



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104117293 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201410384455. 8

(22) 申请日 2014. 08. 06

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

(72) 发明人 马军 钟翔燕 王盼盼 孙志强

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 牟永林

(51) Int. Cl.

B01D 71/34 (2006. 01)

B01D 69/12 (2006. 01)

B01D 67/00 (2006. 01)

C02F 1/44 (2006. 01)

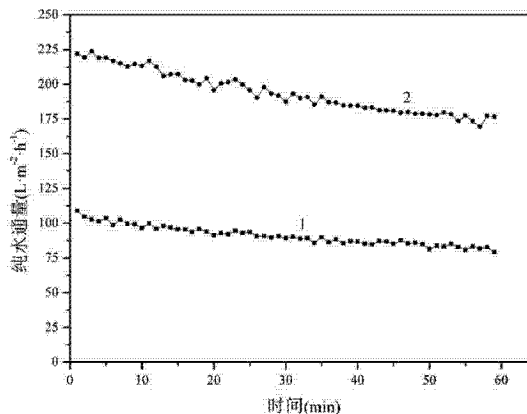
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法

(57) 摘要

一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法, 它涉及一种改性 PVDF 超滤膜的方法。本发明的目的是要解决现有无机纳米粒子改性 PVDF 超滤膜存在纳米粒子在膜内易团聚, 在相分离时纳米粒子向水相扩散, 富集在膜表面, 对 PVDF 超滤膜抗污染性能的提高作用不明显的问题。制备方法: 一、制备 PVDF 溶液; 二、制备含有纳米银的混合液; 三、制备铸膜液; 四、浇铸、成膜; 五、清洗, 得到原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。本发明制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的纯水通量 $110\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \sim 180\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 污染测试时的通量为 $70\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \sim 90\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。本发明可获得一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。



1. 一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法具体是按以下步骤完成的:

一、制备 PVDF 溶液:将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合,在搅拌速度为 400r/min ~ 600r/min 和温度为 50℃ ~ 60℃ 下搅拌 4h ~ 6h,得到 PVDF 溶液;

步骤一中所述的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:(70 ~ 100);

二、制备含有纳米银的混合液:将 AgNO₃ 溶解在分散溶剂 II 中,再加入致孔剂,再在功率为 50W ~ 550W 下超声分散 60min ~ 120min,得到含有纳米银的混合液;

步骤二中所述的 AgNO₃ 与分散溶剂 II 的质量为 1:(10 ~ 50);

步骤二中所述的 AgNO₃ 与致孔剂的质量比为 1:(0.5 ~ 3);

三、制备铸膜液:在搅拌速度为 400r/min ~ 600r/min 和温度为 50℃ ~ 70℃ 下,将含有纳米银的混合液以 5 滴/min ~ 20 滴/min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中,再在温度为 50℃ ~ 70℃ 和搅拌速度为 400r/min ~ 600r/min 的条件下搅拌 6h ~ 12h,再放入温度为 25℃ ~ 60℃ 的真空干燥箱中静置脱泡 6h ~ 12h,得到铸膜液;

步骤三中所述的含有纳米银的混合液与 PVDF 溶液的质量比为 (10 ~ 20):86;

四、浇铸、成膜:在温度为 15℃ ~ 30℃ 和湿度为 50% ~ 80% 的条件下将铸膜液浇铸在干净的玻璃基板上,浇铸过程中使用刮膜机在浇铸后的玻璃基板上进行刮膜,得到含有厚度为 0.1mm ~ 0.3mm 的铸膜液的玻璃基板;将含有厚度为 0.1mm ~ 0.3mm 的铸膜液的玻璃基板在空气中挥发 15s ~ 50s,再浸入到凝固浴中浸泡 12h ~ 24h,得到脱落后的超滤膜;

五、清洗:使用蒸馏水对脱落后的超滤膜进行清洗 2 次 ~ 5 次,然后放入蒸馏水中保存,得到原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。

2. 根据权利要求 1 所述的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于步骤一中所述的分散溶剂 I 为 N,N-二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮或 N,N-二甲基乙酰胺。

3. 根据权利要求 1 所述的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于步骤二中所述的分散溶剂 II 为 N,N-二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮或 N,N-二甲基乙酰胺。

4. 根据权利要求 1 所述的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于步骤二中所述的致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇或尿素。

5. 根据权利要求 1 所述的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于步骤四中所述的凝固浴为蒸馏水。

