



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101264428 B

(45) 授权公告日 2010.10.13

(21) 申请号 200810061388.0

(22) 申请日 2008.04.25

(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 徐又一 刘富 朱宝库 朱利平  
章帆

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公  
司 33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

B01D 71/34 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101015773 A, 2007.08.15, 说明书摘要.

US 20070219322 A1, 2007.09.20, 说明书摘

要.

J.F. Hester et al.. Design and performance of foul-resistant poly(vinylidene fluoride) membranes prepared in a single-step by surface segregation. 《Journal of Membrane Science》. 2002, 第 202 卷 119-135.

审查员 贾钧琳

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法。包括如下步骤:1) 将聚偏氟乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)、添加剂、非溶剂与溶剂共混得到铸膜液;2) 将铸膜液经过成膜机,浸入凝固浴中,得到聚偏氟乙烯膜;3) 进行亲水化后处理;4) 清洗,干燥后得到亲水性聚偏氟乙烯超滤膜。本发明采用刷状、链球状、哑铃状的两亲性共聚物与聚偏氟乙烯共混,通过溶液相转化法一步制备亲水性、抗污染、大通量、高截留率的聚偏氟乙烯超滤膜,所得膜具有独特的几十到几百纳米的较致密水凝胶表层。膜表面接触角达到 60° 以下,在数十秒内降到 0°,水通量达到 1000L/m<sup>2</sup>h(0.1MPa) 以上,BSA 截留率达到 90% 以上,水清洗通量恢复率达到 90% 以上。

1. 一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 将聚偏氟乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸酯)、添加剂、非溶剂与溶剂共混,在 50 ~ 90℃ 下搅拌 20 ~ 50 小时,过滤、真空脱泡,得到铸膜液,铸膜液各组分及其浓度如下:

聚偏氟乙烯的分子量为  $1 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ ,浓度为 10 ~ 20wt% ;

聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸酯)的分子量为  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ ,浓度为 1 ~ 10wt% ;

添加剂为:聚乙烯吡咯烷酮,分子量为 30,000,浓度为 0.5 ~ 6wt% ;

聚乙二醇,分子量为  $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ ,浓度为 5 ~ 20wt% ;

溶剂为:N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲基亚砜,浓度为 60 ~ 90wt% ;

非溶剂为:H<sub>2</sub>O,浓度为 0.1 ~ 2wt% ;

铸膜液各组分百分含量之和为 100wt% ;

2) 将 30 ~ 80℃ 的铸膜液经过成膜机,浸入 30 ~ 90℃ 凝固浴中,得到聚偏氟乙烯膜,空气温度为 10 ~ 40℃、相对湿度为 30 ~ 90% ;

3) 将得到的聚偏氟乙烯膜,在 40 ~ 90℃ 热水中浸泡 1 ~ 24 小时,进行亲水化后处理;

4) 将亲水化后处理的聚偏氟乙烯膜取出先用 30 ~ 50℃ 去离子水清洗 1 ~ 24 小时,在室温 ~ 60℃ 干燥 2 ~ 48 小时,得到亲水性聚偏氟乙烯超滤膜。

2. 根据权利要求 1 所述的一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法,其特征在于,所述的聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸酯)的结构形态分别为无规刷状,两嵌段链球状和三嵌段哑铃状。

3. 根据权利要求 2 所述的一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法,其特征在于所述的无规刷状共聚物是由自由基共聚合成的,两嵌段链球状和三嵌段哑铃状共聚物是由可逆加成断裂链转移自由基聚合合成的。

4. 根据权利要求 1 所述的一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法,其特征在于,所述的聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸酯)的疏水链段为聚甲基丙烯酸甲酯,亲水链段为单甲醚聚氧化乙烯聚甲基丙烯酸酯。

5. 根据权利要求 1 所述的一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法,其特征在于,所述的凝固浴为 H<sub>2</sub>O 和有机溶剂的混合溶液,其中有机溶剂的浓度为 0.1 ~ 50wt%。

6. 根据权利要求 1 所述的一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法,其特征在于,所述亲水化后处理的热水温度为 50 ~ 90℃,亲水化后处理的时间为 1 ~ 20 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法,其特征在于,所述的干燥温度为室温 ~ 50℃,干燥时间为 2 ~ 24 小时。

8. 根据权利要求 1 所述的一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法,其特征在于,所述的聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸酯)能自发迁移到聚偏氟乙烯膜表面发生自组装作用,形成几十纳米 ~ 几百纳米的较致密的水凝胶表层。

9. 根据权利要求 1 所述的一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法,其特征在于,所述的亲水性聚偏氟乙烯超滤膜是平板均质膜、平板复合膜、中空纤维均质膜或中空纤维复合膜。

## 两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于聚偏氟乙烯 (PVDF) 分离膜制备和改性技术领域,特别涉及一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法。

### 背景技术

[0002] PVDF 膜在膜分离领域应用广泛,但目前在使用过程中的最大问题就是由于其疏水性导致的膜污染,引起通量下降,分离性能下降,从而增加清洗或更换膜片费用,降低膜使用寿命。本发明的目的就是対膜材料改性以解决当前 PVDF 膜亲水性差、易污染、通量和截留率不能同时提高的问题。

