 16 或 18, y 的数值为 4~20, 分子量为  $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷，10~25%；

无机粒子：粒径为 5~200 纳米的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅粉，1~5%；

一种聚偏氟乙烯共混多孔膜的制备方法包括如下步骤：

(1) 制膜液的配制：将聚偏氟乙烯、两亲性聚环氧乙烷、无机粒子、孔径调节剂、溶剂在 50~90°C 下搅拌 24-48 小时，脱气得到制膜液，制膜液组分的质量百分比为：

聚偏氟乙烯：分子量  $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ，10~20%；

两亲性聚环氧乙烷：结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ 、分子量为  $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷，1~7%；

无机粒子：粒径为 5~200 纳米的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅粉，0.1~2.5 %；

孔径调节剂：水、甘油、二乙二醇醚、分子量为  $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$  的聚乙烯吡咯烷酮或分子量为  $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的聚环氧乙烷，1~5%；

溶剂：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮，70~85%；

(2) 刮制成膜：将 50~90°C 制膜液在平板载体上刮成厚度为 100~500 $\mu\text{m}$  初生平板液膜，并在温度为 20~40°C、相对湿度为 40~90% 的空气中停留 30 秒以下；将平板载体上的初生平板液膜浸入 30~80°C 的凝固浴中 30 秒以上固化成膜；

所述凝固浴的组分与质量百分比为：

N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮其中任意一种与制膜液中相同的溶剂，0~80%；水，20~100%；

(3) 清洗干燥：将固化的平板膜在 30~50°C 的水中浸泡清洗 24~72 小时后干燥。

另一种聚偏氟乙烯共混多孔膜，该膜是孔径为 0.01~0.2 微米，管壁厚度为 200~400 微米，孔隙率为 50~80%，外径为 1000~3000 微米的管式膜，膜组分的质量百分比为：

聚偏氟乙烯：分子量  $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ，74~89 %；

两亲性聚环氧乙烷：结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ ，其中 x 的数值为 8, 12, 16 或 18, y 的数值为 4~20，分子量为  $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷，10~25%；

无机粒子：粒径为 5~200 纳米的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅粉，1~5 %；

另一种聚偏氟乙烯共混多孔膜的制备方法包括如下步骤：

(1) 制膜液的配制：将聚偏氟乙烯、两亲性聚环氧乙烷、无机粒子、孔径调节剂、溶剂在 50~90°C 下搅拌 24-48 小时，脱气得到制膜液，制膜液组分的质量百分比为：

聚偏氟乙烯：分子量  $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ，10~20 %；

两亲性聚环氧乙烷：结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ 、分子量为  $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷，1~7%；

无机粒子：粒径为 5~200 纳米的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅粉，0.1~2.5 %；

孔径调节剂：水、甘油、二乙二醇醚、分子量为  $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$  的聚乙烯吡咯烷酮或分子量为  $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  的聚环氧乙烷，1~5%；

溶剂：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮，70~85%；

(2) 中空成膜：用 20~80°C 芯液、将 50~90°C 制膜液经中空成型的喷丝头挤出成管状初生液膜，该管状初生液膜经过 30 厘米以下的空气间隙后浸入 20~80°C 的凝固浴中 10 秒以上固化成管式膜；

所述芯液的组分与质量百分比为：

N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮其中任意一种与制膜液中相

同的溶剂，0~80%；水，20~100%；

所述凝固浴的组分与质量百分比为：

N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮其中任意一种与制膜液中相同的溶剂，0~50%；水，50~100%；

(3) 清洗干燥：将固化的管式膜在 30~50℃ 的水中浸泡清洗 24~72 小时后干燥。

本发明的优点：

本发明充分利用了材料科学中相似相容的原理和相转化制膜过程中组分表面迁移富集的原理，不仅实现了膜表面亲水，而且实现膜中孔的内壁表面的亲水，分离过程运行的通量大、压力小、能耗低。

又，本发明采用 AB 型含氟碳链段两嵌段聚环氧乙烷，其中的聚环氧乙烷链段，是目前已知为数极少的一种兼具突出亲水能力、抗有机物吸附、生物相容性、耐酸碱等化学稳定性的聚合物。制备所得的共混膜与含有羧基、氨基、磺酸等环境敏感基团的亲水材料的膜相比，更适用于成分复杂水体系的处理，膜的抗污染性更佳，膜的清洗周期更长，可以降低膜使用过程中清洗的费用。

又，本发明采用两嵌段聚环氧乙烷中的氟碳链与 PVDF 的强相互作用，不仅提高了亲水物质与膜基体 PVDF 之间的相容性，而且降低了两嵌段聚环氧乙烷对膜结构的负面影响，使亲水性两嵌段聚环氧乙烷在膜中更稳定，不易在使用过程中流失，相对与聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮等亲水物质，极大提高了膜亲水性的稳定性和持久性。实验表明，制备的亲水性 PVDF 微孔膜在 60℃ 水中经过 30 天振荡清洗后，仍可维持一定的亲水性。

