

# 二次刮膜法制备处理石化污水聚偏氟乙烯复合膜

杨丽\*, 魏昕, 杨永强, 奚振宇  
(中国石化北京化工研究院, 北京 100013)

**摘要:** 研究了一次刮膜形成偶联层的涂覆液组成与刮膜厚度以及二次刮膜铸膜液的配方与成膜工艺, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 等对制备的膜组成及结构进行了表征。首先通过聚合物共混相容性实验筛选出聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作为支撑层聚酯无纺布与聚偏氟乙烯 (PVDF) 铸膜液之间的偶联层聚合物, 确定一次刮膜涂覆液中 PMMA 的质量分数为 12%, 刮膜厚度为 20  $\mu\text{m}$ ; 然后优化确定了二次刮膜铸膜液配方 NMP/PVDF/PMMA/PVP 质量比为 74/16/4/6。经二次刮膜法制备的聚偏氟乙烯平板复合超滤膜机械强度高, 抗反洗能力强, 主体材料为 PVDF, 在 0.1 MPa 条件下纯水通量稳定在 628.1 L/(h·m<sup>2</sup>), 接触角为 53.7°, 用于实际石化废水处理运行 1 个月膜平均产水通量约为 68.3 L/(h·m<sup>2</sup>), 产水浊度基本稳定在 0.2~0.6 NTU 之间, 膜表面污染物较少, 抗污染能力强。

**关键词:** 聚偏氟乙烯; 平板复合膜; 二次刮膜; 亲水性; 增强型

**中图分类号:** TQ028.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)07-0133-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.031

## Preparation of PVDF composite membrane by twice casting membrane method

YANG Li\*, WEI Xin, YANG Yong-qiang, XI Zhen-yu

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Composition of coating solution and thickness of casting membrane in forming a coupling layer by the first time casting membrane are studied, and the casting solution formula and making-membrane technique of the second time casting membrane is also studied. The composition and structure of membrane are characterized by scanning electron microscopy (SEM), X ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc. Firstly, through the compatibility experiments of polymer blends, polymethyl methacrylate (PMMA) is screened out as the coupling layer polymer between the support layer polyester non-woven fabric and polyvinylidene fluoride (PVDF) casting solution. It is confirmed that the mass concentration of PMMA in the coating solution of first time casting membrane is 12% and the thickness of casting membrane is 20  $\mu\text{m}$ . Then the solution formula of the second time casting membrane is optimized as NMP/PVDF/PMMA/PVP = 74/16/4/6 (mass percent). The PVDF flat composite ultrafiltration membrane prepared by the twice casting method has a high mechanical strength and strong anti-backwashing ability. With PVDF as the bulk material, it can remain pure water flux steady at 628.1 L·(h·m<sup>2</sup>)<sup>-1</sup> under 0.1 MPa when the contact angle is 53.7°. Having been used in the actual operation of petrochemical wastewater treatment for one month, the average membrane water flux is about 68.3 L·(h·m<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>, and the turbidity of production water is basically stable between 0.2 NTU and 0.6 NTU. The surface of membrane is less pollutant, showing a strong anti-pollution ability.

**Key words:** polyvinylidene fluoride; flat composite membrane; twice casting membrane; hydrophilicity; reinforced

聚偏氟乙烯 (PVDF) 具有良好的化学稳定性, 优异的力学性能和耐热、抗氧化等性能, 在 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 等极性溶剂中具有良好的溶解性, 制备的超/微滤膜被广泛应用于污水处理等领域<sup>[1-6]</sup>。但由于 PVDF 内在较强的疏水性, 使其在应用中易被水中的胶体、蛋白质等污染, 导致膜通量下降, 清洗回收困难<sup>[7-8]</sup>, 因此, 对 PVDF 膜进行亲水化改性十分重要。向铸膜液中添加一定量的亲水性高分子聚合物可增强 PVDF 的表面可湿性, 有效地改善其亲水性<sup>[9-13]</sup>。制备工业应用特别是石化污水处理使用的、具有较高机械强度的平板超滤膜需要将铸膜液刮涂在支撑层上, 以提供给分离膜所必需的耐冲击、耐清洗能力。支撑层通常采用粗网格无纺布, 所用材料主要为聚酯纤维、聚烯烃纤维。直