[0003] 亲水化改性手段目前所采用的主要有三类:一是表面涂层,该方法简单易行,在工业生产中最常采用,但是膜表面甘油等涂层不稳定、易流失且需湿法保存,运输困难;二是表面接枝,该方法针对膜表面改性效果明显且长期稳定,但是对膜孔内改性效果不理想,且成品膜在接枝过程会发生多种物理化学变化,过程较复杂,目前为止尚未能实现工业化生产;共混改性,该方法过程简单,应用最为广泛,最重要的是可以在制膜过程中同步实现功能改性的目的。

[0004] 共混改性中所采用的改性剂除了常用的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚乙二醇 (PEG) 等小分子添加剂 (或致孔剂),近年来 PVDF 膜在亲水化抗污染共混改性方面取得了一些新的进展,即通过两亲性共聚物的自组装迁移作用来改善膜的亲水性,赋予其更好的抗污染性能。两亲性共聚物是指分子链中既含有疏水性链段又含有亲水性链段的聚合物。此类分子的两亲性特征,使其可以进行分子水平的自组装,具有广泛的应用前景,特别是可被作为大分子添加剂用于分离膜亲水改性的研究。如 PVDF 可直接通过原子转移自由基聚合 (ATRP) 制备两亲性梳状共聚物 PVDF-g-POEM,并作为大分子添加剂与 PVDF 共混制备抗污染微孔膜 (US20070219322);PVDF 也可以通过可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT) 合成两亲性共聚物 PVDF-g-PEGMA,作为大分子添加剂可以有效控制膜的微孔结构 (Macromolecules, 2003, 36 :9451-9457)。两亲性大分子如超高分子量的苯乙烯-马来酸酐 (SMA) 交替共聚物或超支化星型聚合物也会明显改善 PES 膜和 PVDF 膜的亲水性、抗污染改性 (ANTEC, 2006 : 1814-1818 ;Colloids and Surfaces B :Biointerfaces, 2007, 57 :189-197 ;Langmuir, 2007, 23 :5779-5786)。

[0005] 通过前人的研究和专利中我们可以看到,两亲性共聚物的拓扑链结构形态直接影响共混膜的结构性能。通过自由基聚合和 RAFT 方法可分别设计合成具有不同链结构形态的两亲性共聚物聚 (甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯) P(MMA-POEM)。其中两亲性分子的疏水段为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA),与 PVDF 有很好的相容性,不会在成膜及使用过程中溶解流失,并且共聚物分子量在几万~十几万,保证其共混相容性。;亲水段为单甲醚聚氧化乙烯聚甲基丙烯酸酯 (PPOEM),具有良好的亲水性和生物相容性,亲水性的分子链遇到铸膜液中的水或者在相转化过程中,在降低界面自由能的推动力会与水分子发生水合作用 (见附图一),提高两亲性共聚物的迁移速率,在膜表面形成薄 (几十~几百

纳米)的较为致密的水凝胶表层,提供膜高的截留率和水通量,或者迁移到膜孔内壁形成水分子通道与膜内部的大指状孔结构提供膜高的通量。两亲性共聚物的链结构形态对共混体系的相分离行为及表面自组装行为的影响非常关键。通过自由基共聚可合成无规刷状共聚物 P(MMA-r-POEM),但无规共聚物的分子链易在共混体系中发生缠结,不易迁移到膜的表面;通过 RAFT 可以得到结构可控的两亲性嵌段(AB 链球状和 ABA 哑铃状)共聚物 P(MMA-b-POEM),两嵌段链球状共聚物的亲水链段在相转化溶液中的位阻效应较小,更容易迁移到膜表面发生自组装行为。共聚物合成所采用的 POEM 以及 PMMA 价格均低于 PVDF,合成路线简单可行,因此通过两亲性共聚物的分子合成与设计对 PVDF 膜进行改性,可以取得良好的改性效果,具有工业化应用的前景。本发明所用的具有拓扑链结构的两亲性共聚物见附图一。

[0006] 除了共聚物链结构形态的分子合成与设计,在共混相转化过程中,还可以通过共混体系的热力学及动力学因素的协同效应控制共混膜的多层次结构及性能。通过测定共混体系的热力学相图确定平衡热力学因素,如铸膜液组成(包括聚合物、共聚物、溶剂、添加剂)、浓度、温度以及它们之间的相互作用等对膜结构的影响。通过测定光通量动力学曲线确定扩散动力学因素如凝固浴组成、温度,溶剂/非溶剂,凝固浴中加入溶剂或铸膜液中加入水等对膜结构的影响,成膜以后对膜进行亲水化后处理,例如用热水浸泡,可以进一步增大两亲性共聚物向膜表面的迁移程度。

[0007] 我们在前期的专利中(申请号:200710111147.8)曾报道将 PVC 与两亲性三元共聚物聚(氯乙烯-醋酸乙烯酯-马来酸酐)共混制备合金超滤膜,发现水通量和截留率会同时增大,水通量达到 500L/m<sup>2</sup>h,BSA 截留率在 90%以上。解决了当前 PVC 超滤膜水通量和截留率不能同时提高的矛盾。我们通过光通量曲线研究其成膜动力学过程,发现两亲性共聚物使体系由瞬时相分离向延时相分离转变,使其亲水链段有足够的时间迁移到界面处,并形成了一个比较致密的薄的水凝胶层,而膜的内部为较大的指状孔,这种特殊的多层次结构提供了膜较大的水通量和较高的截留率,同时水凝胶层也赋予了膜较好的亲水抗污染性。