又，本发明采用无机纳米粒子的增强作用可以大幅度提高膜的力学强度，解决一般溶液相转化膜强度较低的问题，使膜可以在较高的压力或水力冲击下使用。

又，本发明实现了膜的成型与亲水化改性的一体化，简化了制膜工艺，膜的制备效率高、成本低。

又，本发明既适合于平板膜制备，也适合于管式膜制备，所面向的应用领域广。

又，本发明可以有效的控制得到膜的孔径、孔隙率、厚度等结构，进而有效控制膜的截留性能。

又，本发明采用的结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{-H}$  的 AB 型含氟碳链段两嵌段聚环氧乙烷，获得方便，成本低于已报道的 POEM 或 PMAA 接枝的 PVDF。

## 附图说明

图 1 是管式多孔膜的形成过程示意图；

图 2(a) 是实施例 1-A 中 PVDF 共混平板多孔膜扫描电子显微镜照片（上表面）；

图 2(b) 是实施例 1-B 中 PVDF 共混平板多孔膜扫描电子显微镜照片（上表面）；

图 2(c) 是实施例 1-C 中 PVDF 共混平板多孔膜扫描电子显微镜照片（上表面）；

图 2(d) 是实施例 2-B 中 PVDF 共混平板多孔膜扫描电子显微镜照片（上表面）；



图 2(e)是实施例 3-B 中 PVDF 共混平板多孔膜扫描电子显微镜照片（上表面）；  
图 2(f)是实施例 4-B 中 PVDF 共混平板多孔膜扫描电子显微镜照片（上表面）；  
图 3(a)是实施例 7-A 中 PVDF 共混管式多孔膜扫描电子显微镜照片（断面）；  
图 3(b)是实施例 7-A 中 PVDF 共混管式多孔膜扫描电子显微镜照片（内表面）；  
图 3(c)是实施例 7-A 中 PVDF 共混管式多孔膜扫描电子显微镜照片（外表面）；  
图 3(d)是实施例 7-B 中 PVDF 共混管式多孔膜扫描电子显微镜照片（断面）；  
图 3(e)是实施例 7-B 中 PVDF 共混管式多孔膜扫描电子显微镜照片（内表面）；  
图 3(f)是实施例 7-B 中 PVDF 共混管式多孔膜扫描电子显微镜照片（外表面）；  
图 4 是实施例 1-B 中 PVDF 共混平板多孔膜水接触角随水洗时间的变化曲线；  
图 5 是实施例 7-B 中 PVDF 共混管式多孔膜水接触角随水洗时间的变化曲线。

## 具体实施方式

本发明所述具有突出亲水性的 PVDF 共混平板和管式多孔膜，主要成分是 PVDF、含氟碳链两嵌段两亲性聚环氧乙烷和无机粒子，其制备方法的目标本质上是实现上述三种组分含量、组分在膜本体中的分布和膜孔结构（主要是孔径和孔隙率）的有效控制。所述膜的制备方法是通过对膜液配制、相转化成膜和清洗干燥三个主要步骤实现，其中膜液配制、相转化成膜是关键步骤。

膜液配制是指将 PVDF、含氟碳链的两亲性聚环氧乙烷、无机粒子、孔径调节剂和溶剂混合，在 50~90°C 下充分搅拌 24-48 小时，然后静置或减压脱气制成均匀的制膜液。

本发明中，PVDF 共混平板和管式多孔膜中的 PVDF、含氟碳链的两亲性聚环氧乙烷、无机粒子三种成分的规格与制膜液中相同，三种成分的比例是由制膜液中三种成分的比例决定的，在把制膜液制成多孔膜过程中，这三种物质基本上都保留在膜内。制膜液中孔径调节剂的作用是调节多孔膜的孔结构，经过固化成膜及清洗，孔径调节剂和溶剂都转移到凝固浴或清洗水中。发明中，所采用 PVDF 的分子量  $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ，结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{-H}$  含氟碳链两嵌段聚两亲性环氧乙烷的分子量在  $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  之间，无机粒子为粒径为 5~200 纳米的氧化铝、二氧化钛或二氧化硅。

本发明中，膜孔径调节剂为水、甘油、二乙二醇醚、分子量为  $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$  聚乙烯吡咯烷酮或分子量为  $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$  聚环氧乙烷，溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮。

本发明中，制膜液中各组分的质量百分含量为：PVDF，10~20%；两亲性聚环氧乙烷，1~7%；无机粒子，0.1~2.5%；膜孔径调节剂，1~5%；溶剂，70~85%。