6. 根据权利要求 1 所述的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于步骤一中将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合,在搅拌速度为 500r/min ~ 600r/min 和温度为 55℃ ~ 60℃ 下搅拌 5h ~ 6h,得到 PVDF 溶液。

7. 根据权利要求 1 所述的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于步骤一中所述的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:70。

8. 根据权利要求 1 所述的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于步骤二中所述的 AgNO₃ 与分散溶剂 II 的质量为 1:14;所述的 AgNO₃ 与致孔剂的质量比为 1:0.5。

9. 根据权利要求 1 所述的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于

于步骤三中在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃下,将含有纳米银的混合液以 15 滴 /min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中,再在温度为 60℃和搅拌速度为 500r/min 的条件下搅拌 12h,再放入温度为 25℃的真空干燥箱中静置脱泡 6h,得到铸膜液。

10. 根据权利要求 1 所述的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,其特征在于步骤三中所述的含有纳米银的混合液与 PVDF 溶液的质量比为 15:86。

一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性 PVDF 超滤膜的方法。

背景技术

[0002] 近三十几年,膜滤技术在水处理应用中得到飞速发展,超滤技术被称为绿色物理分离技术。其不仅可以取代以混凝沉淀过滤为主的传统长流程分离工艺,而且几乎可以完全去除致病微生物,原则上又可以省去后续的消毒单元,从而大大缩短处理工艺流程。然而,膜污染和膜堵塞仍然是目前制约膜分离技术普及应用的重要因素。

[0003] 目前常用膜材料中,聚偏氟乙烯具有良好的热稳定性,化学稳定性,耐辐射性和优异的机械性能,且价格便宜,因而受到广泛关注。但由于其表面能低,制得的膜亲水性差,在水处理过程中易被水中的杂质污染,使膜水通量减小且不能恢复,导致在水处理运行过程中,聚偏氟乙烯超滤膜存在易污染、反冲洗和停机清洗时间较多等问题,极大的限制了其在水厂的推广和使用。已知可通过物理和化学手段来改善膜的抗污染性,目前改性方法主要分为膜表面改性和膜材料改性两大类。

[0004] 共混超滤膜改性由于操作简便、效果好,既容易实现又经济实惠,一直是获得新型改性膜材料的常用方法。有机-无机共混操作简单,性能优异,加入亲水性无机纳米颗粒能增加膜的亲水性,同时增加膜的机械性能,是近来研究热点。但存在纳米粒子在膜内易团聚的问题,且在相分离时纳米粒子向水相扩散,富集在膜表面,增强了膜表面亲水性的同时膜断面亲水性增强较小,对膜抗污染性的提升有限。故提高无机纳米粒子在膜中的分散性是亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是要解决现有无机纳米粒子改性 PVDF 超滤膜存在纳米粒子在膜内易团聚,在相分离时纳米粒子向水相扩散,富集在膜表面,对 PVDF 超滤膜抗污染性能的提高作用不明显的问题,而提供一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法。

[0006] 一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,具体是按以下步骤完成的:

[0007] 一、制备 PVDF 溶液:将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合,在搅拌速度为 400r/min ~ 600r/min 和温度为 50℃ ~ 60℃ 下搅拌 4h ~ 6h,得到 PVDF 溶液;

[0008] 步骤一中所指的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:(70 ~ 100);

[0009] 二、制备含有纳米银的混合液:将 AgNO₃ 溶解在分散溶剂 II 中,再加入致孔剂,再在功率为 50W ~ 550W 下超声分散 60min ~ 120min,得到含有纳米银的混合液;

[0010] 步骤二中所指的 AgNO₃ 与分散溶剂 II 的质量为 1:(10 ~ 50);

[0011] 步骤二中所指的 AgNO₃ 与致孔剂的质量比为 1:(0.5 ~ 3);

[0012] 三、制备铸膜液:在搅拌速度为 400r/min ~ 600r/min 和温度为 50℃ ~ 70℃ 下,将含有纳米银的混合液以 5 滴/min ~ 20 滴/min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中,再在温度为 50℃ ~ 70℃ 和搅拌速度为 400r/min ~ 600r/min 的条件下搅拌 6h ~ 12h,再放入温度为

25℃～60℃的真空干燥箱中静置脱泡 6h～12h,得到铸膜液;