[0008] 本发明主要通过两亲性共聚物 P(MMA-POEM)同步制备改性具有大通量、高截留率、亲水性和抗污染的 PVDF 超滤膜,所得 PVDF 膜可用于水的净化、污水处理、中水回用、生物医用等领域。所采取的技术手段主要包括:两亲性共聚物的分子设计与合成,共混改性以及溶液相转化法。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法。两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法包括如下步骤:

[0010] 1) 将聚偏氟乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)、添加剂、非溶剂与溶剂共混,在 50 ~ 90℃下搅拌 20 ~ 50 小时,过滤、真空脱泡,得到铸膜液,铸膜液各组分及其浓度如下:

[0011] 聚偏氟乙烯的分子量为  $1 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ ,浓度为 10 ~ 20wt%;作为优选,分子量为  $2.1 \times 10^5$ ,浓度为 12 ~ 20wt%;

[0012] 聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)的分子量为  $1 \times 10^4 \sim$

$1 \times 10^5$ , 浓度为  $1 \sim 10\text{wt}\%$ ; 作为优选, 分子量为  $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ , 浓度为  $3 \sim 10\text{wt}\%$ ;

[0013] 添加剂为: 聚乙烯吡咯烷酮, 分子量为 30,000,  $0.5 \sim 6\text{wt}\%$ ; 作为优选, 浓度为  $1 \sim 5\text{wt}\%$ ;

[0014] 聚乙二醇, 分子量为  $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^4$ ,  $5 \sim 20\text{wt}\%$ ; 作为优选, 分子量为  $6 \times 10^2 \sim 6 \times 10^3$ , 浓度为  $5 \sim 15\text{wt}\%$

[0015] 溶剂为: N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲基亚砜, 浓度为  $60 \sim 90\text{wt}\%$ ;

[0016] 非溶剂为:  $\text{H}_2\text{O}$ , 浓度为  $0.1 \sim 2\text{wt}\%$ ; 作为优选浓度为  $0.5 \sim 2\text{wt}\%$ ;

[0017] 2) 将  $30 \sim 80^\circ\text{C}$  的铸膜液经过成膜机, 浸入  $30 \sim 90^\circ\text{C}$  凝固浴中, 得到聚偏氟乙烯膜, 空气温度为  $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、相对湿度为  $30 \sim 90\%$ ;

[0018] 3) 将得到的聚偏氟乙烯膜, 在  $40 \sim 90^\circ\text{C}$  热水中浸泡  $1 \sim 24$  小时, 进行亲水化后处理;

[0019] 4) 将亲水化后处理的聚偏氟乙烯膜取出先用  $30 \sim 50^\circ\text{C}$  去离子水清洗  $1 \sim 24$  小时, 在室温  $\sim 60^\circ\text{C}$  干燥  $2 \sim 48$  小时, 得到亲水性聚偏氟乙烯超滤膜。所述的聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)的结构形态分别为无规刷状, 两嵌段链球状和三嵌段哑铃状。无规刷状共聚物是由自由基共聚合成的, 两嵌段链球状和三嵌段哑铃状共聚物是由可逆加成断裂链转移自由基聚合合成的。两亲性共聚物优选为无规刷状和两嵌段链球状。聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)的疏水链段为聚甲基丙烯酸甲酯, 亲水链段为单甲醚聚氧化乙烯聚甲基丙烯酸甲酯。聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)能自发迁移到聚偏氟乙烯膜表面发生自组装作用, 形成几十纳米~几百纳米的较致密的水凝胶表层。亲水性聚偏氟乙烯超滤膜是平板均质膜、平板复合膜、中空纤维均质膜或中空纤维复合膜。

[0020] 凝固浴为  $\text{H}_2\text{O}$  和有机溶剂的混合溶液, 其中有机溶剂的浓度为  $0.1 \sim 50\text{wt}\%$ 。亲水化后处理的热水温度优选为  $50 \sim 90^\circ\text{C}$ , 亲水化后处理的时间优选为  $1 \sim 20$  小时。干燥温度优选为室温  $\sim 50^\circ\text{C}$ , 干燥时间优选为  $2 \sim 24$  小时。本发明与现有技术相比具有的有益效果:

[0021] 1) 膜制备和改性同步进行, 过程简单;

[0022] 2) 采用具有拓扑链结构(刷状、链球状、哑铃状)的两亲性共聚物 P(MMA-POEM) 与 PVDF 共混成膜, 两亲性分子在膜及膜孔表面自组装形成超薄水凝胶层, 膜亲水性好;

[0023] 3) 成膜过程可在常温下操作, 节省了能耗, 大大降低了生产成本;

[0024] 4) 从铸膜液的平衡热力学和成膜的扩散动力学的协同效应控制膜的多层次结构形态, 所得膜结构可控稳定、具有可重复性;

[0025] 5) 所得 PVDF 超滤膜同时具有大通量和高截留率, 亲水性和抗污染性强。

#### 附图说明

[0026] 图 1 是两亲性共聚物 P(MMA-POEM) 的由水合作用所形成的分子链结构形态示意图; 图中: (a) 刷状 (b) 链球状 (c) 哑铃状;

[0027] 图 2(a) 是实施例 10 中 PVDF 平板超滤膜的上表面 SEM 照片;