本发明中，两嵌段两亲性聚环氧乙烷结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{-H}$ ，其中，x 的数值为 8, 12, 16 或 18，优选值为 16 或 18；y 的数值为 4~20，优选 10-15。

本发明中 PVDF 共混平板和管式多孔膜是采用溶液相转化原理成型，即将制膜液制成平板状或管状的液膜，再把液膜浸入凝固浴。由于凝固浴为 PVDF 的非溶剂，基于高分子溶液

基本原理，液膜（即高分子浓溶液）与凝固浴（如水等）接触后，聚合物溶液内的溶剂就向凝固浴中扩散，而凝固浴中的非溶剂向聚合物溶液中扩散，形成动力学的双扩散过程。随着这个过程不断进行，体系发生液-液、液-固分相，进而形成内部含有孔隙的固体膜。

本发明中 PVDF 平板多孔膜的成型方法为，首先把将 50~90°C 制膜液在玻璃或不锈钢等平板载体上刮成厚度为 100~500 $\mu\text{m}$  初生平板液膜，在温度为 20~40°C、相对湿度为 40~90% 的空气中停留 30 秒以下，将平板载体上的初生平板液膜浸入 30~80°C 的凝固浴中 30 秒以上固化成平板膜。刮膜与固化可以是连续的（适合于批量工业生产），也可以是间歇的（适合于实验室）。

本发明中 PVDF 平板多孔膜的成型过程中，主要采用纯水或者水与溶剂混合物做凝固浴，凝固浴的组分与质量百分比为：水，20~100%；溶剂，N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮中与制膜液中溶剂相同的一种，0~80%。

本发明中 PVDF 管式多孔膜的成型方法为，用 20~80°C 芯液、将 50~90°C 制膜液经中空成型的喷丝头挤出成管状初生液膜，该管状初生液膜经过 30 厘米以下的空气间隙后浸入 20~80°C 的凝固浴（即外凝固浴）中 10 秒以上固化成管式膜，其中所述的芯液（也可成为内凝固浴）的作用是生成管式膜的中空结构和管式液膜内表面的固化；凝固浴的作用是使液膜从管式液膜外表面开始固化（图 1）。

本发明中 PVDF 管式多孔膜的成型方法中，主要采用纯水或者水与溶剂混合物做芯液，芯液的组分与质量百分比为：N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮其中任意一种与制膜液中相同的溶剂，0~80%；水，20~100%；所述凝固浴的组分与质量百分比为：N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮其中任意一种与制膜液中相同的溶剂，0~50%；水，50~100%。

本发明中 PVDF 共混平板和管式多孔膜制备的清洗过程，目的是将孔径调节剂、溶剂等充分地从膜中清洗出来，这个过程经过在 30~50°C 的水中浸泡清洗 24~72 小时实现，清洗后膜的干燥温度需要在 60°C 以下进行，也可以室温自然晾干。

本发明中 PVDF 共混平板和管式多孔膜制备方法，通过制膜液配方与温度、凝固浴组成与温度、初生液膜在空气中停留时间等手段综合实现膜的结构和性能的调节。制备孔径大、水通量高的膜时，可采用浓度较低的制膜液，或在成型过程中采用较高的制膜液或凝固浴温度，或采用溶剂含量较高的凝固浴。

下面结合实施例对本发明作进一步说明

以下所述 PVDF 共混平板和管式多孔膜及其制备方法的实施例，所有实施例的实施步骤均与前述实施步骤相同。需要注意的是，所述实施例不构成对本发明的限制，本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形，均应认为是本发明的保护范围。

本发明中亲水性聚乙烯中空纤维微孔膜的特征：

PVDF 多孔膜孔结构：用压汞法（DEMO9500 型压汞仪，Micromeritics Instrument Corp, 美国）测膜的孔径、孔隙率。

膜的形貌：用扫描电子显微镜（JSM-5510LV，日本）观察膜微观形貌和膜厚度。

膜亲水性：膜的亲水性用静态水接触角来表征，采用座滴法在 OCA20 接触角测量仪（德国 Dataphysics Instruments GmbH）上测定。

亲水稳定性测定：将 PVDF 多孔膜孔浸在 60°C 的水中连续震荡，经不同时间后取出，50°C 真空干燥后测定水在膜表面接触角，从接触角随震荡时间的变化表示亲水稳定性。

膜的水通量：用纯水测定膜在 0.1MPa 压力的水通量，平板膜样品有效面积为 75cm<sup>2</sup>，管式膜样品有效面积为 200cm<sup>2</sup>（以膜外径计）。