接将铸膜液刮涂在无纺布上, 存在聚合物涂覆层与无纺布基底支撑层界面结合牢固度问题, 上述聚合物纤维与 PVDF 的相容性不好, 所制备的平板复合膜界面结合力较弱, 力学强度不够, 反洗时膜功能层易破碎脱落。通过增加一层支撑层无纺布与 PVDF 膜之间的界面偶联层, 可提高支撑层无纺布与 PVDF 膜的界面结合力, 即通过二次刮膜的方法获得增强型 PVDF 平板复合膜。构成偶联层的物质必须与支撑层无纺布和 PVDF 都有较好的结合能力, 笔者对偶联层的聚合物进行了筛选, 所选实验用铸膜液体系为 PVDF/PVP/NMP 制膜体系<sup>[14-15]</sup>, 并对二次刮膜法制备亲水性增强型平板复合膜的工艺进行了研究, 并将制备的膜在石化污水处理中进行了应用。

收稿日期: 2017-03-02

基金项目: 中国石油化工股份有限公司开发项目 (312071); 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2010BM037)

作者简介: 杨丽 (1967-), 女, 博士, 副教授, 主要从事膜制备与应用研究, 通讯联系人, 010-59202204, yangli01.bjhy@sinopec.com。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

高分子材料聚偏氟乙烯(PVDF)、聚砜(PSF),法国苏威公司生产;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚醚酰亚胺(PEI),阿拉丁试剂中国有限公司生产;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),北京益利精细化学品有限公司生产;分子质量为 40 000 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)K30,天津市光复精细化工研究所生产;市售聚酯无纺布,上海极天公司生产。

### 1.2 高分子聚合物与 PVDF 共混实验

将各种高分子聚合物溶解于 NMP 中配制成溶液,然后与 PVDF 的 NMP 溶液按不同的质量分数混和,溶液混和后静止 24 h,取样后用 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计进行光透过率测定,用 NMP 溶剂作对照。

### 1.3 二次刮膜法制备平板复合膜

将 PMMA 溶解在有机溶剂 NMP 中配制成偶联层所用的涂覆液,分别将聚合物成膜材料 PVDF、添加剂和有机溶剂 NMP 混合,在 60℃ 下搅拌 24 h,过滤、抽真空脱泡得铸膜液;将起支撑层作用的无纺布在刮膜机上装好,用配制的涂覆液进行第 1 次刮膜;空曝一段时间后,用配制的铸膜液对经过第 1 次刮膜后的支撑层无纺布进行第 2 次刮膜,接着浸入凝固浴去离子水中,形成平板复合微孔膜,浸泡去溶剂、保孔后备用。

### 1.4 膜性能表征

水通量通过实验室自制的死端外压过滤装置进行测定:将刮制好的复合膜自然晾干后剪成圆形膜片,放入超滤杯中,在 0.15 MPa 下预压 30 min,直至水通量基本稳定,然后在 0.1 MPa 下测定膜的纯水通量;膜运行一段时间后,将放入超滤杯中的膜片翻过来进行反洗并测定膜片破碎、脱落时的压力;用三级蒸馏水以躺滴法在 DSA100 接触角测定仪(KRÜSS GmbH, Germany)上测定接触角;膜表面化学组成由 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher, USA)进行表征;膜的表面和断面形态由干膜直接喷金后通过 XL-30 场发射扫描电镜(FEI, USA)观察;拉伸力学实验通过拉伸仪(INSTRON 2712-020, USA)进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 偶联层聚合物的筛选