[0028] 图 2(b) 是实施例 10 中 PVDF 平板超滤膜的下表面 SEM 照片;

[0029] 图 2(c) 是实施例 10 中 PVDF 平板超滤膜的断面 SEM 照片。

### 具体实施方式

[0030] 两亲性共聚物改性聚偏氟乙烯超滤膜的方法包括如下步骤：

[0031] 1) 将聚偏氟乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)、添加剂、非溶剂与溶剂共混,在 50 ~ 90°C 下搅拌 20 ~ 50 小时,过滤、真空脱泡,得到铸膜液,铸膜液各组分及其浓度如下：

[0032] 聚偏氟乙烯的分子量为  $1 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ ,浓度为 10 ~ 20wt% ;作为分子量为  $2.1 \times 10^5$ ,浓度为 12 ~ 20wt% ;

[0033] 聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)的分子量为  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ ,浓度为 1 ~ 10wt% ;作为优选,分子量为  $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ ,浓度为 3 ~ 10wt% ;

[0034] 添加剂为:聚乙烯吡咯烷酮,分子量为 30,000,0.5 ~ 6wt% ;作为优选,浓度为 1 ~ 5wt% ;

[0035] 聚乙二醇,分子量为  $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^4$ ,5 ~ 20wt% ;作为优选,分子量为  $6 \times 10^2 \sim 6 \times 10^3$ ,浓度为 5 ~ 15wt% ;

[0036] 溶剂为:N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲基亚砜,浓度为 60 ~ 90wt% ;

[0037] 非溶剂为:H<sub>2</sub>O,浓度为 0.1 ~ 2wt% ;作为优选浓度为 0.5 ~ 2wt% ;

[0038] 所述的聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)P(MMA-POEM)的合成方法如下:将单体、引发剂及其他反应物质在适当条件下通过自由基聚合,得到无规刷状共聚物聚(甲基丙烯酸甲酯-r-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)P(MMA-r-POEM);将催化剂、链转移剂,引发剂,单体在适当条件下通过可逆加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)方法得到链球状嵌段共聚物聚(甲基丙烯酸甲酯-b-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)P(MMA-b-POEM),以及哑铃状嵌段共聚物聚(单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯-b-甲基丙烯酸甲酯-b-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)P(POEM-b-MMA-b-POEM)。

[0039] 2) 将 30 ~ 80°C 的铸膜液经过成膜机,浸入 30 ~ 90°C 凝固浴中,得到聚偏氟乙烯膜,空气温度为 10 ~ 40°C、相对湿度为 30 ~ 90% ;成膜机采用中空纤维纺丝机时得到中空纤维膜,其中内凝固浴为 H<sub>2</sub>O,温度为 20 ~ 50°C,外凝固浴为混合溶液 H<sub>2</sub>O/DMAC(0 ~ 30wt%),温度为 20 ~ 50°C,干段距离为 5 ~ 30cm ;成膜机采用平板机时得到平板膜,其中刮刀间隙为 50 ~ 300 μm,曝空时间为 5 ~ 30s ;

[0040] 3) 将得到的聚偏氟乙烯膜,在 40 ~ 90°C 热水中浸泡 1 ~ 24 小时,进行亲水化后处理；

[0041] 4) 将亲水化后处理的聚偏氟乙烯膜取出先用 30 ~ 50°C 去离子水清洗 1 ~ 24 小时,在室温 ~ 60°C 干燥 2 ~ 48 小时,得到亲水性聚偏氟乙烯超滤膜。

[0042] 所述的聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)的结构形态分别为无规刷状,两嵌段链球状和三嵌段哑铃状。聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)的疏水链段为聚甲基丙烯酸甲酯,亲水链段为单甲醚聚氧化乙烯聚甲基丙烯酸甲酯。聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)能自发迁移到聚偏氟乙烯膜表面发生自组装作用,形成几十纳米~几百纳米的较致密的水凝胶表层。亲水

性聚偏氟乙烯超滤膜是平板均质膜、平板复合膜、中空纤维均质膜或中空纤维复合膜。

[0043] 凝固浴为  $H_2O$  和有机溶剂的混合溶液,其中有机溶剂的浓度为 0.1 ~ 50wt%。亲水化后处理的热热水温度优选为 50 ~ 90°C,亲水化后处理的时间优选为 1 ~ 20 小时。干燥温度优选为室温 ~ 50°C,干燥时间优选为 2 ~ 24 小时。性能测定:水通量采用实验室自制的死端过滤装置进行测定,即清洗后的湿膜先在 0.15MPa 预压 30min,然后在 0.1MPa 测定其水通量,并测定 pH 为 7.4 的 BSA(分子量为 6,7000)溶液的截留率,经水清洗后继续测定通量恢复率。干燥后的干膜表面接触角通过 OCA20(Dataphysics, Germany)的接触角测量仪测定。干膜的表面及断面形态通过场发射扫描电镜 SIRION-100(FEI, Finland)观察。

[0044] 以下实施例对本发明做更详细的描述,但所述实施例并不构成对本发明的限制。

[0045] 实施例 1 制备步骤如下:

[0046] 1) 将聚偏氟乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯-r-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)、添加剂、非溶剂与溶剂共混,在 70°C 下搅拌 36 小时,过滤、真空脱泡,得到铸膜液,铸膜液各组分及其浓度如下:

[0047] 聚偏氟乙烯的分子量为  $2.1 \times 10^5$ ,浓度为 10wt%;

[0048] 聚(甲基丙烯酸甲酯-r-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)的分子量为  $2.8 \times 10^4$ ,浓度为 2wt%;

[0049] 添加剂为:聚乙烯吡咯烷酮,分子量为 30,000,浓度为 0.5wt%;

[0050] 聚乙二醇,分子量为  $6 \times 10^2$ ,浓度为 5wt%;

[0051] 溶剂为:N,N-二甲基乙酰胺,浓度为 81.7wt%;

[0052] 非溶剂为: $H_2O$ ,浓度为 0.8wt%;各组分分配比为:

[0053] PVDF/P(MMA-r-POEM)/PEG/PVP/ $H_2O$ /DMAc = 10/2/5/0.5/0.8/81.7;

[0054] 2) 将 30°C 的铸膜液经过中空纤维纺丝机,得到聚偏氟乙烯膜,其中内凝固浴为  $H_2O$ ,温度为 40°C;外凝固浴为  $H_2O$ ,温度为 40°C;干段距离为 10cm。

[0055] 空气温度为 30°C、相对湿度为 75%;

[0056] 3) 将得到的聚偏氟乙烯膜,在 70°C 热水中浸泡 6 小时,进行亲水化后处理;

[0057] 4) 将亲水化后处理的聚偏氟乙烯膜取出先用 30°C 去离子水清洗 2 小时,在 30°C 空气中干燥 24 小时,得到亲水性聚偏氟乙烯超滤膜。

[0058] 性能测定:水通量采用实验室自制的死端过滤装置进行测定,即清洗后的湿膜先在 0.15MPa 预压 30min,然后在 0.1MPa 测定其水通量,并测定 pH 为 7.4 的 BSA 溶液的截留率,经水清洗后继续测定通量恢复率。干燥后的干膜表面接触角通过 OCA20 接触角测量仪测定。干膜的表面及断面形态通过场发射扫描电镜 SIRION-100 观察。所制备的 PVDF 膜的水通量、截留率、接触角见附表 1。膜的 SEM 形态见附图 2。

[0059]

铸膜液	PVDF	P(MMA-r-POEM)	PEG-600	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMAC
	2.1×10 <sup>5</sup>	无规刷状, 28,000	600	30,000	18	87.1
	10wt%	2wt%	5wt%	0.5wt%	0.8 wt%	81.7wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 30°C		
制膜	空气温度	空气湿度	内凝固浴	外凝固浴		干段距离
	30°C	75%	H <sub>2</sub> O, 40°C	H <sub>2</sub> O, 40°C		10cm
后处理	热水	温度 40°C	时间 24h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	空气	温度 30°C	时间 24h	测定接触角及 SEM		

[0060] 实施例 2 制备步骤同实施例 1。

[0061]

铸膜液	PVDF	P(MMA-r-POEM)	PEG-2000	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMSO
	2.1×10 <sup>5</sup>	无规刷状, 28,000	2000	30,000	18	78.1
	14wt%	5wt%	5wt%	1wt%	0.5 wt%	79.5wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 40°C		
制膜	空气温度	空气湿度	内凝固浴	外凝固浴		干段距离
	30°C	75%	H <sub>2</sub> O, 40°C	H <sub>2</sub> O, 40°C		15cm
后处理	热水	温度 80°C	时间 2h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	真空	温度 60°C	时间 2h	测定接触角及 SEM		

[0062] 实施例 3 制备步骤同实施例 1。

[0063]

铸膜液	PVDF	P(MMA-r-POEM)	PEG-600	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMSO
	2.1×10 <sup>5</sup>	无规刷状, 28,000	600	30,000	18	78.1
	20wt%	10wt%	10wt%	1wt%	2 wt%	57wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 80°C		
制膜	空气温度	空气湿度	内凝固浴	外凝固浴		干段距离
	30°C	75%	H <sub>2</sub> O, 90°C	H <sub>2</sub> O/DMSO(20%), 90°C		15cm
后处理	热水	温度 90°C	时间 1h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	真空	温度 60°C	时间 2h	测定接触角及 SEM		

[0064] 实施例 4 制备步骤同实施例 1。



[0065]

铸膜液	PVDF	P(MMA-b-POEM)	PEG-600	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMAC
	2.1×10 <sup>5</sup>	两嵌段链球状, 20,000	600	30,000	18	87.1
	10wt%	1wt%	5wt%	0.5wt%	0.5 wt%	83wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 60°C		
制膜	空气温度	空气湿度	内凝固浴	外凝固浴 40°C		干段距离
	30°C	75%	H <sub>2</sub> O, 40°C	H <sub>2</sub> O/DMAC(20wt%)		10cm
后处理	热水	温度 80°C	时间 2h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	空气	温度 30°C	时间 24h	测定接触角及 SEM		

[0066] 实施例 5 制备步骤同实施例 1。

[0067]

铸膜液	PVDF	P(MMA-b-POEM)	PEG-600	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMAC
	2.1×10 <sup>5</sup>	两嵌段链球状, 20,000	600	30,000	18	87.1
	14wt%	7wt%	7wt%	1wt%	0.5 wt%	70.5wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 40°C		
制膜	空气温度	空气湿度	内凝固浴	外凝固浴 40°C		干段距离
	30°C	75%	H <sub>2</sub> O, 40°C	H <sub>2</sub> O/DMAC(20wt%)		15cm
后处理	热水	温度 90°C	时间 1h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	真空	温度 60°C	时间 2h	测定接触角及 SEM		