实施例中所用主要原料有：聚偏氟乙烯(PVDF)：上海 3F(FR904)，Solvay (1015)；两嵌段两亲性聚环氧乙烷 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>-H (PTFE-b-PEG)：DuPont (Mn = 725, 1500)；纳米氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)：南京海泰纳米材料有限公司；纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)：杭州大洋化工；纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)：南京海泰纳米材料有限公司；甘油：杭州化学试剂有限公司；二乙二醇醚：上海灵锦精细化工有限公司；聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)：中国医药集团上海化学试剂公司(K30, K60, K90)；聚环氧乙烷(PEG)：中国医药集团上海化学试剂公司(Mn=600, 1000)；N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)：上海经纬化工有限公司；N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)：上海经纬化工有限公司；N-甲基吡咯烷酮(NMP)：上海三爱思试剂有限公司。

实施例 1：

制备聚偏氟乙烯共混平板多孔膜的实施步骤：

(1) 制膜液的配制：将聚偏氟乙烯、两亲性聚环氧乙烷、无机粒子、孔径调节剂、溶剂在 70°C 下搅拌 24 小时，脱气得到制膜液，制膜液组分的质量百分比为：

聚偏氟乙烯(PVDF)：FR904，10%；

两亲性聚环氧乙烷(PTFE-b-PEG)：结构为 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>-H、分子量为 725 的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷，1%；

无机粒子：粒径为 50 纳米的二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)，1%；

孔径调节剂：分子量为 600 的聚环氧乙烷(PEG)，3%；

溶剂：N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)，85%；

(2) 刮制成膜：将 70°C 制膜液在平板载体上刮成厚度为 150μm 初生平板液膜，并在温度为 20°C、相对湿度为 60%的空气中停留 10 秒；将平板载体上的初生平板液膜浸入 40°C 的凝固浴中 60 秒固化成膜；

所述凝固浴采用三种配方，组分与质量百分比分别为：

配方 A（图 2-a）：水，100%；

配方 B（图 2-b）：N, N-二甲基乙酰胺，20%；水，80%；

配方 C（图 2-c）：N, N-二甲基乙酰胺，50%；水，50%；

(3) 清洗干燥：将固化的平板膜在 40°C 的水中浸泡清洗 48 小时后干燥。

各项实施条件及所得 PVDF 共混平板多孔膜的结构和性能如表一所示。

表一：

制膜液	组分与质量百分比					搅拌条件	真空脱气
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (725)	TiO <sub>2</sub>	PEG (600)	DMAc		
	10%	1%	1%	3%	85%	70 °C, 24 小时	20°C, 5 小时
刮制液膜	空气环境		制膜液温度	液膜厚度	空气停留时间		
	20°C, 相对湿度 60%		70 °C	150 微米	10 秒		
固化成膜	凝固浴组分与质量百分比				温度	时间	
	配方 A	H <sub>2</sub> O, 100%			40°C	60 秒	
	配方 B	DMAc, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%					
	配方 C	DMAc, 50%; H <sub>2</sub> O, 50%					
清洗干燥	水浸泡清洗			干燥			
	40 °C, 48 小时			20 °C, 24 小时			
膜结构和性能	配方	膜厚(微米)	孔径(微米)	孔隙率(%)	0.1MP 水通量(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )		
	A	40	0.02	78	120		
	B	40	0.70	65	1740		
	C	40	1.20	69	2410		

实施例 2：

实施步骤如实施例 1，各项实施条件及所得 PVDF 共混平板多孔膜的结构和性能如表二所示。

表二：

制膜液	组分与质量百分比					搅拌条件	真空脱气
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (725)	TiO <sub>2</sub>	PEG (600)	DMAc		
	10%	2%	1%	3%	84%	70 °C, 24 小时	20°C, 5 小时
刮制液膜	空气环境		制膜液温度	液膜厚度	空气停留时间		
	20°C, 相对湿度 60%		70 °C	150 微米	10 秒		
固化成膜	凝固浴组分与质量百分比				温度	时间	
	配方 A	H <sub>2</sub> O, 100%			40°C	60 秒	
	配方 B	DMAc, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%					
清洗	水浸泡清洗			干燥			

干燥	40 °C, 48 小时			20 °C, 24 小时	
膜结构和性能	配方	膜厚(微米)	孔径(微米)	孔隙率(%)	0.1MP 水通量(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	A	40	0.03	79	450
	B	40	1.30	71	2650

实施例 3:

实施步骤如实施例 1, 各项实施条件及所得 PVDF 共混平板多孔膜的结构和性能如表三所示。

表三:

制膜液	组分与质量百分比					搅拌条件 70 °C, 24 小时	真空脱气 20°C, 5 小时
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (1500)	TiO <sub>2</sub>	PEG (600)	DMAc		
	10%	2%	2%	4%	82%		
刮制液膜	空气环境		制膜液温度	液膜厚度	空气停留时间		
	20°C, 相对湿度 60%		70 °C	150 微米	10 秒		
固化成膜	凝固浴组分与质量百分比					温度 40°C	时间 60 秒
	配方 A		H <sub>2</sub> O, 100%				
	配方 B		DMAc, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%				
清洗干燥	水浸泡清洗			干燥			
	40 °C, 48 小时			20 °C, 24 小时			
膜结构和性能	配方	膜厚(微米)	孔径(微米)	孔隙率(%)	0.1MP 水通量(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )		
	A	40	0.06	78	590		
	B	40	2.80	73	3450		