制备工业用平板复合超滤膜时,支撑层无纺布

表面刮涂层是分离膜的功能层,如果表面刮涂层与无纺布之间的界面结合失效,即使无纺布机械强度很大,膜分离性能也会发生劣化或丧失,使其不具实用价值,所以表面刮涂层与无纺布界面之间的结合性能对平板复合超滤膜非常重要。界面层作用机理认为,润湿是形成良好界面结合强度的先决条件<sup>[16-17]</sup>,若润湿好,支撑层无纺布与刮涂层聚合物分子之间紧密接触而产生吸附,则界面可形成巨大的分子作用力,提高界面结合强度,而相容性好则会提高润湿的速度和效果。为筛选合适的偶联层聚合物,配制了不同高分子聚合物与 PVDF 按不同质量分数组成的混合溶液,通过目视观察溶液体系的浑浊程度与测定透光率进行偶联层聚合物的筛选。在铸膜液共混中,聚合物之间相容性好表现为混合物溶液澄清、透光率高,随着共混高分子浓度的提高,大多数混合溶液的透光率迅速降低,而 PMMA 与 PVDF 的相容性较好,如图 1 所示,这与文献[18-19]的报道一致。实验研究发现:PMMA 与作为平板复合微孔膜的支撑层的聚酯材料无纺布的物理性质相似,具有较好的结合能力,与铸膜液中 PVDF 的相容性也较好,因此,利用 PMMA 作为支撑层与膜材料之间的偶联层,同时还可作为添加剂提高亲水性,制备具有强界面结合力的亲水性平板复合超滤膜。

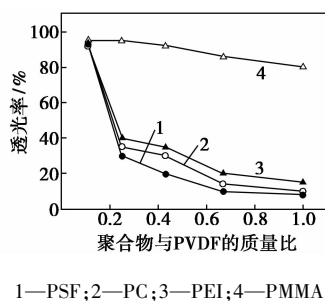
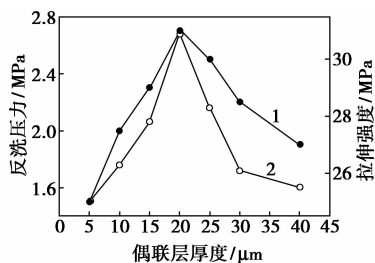


图 1 高分子聚合物与 PVDF 混合溶液的透光率

### 2.2 偶联层涂覆液的浓度与厚度

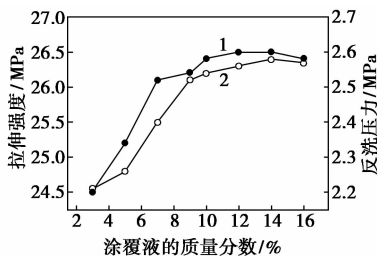
偶联层的增加可提高所制备平板复合膜支撑层无纺布与 PVDF 膜之间的界面结合力,增强膜机械强度与抗反洗能力,但偶联层涂覆液的浓度过高或偶联层过厚会削弱聚偏氟乙烯韧性好的优点,反而不利于膜强度的提高。本实验中,以 NMP 为溶剂配制不同质量分数的 PMMA 溶液作为偶联层的涂覆液,固定铸膜液中 PVDF 与 PVP 的组成,即铸膜液中 NMP/PVDF/PVP 的质量比为 78/16/6,刮膜厚度为 150 μm,按 1.3 所述方法刮制 PVDF 平板超滤复合膜。以所刮制膜的反洗压力及拉伸强度为膜机械

强度的考察依据,确定偶联层涂覆液的浓度与刮涂厚度,实验结果如图2及图3所示。



1—反洗压力;2—拉伸强度

图2 偶联层厚度对膜机械强度的影响



1—拉伸强度;2—反洗压力

图3 涂覆液质量分数对膜机械强度的影响

从图2可以看出,随着涂覆液刮制偶联层厚度的增加,膜的反洗压力及拉伸强度等表征膜机械强度的参数先增大后减小,在偶联层厚度为20  $\mu\text{m}$  时膜的机械强度最高;由图3可以看出,随着涂覆液中PMMA的质量分数的增加,膜的反洗压力及拉伸强度等逐渐增大,但PMMA的质量分数超过12%后增加幅度下降。综合以上实验结果并考虑制膜成本等因素可以得出,偶联层涂覆液PMMA的质量分数为12%,厚度为20  $\mu\text{m}$  时,所刮制的膜抗反洗能力强,机械强度高。