[0068] 实施例 6 制备步骤同实施例 1。

[0069]

铸膜液	PVDF	P(MMA-b-POEM)	PEG-600	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMAC
	2.1×10 <sup>5</sup>	两嵌段链球状, 20,000	600	30,000	18	87.1
	20wt%	10wt%	10wt%	2wt%	0.5 wt%	57.5wt%
	90°C 加热搅拌 48h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 90°C		
制膜	空气温度	空气湿度	内凝固浴	外凝固浴 40°C		干段距离
	30°C	75%	H <sub>2</sub> O, 40°C	H <sub>2</sub> O/DMAC(20wt%)		15cm
后处理	热水	温度 90°C	时间 1h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	真空	温度 60°C	时间 2h	测定接触角及 SEM		

[0070] 实施例 7 制备步骤同实施例 1。

[0071]

铸膜液	PVDF	P(POEM-b-MMA-b-POEM)	PEG-2000	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMAC
	2.1×10 <sup>5</sup>	三嵌段哑铃状, 30,000	2000	30,000	18	87.1
	10wt%	5wt%	5wt%	0.5wt%	0.1wt%	79.4wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 30°C		
制膜	空气温度	空气湿度	内凝固浴	外凝固浴 30°C		干段距离
	30°C	75%	H <sub>2</sub> O, 30°C	H <sub>2</sub> O/DMAC(10wt%)		15cm
后处理	热水	温度 50°C	时间 12h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	真空	温度 60°C	时间 2h	测定接触角及 SEM		

[0072] 实施例 8 制备步骤同实施例 1

[0073]

铸膜液	PVDF	P(POEM-b-MMA-b-POEM)	PEG-600	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMF
	2.1×10 <sup>5</sup>	三嵌段哑铃状, 30,000	600	30,000	18	73.1
	14wt%	5wt%	6wt%	1wt%	1wt%	73wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 30°C		
制膜	空气温度	空气湿度	内凝固浴	外凝固浴 30°C		干段距离
	30°C	75%	H <sub>2</sub> O, 30°C	H <sub>2</sub> O/DMF(30wt%)		10cm
后处理	热水	温度 80°C	时间 2h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	空气	温度 30°C	时间 24h	测定接触角及 SEM		

[0074] 实施例 9 制备步骤同实施例 1。

[0075]

铸膜液	PVDF	P(POEM-b-MMA-b-POEM)	PEG-600	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMF
	2.1×10 <sup>5</sup>	三嵌段哑铃状, 30,000	600	30,000	18	73.1
	20wt%	10wt%	10wt%	3wt%	1wt%	56wt%
	90°C 加热搅拌 48h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 90°C		
制膜	空气温度	空气湿度	内凝固浴	外凝固浴 30°C		干段距离
	30°C	75%	H <sub>2</sub> O, 30°C	H <sub>2</sub> O/DMF(30wt%)		10cm
后处理	热水	温度 90°C	时间 1h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	空气	温度 30°C	时间 24h	测定接触角及 SEM		

[0076] 实施例 10 制备步骤同实施例 1, 其中制膜工艺为平板膜, 刮刀间隙为 250 μm, 曝空时间为 10s。

[0077]

铸膜液	PVDF	P(MMA-r-POEM)	PEG-2000	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMSO
	2.1×10 <sup>5</sup>	无规刷状, 28,000	2000	30,000	18	78.1
	14wt%	5wt%	5wt%	1wt%	0.5 wt%	79.5wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 40°C		
制膜	空气温度	空气湿度	刮刀间隙	曝空时间	凝固浴	
	30°C	75%	250μm	10s	H <sub>2</sub> O, 40°C	
后处理	热水	温度 60°C	时间 6h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C	时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	真空	温度 60°C	时间 2h	测定接触角及 SEM		

[0078] 实施 11 制备步骤同实施例 1, 其中制膜工艺为平板膜, 刮刀间隙为 250 μm, 曝空时间为 10s。

[0079]

铸膜液	PVDF	P(MMA-b-POEM)		PEG-600	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMAC
	2.1×10 <sup>5</sup>	两嵌段链球状, 20,000		600	30,000	18	87.1
	14wt%	7wt%		7wt%	1wt%	0.5 wt%	70.5wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 40°C			
制膜	空气温度	空气湿度	刮刀间隙	曝空时间	凝固浴 40°C		
	30°C	75%	250μm	10s	H <sub>2</sub> O/DMAC(20wt%)		
后处	热水	温度 70°C		时间 3h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C		时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	空气	温度 30°C		时间 24h	测定接触角及 SEM		

[0080] 实施 12 制备步骤同实施例 1, 其中制膜工艺为平板膜, 刮刀间隙为 250 μm, 曝空时间为 10s。

[0081]