实施例 4:

实施步骤如实施例 1, 各项实施条件及所得 PVDF 共混平板多孔膜的结构和性能如表四所示。

表四:

制膜液	组分与质量百分比						搅拌条件 70 °C, 24 小时	真空脱气 20°C, 5 小时
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (725)	TiO <sub>2</sub>	PEG (600)	H <sub>2</sub> O	DMAc		
	10%	2%	1%	3%	2%	82%		
刮制液膜	空气环境		制膜液温度	液膜厚度	空气停留时间			
	20°C, 相对湿度 60%		70 °C	150 微米	10 秒			

固化成膜	凝固浴组分与质量百分比				温度	时间
	配方 A		H <sub>2</sub> O, 100%		40°C	60 秒
	配方 B		DMAc, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%			
清洗干燥	水浸泡清洗			干燥		
	40 °C, 48 小时			20 °C, 24 小时		
膜结构和性能	配方	膜厚(微米)	孔径(微米)	孔隙率(%)	0.1MP 水通量(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	A	40	0.90	78	3400	
	B	40	4.3	74	4370	

实施例 5:

实施步骤如实施例 1, 各项实施条件及所得 PVDF 共混平板多孔膜的结构和性能如表五所示。

表五:

制膜液	组分与质量百分比						搅拌条件	真空脱气
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (725)	TiO <sub>2</sub>	PVP (K30)	H <sub>2</sub> O	DMAc	70°C, 24 小时	20°C, 5 小时
	15%	5%	1%	3%	2%	74%		
刮制液膜	空气环境		制膜液温度		液膜厚度		空气停留时间	
	20°C, 相对湿度 60%		70 °C		250 微米		10 秒	
固化成膜	凝固浴组分与质量百分比					温度	时间	
	配方 A		H <sub>2</sub> O, 100%			60°C	60 秒	
	配方 B		DMAc, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%					
清洗干燥	水浸泡清洗			干燥				
	40 °C, 48 小时			20 °C, 24 小时				
膜结构和性能	配方	膜厚(微米)	孔径(微米)	孔隙率(%)	0.1MP 水通量(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )			
	A	80	0.70	76	1210			
	B	80	3.8	71	3770			

实施例 6:

实施步骤如实施例 1, 各项实施条件及所得 PVDF 共混平板多孔膜的结构和性能如表六所示。

表六:

制膜液	组分与质量百分比						搅拌条件	真空脱气
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (1500)	TiO <sub>2</sub>	甘油	H <sub>2</sub> O	DMAc		
	10%	2%	1%	3%	2%	82%	70°C, 24 小时	20°C, 5 小时
刮制液膜	空气环境		制膜液温度		液膜厚度		空气停留时间	
	20°C, 相对湿度 60%		50 °C		300 微米		10 秒	
固化成膜	凝固浴组分与质量百分比						温度	时间
	配方 A		H <sub>2</sub> O, 100%					
	配方 B		DMAc, 70%; H <sub>2</sub> O, 30%					
清洗干燥	水浸泡清洗			干燥				
	40 °C, 48 小时			20 °C, 24 小时				
膜结构和性能	配方	膜厚(微米)	孔径(微米)	孔隙率(%)	0.1MP 水通量(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )			
	A	100	0.70	75	1550			
	B	100	4.1	72	4170			

## 实施例 7:

制备聚偏氟乙烯共混管式多孔膜的实施步骤:

(1) 制膜液的配制: 将聚偏氟乙烯、两亲性聚环氧乙烷、无机粒子、孔径调节剂、溶剂在 70°C 下搅拌 24 小时, 脱气得到制膜液, 制膜液组分的质量百分比为:

聚偏氟乙烯(PVDF): FR904, 10 %;

两亲性聚环氧乙烷(PTFE-b-PEG): 结构为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ 、分子量为 725 的含氟碳链两嵌段聚环氧乙烷, 2%;

无机粒子: 粒径为 50 纳米的二氧化钛(TiO<sub>2</sub>), 1 %;

孔径调节剂: 分子量为 600 的聚环氧乙烷(PEG), 3%;

溶剂: N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 84%;

(2) 中空成膜: 用 40°C 芯液、将 70°C 制膜液经中空成型的喷丝头挤出成管状初生液膜, 该管状初生液膜经过 10 厘米长的空气间隙后浸入 40°C 的凝固浴中 60 秒固化成管式膜;