[0013] 步骤三中所述的含有纳米银的混合液与 PVDF 溶液的质量比为 (10～20):86;

[0014] 四、浇铸、成膜:在温度为 15℃～30℃和湿度为 50%～80%的条件下将铸膜液浇铸在干净的玻璃基板上,浇铸过程中使用刮膜机在浇铸后的玻璃基板上进行刮膜,得到含有厚度为 0.1mm～0.3mm 的铸膜液的玻璃基板;将含有厚度为 0.1mm～0.3mm 的铸膜液的玻璃基板在空气中挥发 15s～50s,再浸入到凝固浴中浸泡 12h～24h,得到脱落后的超滤膜;

[0015] 五、清洗:使用蒸馏水对脱落后的超滤膜进行清洗 2 次～5 次,然后放入蒸馏水中保存,得到原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。

[0016] 本发明的优点:

[0017] 一、本发明采用在铸膜液中原位生成纳米银的方式,利用常规致孔剂的分散与还原作用,克服纳米颗粒在铸膜液中的团聚现象,提高其分散性,本发明制备的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜具有明显的抗菌性和抗生物污染性,增加了膜的亲水性,使水通量和通量恢复率得到提高;

[0018] 二、本发明的工艺操作简单易行,所用设备均为本领域常规仪器,工艺周期短,对工艺环境的要求较低,成本低廉;

[0019] 三、本发明选用的溶剂和致孔剂均有还原 AgNO_3 的作用,在形成铸膜液的同时生成纳米银,能够克服纳米银团聚的现象,很好地提高纳米银颗粒在铸膜液中的分散性,从而增强了 PVDF 超滤膜的亲水性和抑菌性,同时提高其水通量、水通量恢复率和抗污染能力;

[0020] 四、本发明采用原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜,对 PVDF 超滤膜的微观结构没有产生明显影响,保留了 PVDF 分离膜原来优良的特性;

[0021] 五、本发明 AgNO_3 的加入量少,成本低廉;

[0022] 六、本发明制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的纯水通量 $110\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \sim 180\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,污染测试时的通量为 $70\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \sim 90\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,清洗后通量恢复率为 $85\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \sim 95\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,水接触角 $62^\circ \sim 68^\circ$,BSA 截留率为 $87\% \sim 93\%$ 。

[0023] 本发明可获得一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。

附图说明

[0024] 图 1 是纯水通量随时间的变化曲线,图 1 中 1 是试验一制备的 PVDF 超滤膜的纯水通量随时间的变化曲线,2 是试验二制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的纯水通量随时间的变化曲线;

[0025] 图 2 是试验二制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的透射电镜图;

[0026] 图 3 是试验五制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的透射电镜图。

具体实施方式

[0027] 具体实施方式一:本实施方式是一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,具体是按以下步骤完成的:

[0028] 一、制备 PVDF 溶液:将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合,在搅拌速度为 $400\text{r}/\text{min} \sim 600\text{r}/\text{min}$ 和温度为 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 下搅拌 4h～6h,得到 PVDF 溶液;