铸膜液	PVDF	P(POEM-b-MMA-b-POEM)		PEG-600	PVP-K30	H <sub>2</sub> O	DMAC
	2.1×10 <sup>5</sup>	三嵌段哑铃状, 30,000		600	30,000	18	73.1
	14wt%	5wt%		6wt%	1wt%	1wt%	73wt%
	70°C 加热搅拌 36h 至溶解			真空脱泡得到均相铸膜液, 30°C			
制膜	空气温度	空气湿度	刮刀间隙	曝空时间	凝固浴 30°C		
	30°C	75%	250μm	10s	H <sub>2</sub> O/DMAC(10wt%)		
后处理	热水	温度 90°C		时间 1h	亲水化后处理		
清洗	去离子水	温度 30°C		时间 2h	测定水通量及 BSA 截留率		
干燥	真空	温度 60°C		时间 2h	测定接触角及 SEM		

[0082] 附表一: PVDF 超滤膜的结构与性能参数

[0083]

样品号	接触角 (°)	动态变化时间 (S)	水通量 (L/m <sup>2</sup> h)	截留率 BSA (%)	通量恢复率 (%)
实施例 1	60.2	60.0	1450.9	97.3	92.9
实施例 2	56.0	40.0	1830.6	95.5	93.7
实施例 3	58.4	45.0	1568.8	94.8	96.5
实施例 4	59.5	38.0	1620.1	96.8	94.3
实施例 5	45.5	30.0	1855.1	97.2	96.3

样品号	接触角 (°)	动态变化 时间 (S)	水通量 (L/m <sup>2</sup> h)	截留率 BSA(%)	通量恢复率 (%)
实施例 6	55.9	33.0	1232.3	95.0	97.2
实施例 7	63.2	55.2	1023.4	90.7	92.6
实施例 8	52.5	40.6	1365.7	93.8	94.1
实施例 9	57.6	50.1	1198.4	95.6	93.2
实施例 10	45.0	20.0	2036.6	90.0	96.2
实施例 11	40.2	15.0	2589.2	96.0	95.3
实施例 12	50.4	32.0	1828.6	93.5	94.2

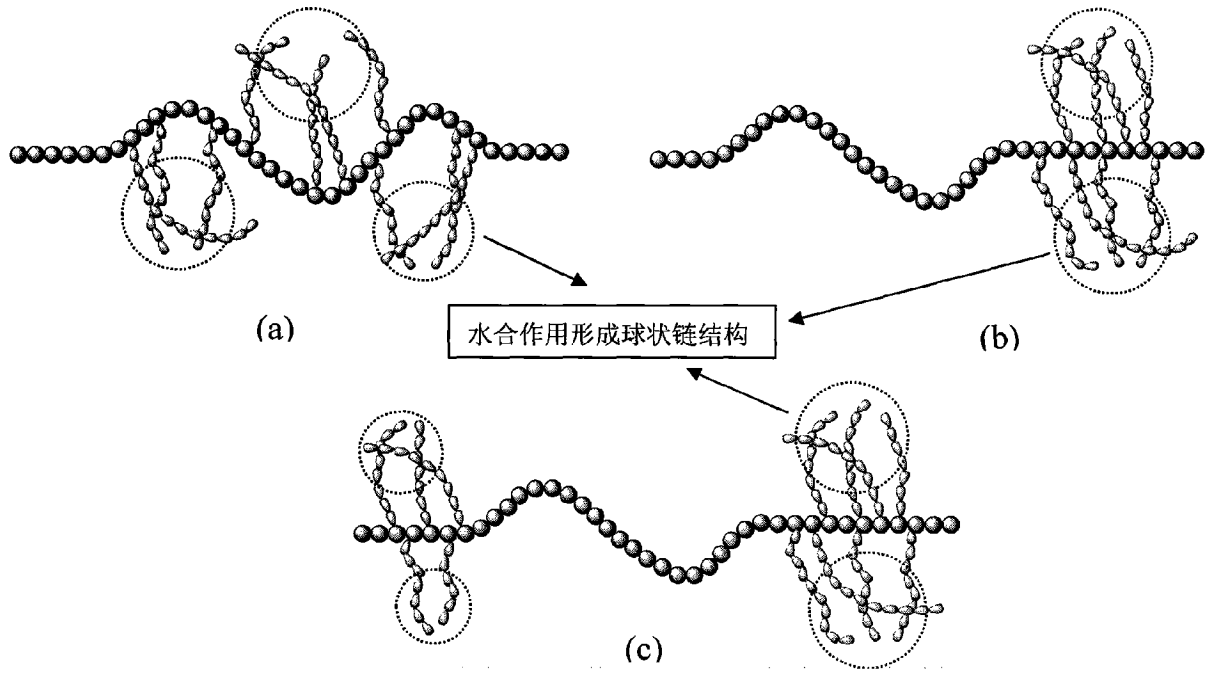
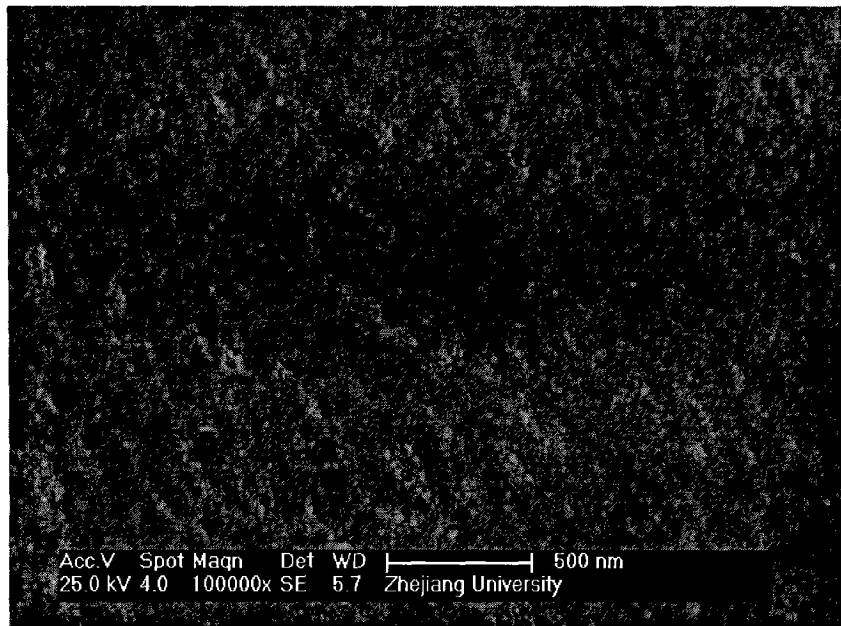
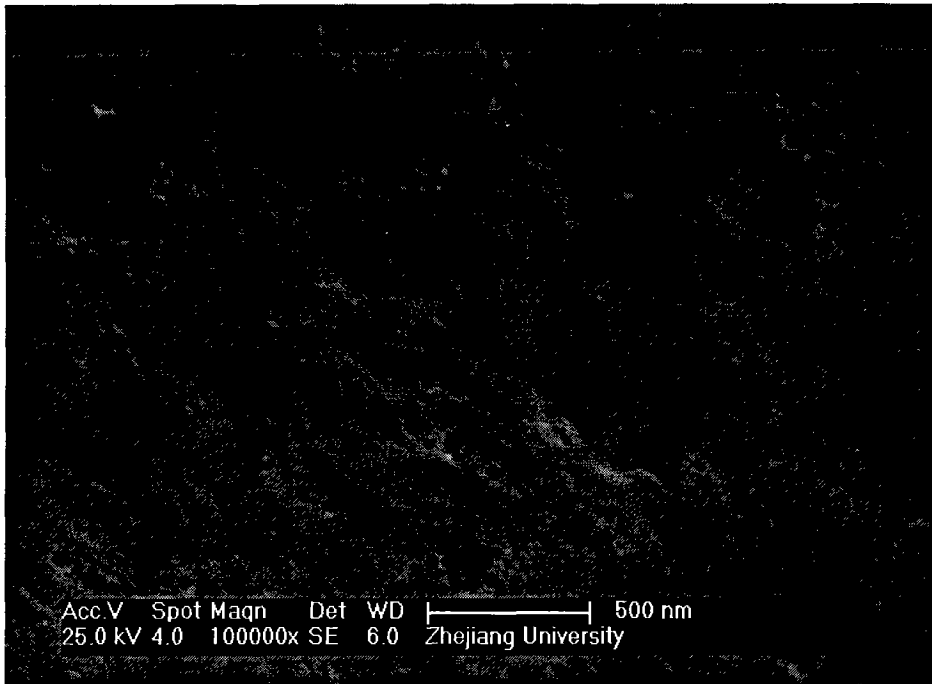