所述芯液采用两种配方, 组分与质量百分比分别为:

配方 A (图 3-a、b、c): 水, 100%;

配方 B (图 3-d、e、f): N,N-二甲基甲酰胺, 20%; 水, 80%;

所述凝固浴的组分与质量百分比为:

N,N-二甲基甲酰胺, 20%; 水, 80%;

(3) 清洗干燥：将固化的管式膜在 40°C 的水中浸泡清洗 48 小时后干燥。

各项实施条件及所得 PVDF 共混管式多孔膜的结构和性能如表七所示

表七:

制膜液	组分与质量百分比					搅拌条件	真空脱气
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (725)	TiO <sub>2</sub>	PEG (600)	DMF		
	10%	2%	1%	3%	84%		
管状液膜	芯液组分与质量百分比			芯液温度	铸膜液温度	空气间隔	
	配方 A	H <sub>2</sub> O, 100%					
	配方 B	DMF, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%					
固化成膜	凝固浴组分与质量百分比				温度	时间	
	DMF, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%				40°C	60 秒	
清洗干燥	水浸泡清洗				干燥		
	40 °C, 48 小时				20 °C, 24 小时		
膜结构和性能	配方	管壁厚度 (微米)	外径 (微米)	孔径 (微米)	孔隙率 (%)	0.1MP 水通量 (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	A	400	1200	0.02	58	120	
	B	400	1200	0.11	67	250	

实施例 8:

实施步骤如实施例 7，各项实施条件及所得 PVDF 共混管式多孔膜的结构和性能如表八所示。

表八:

制膜液	组分与质量百分比					搅拌条件	真空脱气
	PVDF (1015)	PTFE-b-PEG (725)	TiO <sub>2</sub>	PEG (600)	DMF		
	10%	2%	1%	3%	84%		
管状液膜	芯液组分与质量百分比			芯液温度	铸膜液温度	空气间隔	
	配方 A	H <sub>2</sub> O, 100%					
	配方 B	DMF, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%					
	配方 C	DMF, 50%; H <sub>2</sub> O, 50%					
固化	凝固浴组分与质量百分比				温度	时间	



成膜	DMF,20%; H <sub>2</sub> O,80%					40°C	60 秒
清洗 干燥	水浸泡清洗					干燥	
	40 °C, 48 小时					20 °C, 24 小时	
膜结 构和 性能	配方	管壁厚度 (微米)	外径 (微米)	孔径 (微米)	孔隙率 (%)	0.1MP 水通量 (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	A	400	1200	0.02	56	110	
	B	400	1200	0.09	65	220	
	C	400	1200	1.10	69	270	

实施例 9:

实施步骤如实施例 7, 各项实施条件及所得 PVDF 共混管式多孔膜的结构和性能如表九所示。

表九:

制膜 液	组分与质量百分比					搅拌 条件	真空 脱气
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (725)	TiO <sub>2</sub>	PEG (600)	NMP	70 °C 24 小时	20°C, 5 小时
	15%	5%	1%	3%	76%		
管状 液膜	芯液组分与质量百分比			芯液温度	铸膜液温度	空气间隔	
	配方 A	H <sub>2</sub> O, 100%		60°C	70 °C	10 厘米	
	配方 B	NMP, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%					
固化 成膜	凝固浴组分与质量百分比				温度	时间	
	NMP,20%; H <sub>2</sub> O,80%				40°C	60 秒	
清洗 干燥	水浸泡清洗					干燥	
	40 °C, 48 小时					20 °C, 24 小时	
膜结 构和 性能	配方	管壁厚度 (微米)	外径 (微米)	孔径 (微米)	孔隙率 (%)	0.1MP 水通量 (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	A	400	1200	0.03	56	130	
	B	400	1200	0.12	67	230	

实施例 10:

实施步骤如实施例 7, 各项实施条件及所得 PVDF 共混管式多孔膜的结构和性能如表十所示。

表十:

制膜液	组分与质量百分比					搅拌条件	真空脱气
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (725)	TiO <sub>2</sub>	二乙二醇醚	DMF	70 °C 24 小时	20°C, 5 小时
	10%	2%	1%	3%	84%		
管状液膜	芯液组分与质量百分比			芯液温度	铸膜液温度	空气间隔	
	配方 A	H <sub>2</sub> O, 100%		40°C	70 °C	10 厘米	
	配方 B	DMF, 50%; H <sub>2</sub> O, 50%					
固化成膜	凝固浴组分与质量百分比				温度		时间
	DMF,20%; H <sub>2</sub> O,80%				40°C		60 秒
清洗干燥	水浸泡清洗				干燥		
	40 °C, 48 小时				20 °C, 24 小时		
膜结构和性能	配方	管壁厚度 (微米)	外径 (微米)	孔径 (微米)	孔隙率 (%)	0.1MP 水通量 (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	A	400	1200	0.03	59	130	
	B	400	1200	0.12	68	250	

实施例 11:

实施步骤如实施例 7, 各项实施条件及所得 PVDF 共混管式多孔膜的结构和性能如表十一所示.