### 2.3 铸膜液中PMMA的添加量

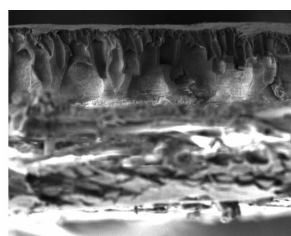
PMMA分子结构中含有的酯基赋予聚合物较好的亲水性,而且该聚合物机械强度较高,抗拉伸和抗冲击的能力强,化学稳定性好,耐强酸强碱、油类及脂肪族烃化物,将其加入铸膜液与PVDF共混可改善膜的亲水性,同时可增加铸膜液与支撑层无纺布的相容性。但考虑到聚甲基丙烯酸甲酯加入太多会削弱聚偏氟乙烯的韧性,因此需对PMMA添加到铸膜液的量与比例进行试验确定。

固定铸膜液组成中PVDF与PMMA的总质量分数为20%,溶剂NMP的质量分数为74%,添加剂PVP的质量分数为6%。实验过程中调整铸膜液中PVDF与PMMA的比率配制不同组成的铸膜液,通过二次刮膜工艺刮制平板复合膜,其中一次刮制偶

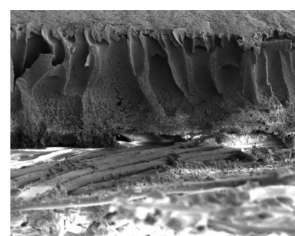
联层的涂覆液中PMMA的质量分数为12%,厚度为20  $\mu\text{m}$ ,二次刮膜的厚度为150  $\mu\text{m}$ ,浸入到室温条件的凝固浴去离子水中形成平板复合超滤膜,将刮制好的复合膜在去离子水中浸泡24 h后,用甘油水溶液浸泡保孔备用,其性能参数测试结果如表1所示。铸膜液中几种不同PMMA与PVDF质量比制备膜的断面SEM图如图4所示。

表1 铸膜液中PMMA添加量的确定

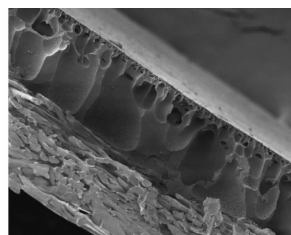
$m(\text{PMMA})/m(\text{PVDF})$	纯水通量/ $[\text{L}\cdot(\text{h}\cdot\text{m}^2)^{-1}]$	接触角/ $(^\circ)$	反洗压力/MPa	拉伸强度/MPa
0.05	256.1	99.7	2.8	32.8
0.08	312.3	75.3	2.9	32.1
0.11	368.9	68.2	3.0	29.4
0.18	457.3	77.3	2.8	28.6
0.21	589.2	57.9	2.6	26.4
0.25	616.7	56.2	2.5	26.7
0.29	639.7	51.0	2.3	25.1
0.33	662.9	45.8	2.2	24.9



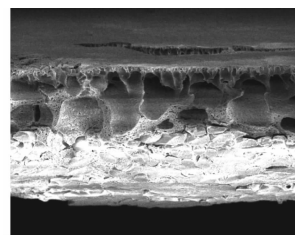
(a)  $m(\text{PMMA})/m(\text{PVDF}) = 0.05$



(b)  $m(\text{PMMA})/m(\text{PVDF}) = 0.11$



(c)  $m(\text{PMMA})/m(\text{PVDF}) = 0.25$



(d)  $m(\text{PMMA})/m(\text{PVDF}) = 0.33$

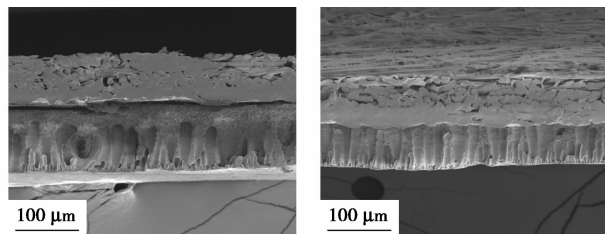
图4 不同PMMA与PVDF质量比制备的膜的断面SEM图

从表1可以看出,随着铸膜液中PMMA添加比例的提高,所刮制膜的水通量提高,接触角变小即亲水性得到改善,但同时膜的反洗压力和拉伸强度变小,机械强度降低;由图4可以进一步看出,随着铸膜液中PMMA/PVDF质量比的提高,所形成的膜结构越来越疏松,孔隙率增加,大孔越来越多,最终复合膜的水通量增大,但膜易淬断,如图4(d)所示,韧性及机械强度降低。因此,为得到亲水性好、机械强