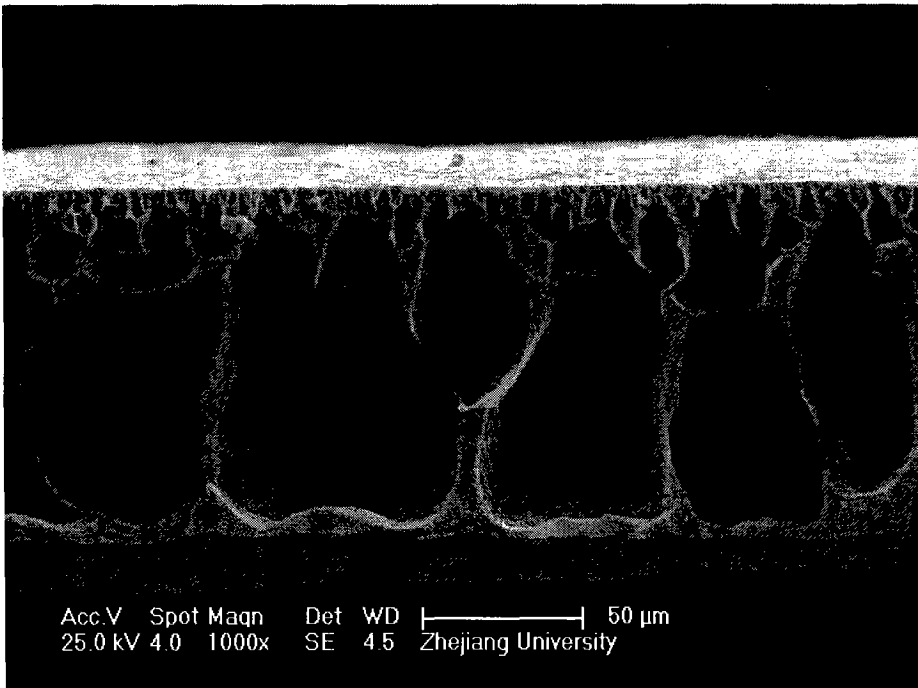
图 1



(a)



(b)



(c)

图 2