表十一:

制膜液	组分与质量百分比					搅拌条件	真空脱气
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (725)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEG (600)	DMF	70 °C 24 小时	20°C, 5 小时
	10%	3%	0.5%	5%	81.5%		
管状液膜	芯液组分与质量百分比			芯液温度	铸膜液温度	空气间隔	
	配方 A	H <sub>2</sub> O, 100%		40°C	70 °C	10 厘米	
	配方 B	DMF, 20%; H <sub>2</sub> O, 80%					
固化成膜	凝固浴组分与质量百分比				温度		时间
	DMF,20%; H <sub>2</sub> O,80%				60°C		60 秒
清洗干燥	水浸泡清洗				干燥		
	40 °C, 48 小时				20 °C, 24 小时		

膜结构和性能	配方	管壁厚度 (微米)	外径 (微米)	孔径 (微米)	孔隙率 (%)	0.1MP 水通量 (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	A	400	1200	0.04	61	200
	B	400	1200	0.13	67	270

实施例 12:

实施步骤如实施例 7, 各项实施条件及所得 PVDF 共混管式多孔膜的结构和性能如表十二所示.

表十二:

制膜液	组分与质量百分比					搅拌条件	真空脱气
	PVDF (FR904)	PTFE-b-PEG (725)	SiO <sub>2</sub>	PEG (600)	DMF	70 °C 24 小时	20°C, 5 小时
	10%	2%	1%	3%	84%		
管状液膜	芯液组分与质量百分比			芯液温度	铸膜液温度	空气间隔	
	配方 A	H <sub>2</sub> O, 100%		40°C	50 °C	10 厘米	
	配方 B	DMF, 50%; H <sub>2</sub> O, 50%					
固化成膜	凝固浴组分与质量百分比				温度	时间	
	DMF,30%; H <sub>2</sub> O,70%				40°C	60 秒	
清洗干燥	水浸泡清洗				干燥		
	40 °C, 48 小时				20 °C, 24 小时		
膜结构和性能	配方	管壁厚度 (微米)	外径 (微米)	孔径 (微米)	孔隙率 (%)	0.1MP 水通量 (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	
	A	400	1200	0.04	60	140	
	B	400	1200	0.12	68	250	