- [0029] 步骤一中所述的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:(70 ~ 100) ;
- [0030] 二、制备含有纳米银的混合液 :将 AgNO_3 溶解在分散溶剂 II 中,再加入致孔剂,再在功率为 50W ~ 550W 下超声分散 60min ~ 120min,得到含有纳米银的混合液 ;
- [0031] 步骤二中所述的 AgNO_3 与分散溶剂 II 的质量为 1:(10 ~ 50) ;
- [0032] 步骤二中所述的 AgNO_3 与致孔剂的质量比为 1:(0.5 ~ 3) ;
- [0033] 三、制备铸膜液 :在搅拌速度为 400r/min ~ 600r/min 和温度为 50℃ ~ 70℃ 下,将含有纳米银的混合液以 5 滴 /min ~ 20 滴 /min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中,再在温度为 50℃ ~ 70℃ 和搅拌速度为 400r/min ~ 600r/min 的条件下搅拌 6h ~ 12h,再放入温度为 25℃ ~ 60℃ 的真空干燥箱中静置脱泡 6h ~ 12h,得到铸膜液 ;
- [0034] 步骤三中所述的含有纳米银的混合液与 PVDF 溶液的质量比为 (10 ~ 20):86 ;
- [0035] 四、浇铸、成膜 :在温度为 15℃ ~ 30℃ 和湿度为 50% ~ 80% 的条件下将铸膜液浇铸在干净的玻璃基板上,浇铸过程中使用刮膜机在浇铸后的玻璃基板上进行刮膜,得到含有厚度为 0.1mm ~ 0.3mm 的铸膜液的玻璃基板 ;将含有厚度为 0.1mm ~ 0.3mm 的铸膜液的玻璃基板在空气中挥发 15s ~ 50s,再浸入到凝固浴中浸泡 12h ~ 24h,得到脱落后的超滤膜 ;
- [0036] 五、清洗 :使用蒸馏水对脱落后的超滤膜进行清洗 2 次 ~ 5 次,然后放入蒸馏水中保存,得到原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。
- [0037] 本实施方式的优点 :
- [0038] 一、本实施方式采用在铸膜液中原位生成纳米银的方式,利用常规致孔剂的分散与还原作用,克服纳米颗粒在铸膜液中的团聚现象,提高其分散性,本体实施方式制备的一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜具有明显的抗菌性和抗生物污染性,增加了膜的亲水性,使水通量和通量恢复率得到提高 ;
- [0039] 二、本实施方式的工艺操作简单易行,所用设备均为本领域常规仪器,工艺周期短,对工艺环境的要求较低,成本低廉 ;
- [0040] 三、本实施方式选用的溶剂和致孔剂均有还原 AgNO_3 的作用,在形成铸膜液的同时生成纳米银,能够克服纳米银团聚的现象,很好地提高纳米银颗粒在铸膜液中的分散性,从而增强了 PVDF 超滤膜的亲水性和抑菌性,同时提高其水通量、水通量恢复率和抗污染能力 ;
- [0041] 四、本实施方式采用原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜,对 PVDF 超滤膜的微观结构没有产生明显影响,保留了 PVDF 分离膜原来优良的特性 ;
- [0042] 五、本实施方式 AgNO_3 的加入量少,成本低廉 ;
- [0043] 六、本实施方式制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的纯水通量 $110\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \sim 180\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,污染测试时的通量为 $70\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \sim 90\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,清洗后通量恢复率为 $85\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \sim 95\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,水接触角 $62^\circ \sim 68^\circ$,BSA 截留率为 87% ~ 93%。
- [0044] 本实施方式可获得一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。
- [0045] 具体实施方式二 :本实施方式与具体实施方式一不同点是 :步骤一中所述的分散溶剂 I 为 N,N-二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮或 N,N-二甲基乙酰胺。其他步骤与具体实施方式一相同。
- [0046] 具体实施方式三 :本实施方式与具体实施方式一或二之一不同点是 :步骤二中所

述的分散溶剂 II 为 N,N-二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮或 N,N-二甲基乙酰胺。其他步骤与具体实施方式一或二相同。

[0047] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同点是：步骤二中所述的致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇或尿素。其他步骤与具体实施方式一至三相同。

[0048] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同点是：步骤四中所述的凝固浴为蒸馏水。其他步骤与具体实施方式一至四相同。

[0049] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同点是：步骤一中将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合，在搅拌速度为 500r/min ~ 600r/min 和温度为 55℃ ~ 60℃ 下搅拌 5h ~ 6h，得到 PVDF 溶液。其他步骤与具体实施方式一至五相同。

[0050] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一至六之一不同点是：步骤一中所述的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:70。其他步骤与具体实施方式一至六相同。

[0051] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一至七之一不同点是：步骤二中所述的 AgNO₃ 与分散溶剂 II 的质量为 1:14；所述的 AgNO₃ 与致孔剂的质量比为 1:0.5。其他步骤与具体实施方式一至七相同。

[0052] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一至八之一不同点是：步骤三中在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃ 下，将含有纳米银的混合液以 15 滴/min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中，再在温度为 60℃ 和搅拌速度为 500r/min 的条件下搅拌 12h，再放入温度为 25℃ 的真空干燥箱中静置脱泡 6h，得到铸膜液。其他步骤与具体实施方式一至八相同。

[0053] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式一至九之一不同点是：步骤三中所述的含有纳米银的混合液与 PVDF 溶液的质量比为 15:86。其他步骤与具体实施方式一至九相同。

[0054] 采用以下试验对本发明的有益效果进行验证：

[0055] 试验一：一种 PVDF 超滤膜的制备方法，具体是按以下步骤完成的：

[0056] 一、制备 PVDF 溶液：将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合，在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃ 下搅拌 6h，得到 PVDF 溶液；