度高的 PVDF 平板复合膜,铸膜液中 PMMA 的添加量应控制在  $m(\text{PMMA})/m(\text{PVDF}) \leq 0.25$ 。

### 2.4 二次刮膜法制备 PVDF 复合膜

根据上述实验结果设计了几种铸膜液体系,并分别采用一次刮膜法和二次刮膜法制备 PVDF 平板复合膜,所制备膜的性能参数如表 2 所示,其中配方 1~3 采用二次刮膜法制备 PVDF 平板复合超滤膜,配方 4 采用一次刮膜法制备 PVDF 平板复合超滤膜,膜的微观结构形态由干膜直接喷金后用扫描电镜观察,配方 1、配方 4 所制备膜的断面形貌如图 5 所示。由图 5 可以看出,二次刮膜法所制备的膜表面光洁,孔数较多,孔分布较均匀,断面图显示,膜中指状孔分布规则,贯通性好,功能层与支撑层无纺布结合紧密;而一次刮膜法所制备的膜指状孔贯通性较差,功能层与支撑层无纺布剥离。由表 2 可以看出,与一次刮膜法制膜相比,经二次刮膜法制备的 PVDF 膜纯水通量大,渗透性能好,接触角小,亲水性好,抗反洗能力强与支撑层无纺布界面结合牢固。



(a)一次刮膜法 (b)二次刮膜法

图 5 一次和二次刮膜法制备的 PVDF 平板复合膜的断面 SEM 图

对二次刮膜法制备的平板复合膜表面进行了 XPS 全谱扫描,结果如图 6(a)所示。通过对膜样品谱图上各峰的解析可知,膜样品显示了 C1s、F1s 和 O1s 峰,所制成膜的膜材料中有 C、O、F 元素存在,进一步对膜样品的 C1s、O1s、F1s 峰分别进行精细扫描,结果如图 6(b)~图 6(d)所示。通过能为 29.35 eV,从图 6(c)中可以看出,膜样品中有 2 个峰组成,宽能为 285.8、290.5eV 分别对应 PVDF 材料中的和 C—H 键和 C—F 键,说明膜的主体材料仍为 PVDF。

表 2 不同刮膜方法与配方制备 PVDF 平板复合膜的性能参数比较

序号	铸膜液配方	纯水通量/ [L·(h· m <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup> ]	接触角/ (°)	反洗 压力/ MPa
1	$m(\text{PVDF})/m(\text{PMMA})/m(\text{PVP})/$ $m(\text{NMP})=16/4/6/74$	628.1	53.7	2.5
2	$m(\text{PVDF})/m(\text{PMMA})/m(\text{PVP})/$ $m(\text{NMP})=16/2/4/78$	482.3	60.3	2.5
3	$m(\text{PVDF})/m(\text{PMMA})/m(\text{PVP})/$ $m(\text{NMP})=18/2/6/74$	393.8	65.9	2.5
4	$m(\text{PVDF})/m(\text{PVP})/$ $m(\text{NMP})=16/4/80$	297.2	84.3	1.8

兼顾所制膜的渗透性、亲水性与机械强度,考虑制膜成本等因素,确定二次刮膜法制备亲水性、增强型 PVDF 平板复合膜的工艺为:一次刮制偶联层所用涂覆液的组成 NMP/PVDF 质量比为 88/12,刮膜厚度为 20 μm;二次刮膜所用铸膜液组成 NMP/PVDF/PMMA/PVP 质量比为 74/16/4/6,刮膜厚度为 150 μm,制成的平板复合膜外观厚度均匀,表面光滑,易清洗,经测定在 0.1 MPa 条件下其纯水通量稳定在 628.1 L/(h·m<sup>2</sup>),接触角为 53.7°,进行反洗时在 2.5 MPa 压力条件下,膜无脱落、破裂现象发生。