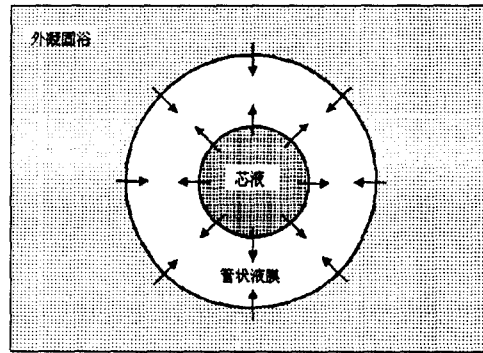


图 1

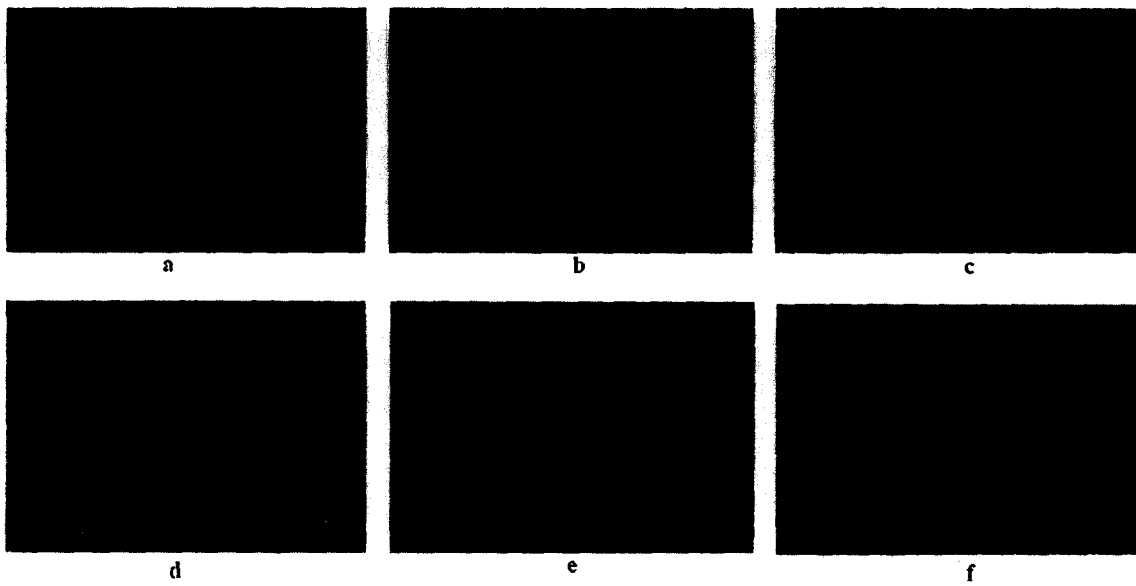


图 2

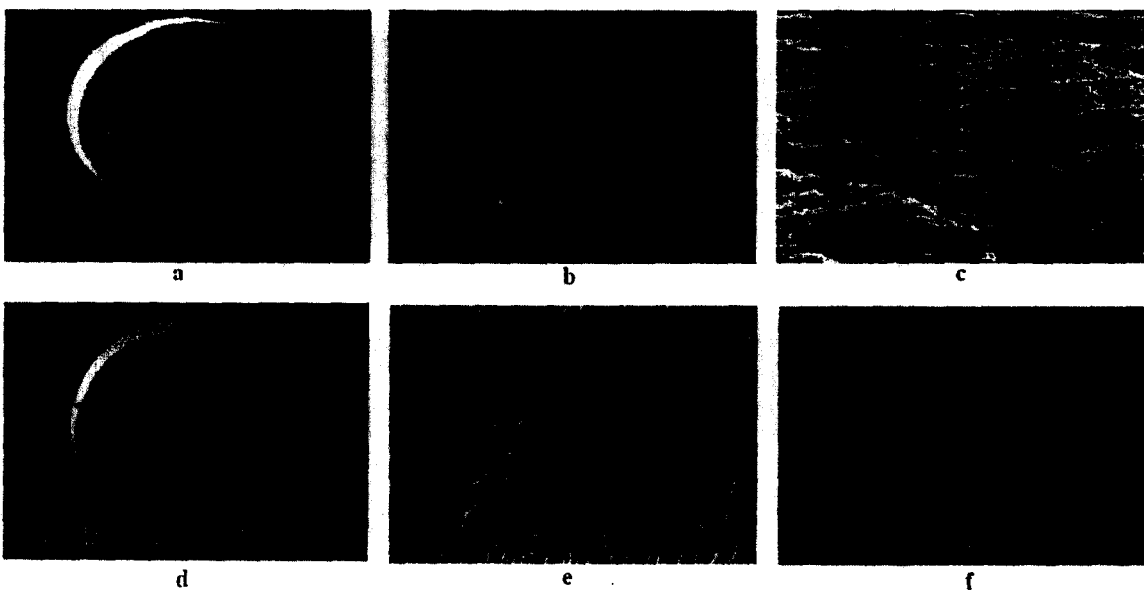


图 3

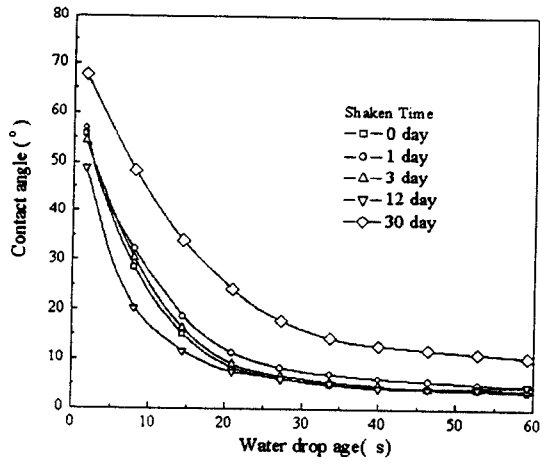


图 4

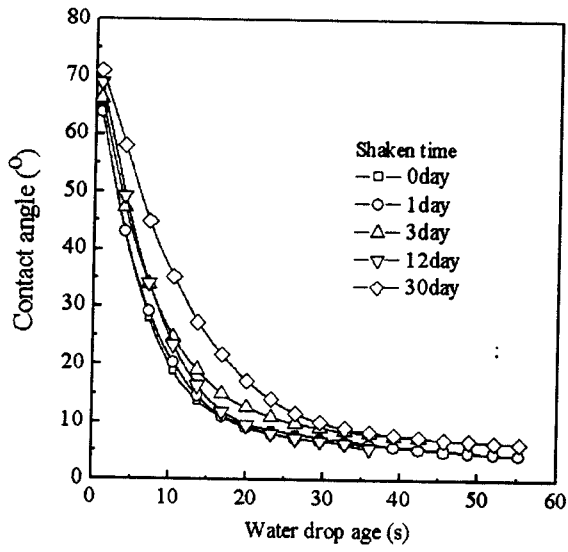


图 5