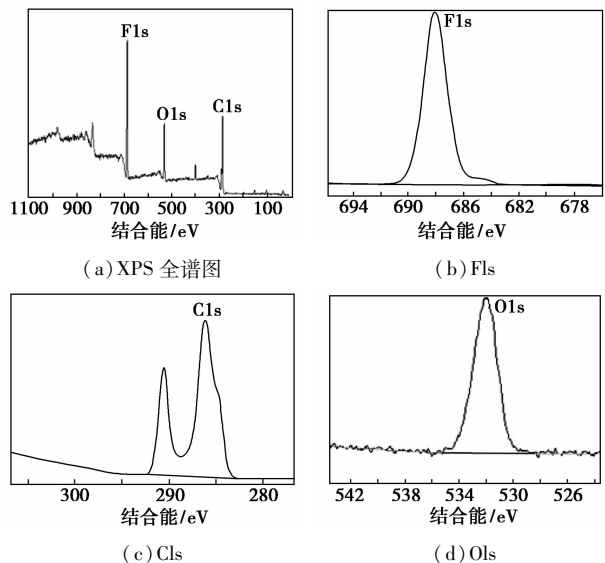
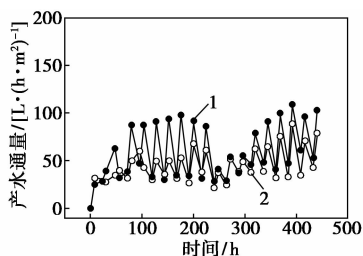


图 6 二次刮膜制备的平板复合膜的 XPS 全谱图和高分辨率 F1s、C1s、O1s 谱图

### 2.5 二次刮膜法制备的 PVDF 膜处理石化污水

将二次刮膜法自制的 PVDF 膜反复淋洗后晾干,裁切成适当大小的膜片,然后将膜片用超声波热板焊机焊接到产水隔板上,加工成板框式平板膜组件,按照一定的排列方式将膜组件固定到板式膜架上形成膜堆,用于石化乙烯污水深度处理膜装置上进行工业中试应用试验,通过 PLC 程序对膜组件的产水通量随时间的变化进行监测,并与未改性的膜进行对比,结果如图 7 所示,同时对产水浊度、膜污染的情况进行观察、比较。



1—二次刮膜法自制 PVDF 膜;2—未改性 PVDF 膜

图7 二次刮膜法自制 PVDF 膜与未改性膜处理石化污水产水通量比较

从图7中可以看出,二次刮膜法自制的 PVDF 膜处理石化废水的纯水通量较高,经计算运行1个月平均产水通量约为  $68.3 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ ,而未改性膜为  $42.6 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ ,自制膜的水通量提高,渗透性能改善。经监测,二次刮膜法自制的 PVDF 膜产水浊度基本稳定在  $0.2\sim 0.6 \text{ NTU}$  之间,能够满足系统出水要求及后续 EDI 进一步脱盐的需要。运行1个月后观察膜表面发现,未改性膜表面已泛黄,表面有一层致密沉积层,这是由于渗透水挟入的有机固体物质和悬浮物;而二次刮膜法自制的 PVDF 膜表面污染物较少,这是由于自制膜表面亲水性提高,使膜的抗污染性能提高,污染物较难沉积在膜表面。因此,二次刮膜法自制的 PVDF 平板复合膜具有大通量、耐污染、抗反洗的特征,能够满足石化污水处理的要求。

### 3 结论

(1)通过聚合物共混相容性实验,筛选出制备工业用增强型平板超滤膜时 PMMA 作为支撑层聚酯无纺布与膜材料 PVDF 界面之间偶联层聚合物。

(2)确定二次刮膜法制备亲水性、增强型 PVDF 平板复合膜工艺条件:一次刮制偶联层所用涂覆液的组成 NMP/PVDF 的质量比为 88/12,刮膜厚度为  $20 \mu\text{m}$ ;二次刮膜所用铸膜液组成 NMP/PVDF/PMMA/PVP 质量比为 74/16/4/6,刮膜厚度为  $150 \mu\text{m}$ ,制备的平板复合膜主体材料为 PVDF,机械强度高,抗反洗能力强,在  $0.1 \text{ MPa}$  条件下纯水通量稳定在  $628.1 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ ,接触角为  $53.7^\circ$ 。

(3)二次刮膜法自制的 PVDF 膜处理石化污水运行1个月膜平均产水通量约为  $68.3 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ ,产水浊度基本稳定在  $0.2\sim 0.6 \text{ NTU}$  之间,与未改性膜相比,自制膜表面亲水性提高,膜的抗污染性能增强,膜表面污染物较少。

### 参考文献

[1] Cha B J, Yang J M. Preparation of poly(vinylidene fluoride) hollow

fiber membranes for microfiltration using modified TIPS process [J]. *J Membr Sci*, 2007, 291(1/2): 191-198.

- [2] Cheng L P. Effect of temperature on the formation of microporous PVDF membranes by precipitation from 1-octanol/DMF/PVDF and water//DMF/PVDF systems [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(20): 6668-6674.
- [3] Kong J, Li K. Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 1999, 16(1): 83-93.
- [4] Chae S R, Yamamura H, Ikeda K, et al. Comparison of fouling characteristics of two different poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water treatment system using pre-coagulation/sedimentation, sand filtration, and chlorination [J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 2029-2042.
- [5] Tan Xiaoyao, Tan S P, Teo W K, et al. Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 271(1/2): 59-68.
- [6] 何静, 史宝利. 高压电场强化下聚偏氟乙烯超滤膜的制备 [J]. *现代化工*, 2014, 34(8): 80-83.
- [7] Zhao Chuanqi, Xu Xiaochen, Chen Jie, et al. Effect of graphene oxide concentration on the morphologies and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(3): 349-354.
- [8] Ladner D A, Vardon D R, Clark M M. Effects of shear on microfiltration and ultrafiltration fouling by marine bloom-forming algae [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 356(1): 33-43.
- [9] 王湛, 吕亚文, 王淑梅, 等. PVDF/CA 共混超滤膜制备及其特性的研究 [J]. *膜科学与技术*, 2002, 22(6): 4-8.
- [10] Ochoa N A, Masuelli M, Marchese J. Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes [J]. *J Membr Sci*, 2003, 22(6): 203-211.
- [11] 于志辉, 钱英, 付丽, 等. 聚偏氟乙烯/聚丙烯腈共混超滤膜的研究 [J]. *膜科学与技术*, 2000, 20(5): 10-15.
- [12] Li Nana, Xiao Changfa, An Shulin, et al. Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes [J]. *Desalination*, 2010, 250(2): 530-537.
- [13] 张庆磊, 吕晓龙, 杨士春, 等. 聚偏氟乙烯分离膜的亲水改性 [J]. *膜科学与技术*, 2012, 32(4): 17-20.
- [14] Khayet M, Feng C Y, Khulbe K C, et al. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration [J]. *Polymer*, 2002, 43: 3879-3890.
- [15] Wang H F, Wang L J, Sun X Y, et al. Spectral analysis on the surface molecular structure of modified polyvinylidene fluoride membrane [J]. *Appl Surface Sci*, 2006, (252): 8494-8498.
- [16] 张开. 高分子界面科学 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 147-152.
- [17] 曾晓雁, 吴懿平. 表面工程学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2001: 15-17.
- [18] Hozumi S, Palash K B, Hiroshima Y, et al. Miscibility of PVDF/PMMA blends examined by crystallization dynamics [J]. *Polymer*, 1995, 36(25): 4805-4810.
- [19] Jong K L, Ji S K, Hae J L. Microphase separation and crystallization in mixtures of polystyrene-poly(methyl methacrylate) diblock copolymer and poly(vinylidene fluoride) [J]. *Polymer*, 2006, 47(15): 5420-5428. ■