[0057] 步骤一中所述的分散溶剂 I 为 N,N-二甲基甲酰胺；

[0058] 步骤一中所述的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:70；

[0059] 二、制备分散溶剂 / 致孔剂的混合液：将致孔剂溶解在分散溶剂 II 中，再在功率为 450W 下超声分散 60min，得到分散溶剂 / 致孔剂的混合液；

[0060] 步骤二中所述的分散溶剂 II 为 N,N-二甲基甲酰胺；

[0061] 步骤二中所述的致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮；

[0062] 步骤二中所述的致孔剂与分散溶剂 II 的质量比为 0.5:14；

[0063] 三、制备铸膜液：在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃ 下，将分散溶剂 / 致孔剂的混合液以 15 滴/min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中，再在温度为 60℃ 和搅拌速度为 500r/min 的条件下搅拌 12h，再放入温度为 25℃ 的真空干燥箱中静置脱泡 6h，得到铸膜液；

[0064] 步骤三中所述的分散溶剂 / 致孔剂的混合液中分散溶剂与 PVDF 溶液的质量比为 14:86；

[0065] 步骤二中所述的分散溶剂 / 致孔剂的混合液中致孔剂与 PVDF 溶液的质量比为 0.5:86；

[0066] 四、浇铸、成膜：在温度为 25℃ 和湿度为 77% 的条件下将铸膜液浇铸在干净的玻璃基板上，浇铸过程中使用刮膜机在浇铸后的玻璃基板上进行刮膜，得到含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板；将含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板在空气中挥发 15s，再浸入到凝固浴中浸泡 12h，得到脱落后的超滤膜；

[0067] 步骤四所述的凝固浴为蒸馏水；

[0068] 五、清洗：使用蒸馏水对脱落后的超滤膜进行清洗 3 次，然后放入蒸馏水中保存，得到 PVDF 超滤膜。

[0069] 试验二：一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法，具体是按以下步骤完成的：

[0070] 一、制备 PVDF 溶液：将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合，在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃ 下搅拌 6h，得到 PVDF 溶液；

[0071] 步骤一中所述的分散溶剂 I 为 N, N- 二甲基甲酰胺；

[0072] 步骤一中所述的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:70；

[0073] 二、制备含有纳米银的混合液：将 AgNO_3 溶解在分散溶剂 II 中，再加入致孔剂，再在功率为 450W 下超声分散 60min，得到含有纳米银的混合液；

[0074] 步骤二中所述的分散溶剂 II 为 N, N- 二甲基甲酰胺；

[0075] 步骤二中所述的致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮；

[0076] 步骤二中所述的 AgNO_3 与分散溶剂 II 的质量为 1:14；

[0077] 步骤二中所述的 AgNO_3 与致孔剂的质量比为 1:0.5；

[0078] 三、制备铸膜液：在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃ 下，将含有纳米银的混合液以 15 滴 /min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中，再在温度为 60℃ 和搅拌速度为 500r/min 的条件下搅拌 12h，再放入温度为 25℃ 的真空干燥箱中静置脱泡 6h，得到铸膜液；

[0079] 步骤三中所述的含有纳米银的混合液与 PVDF 溶液的质量比为 15:86；

[0080] 四、浇铸、成膜：在温度为 25℃ 和湿度为 77% 的条件下将铸膜液浇铸在干净的玻璃基板上，浇铸过程中使用刮膜机在浇铸后的玻璃基板上进行刮膜，得到含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板；将含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板在空气中挥发 15s，再浸入到凝固浴中浸泡 12h，得到脱落后的超滤膜；

[0081] 步骤四所述的凝固浴为蒸馏水；

[0082] 五、清洗：使用蒸馏水对脱落后的超滤膜进行清洗 3 次，然后放入蒸馏水中保存，得到原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。

[0083] 将试验一和试验二制备的 PVDF 超滤膜和原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的各项性能数据列于表 1，表 1 为试验一和试验二制备的 PVDF 超滤膜和原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的各项性能数据，由表 1 可知，试验二制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的接触角明显减小，说明试验二制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的亲水性得到提高，纯水通量较大；且能够在 BSA 溶液中保持较高的通量，清洗后膜的通量恢复率有很大的提高，对 BSA 的截留作用增强，表明试验二制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的耐污染性能得到较大改善。

[0084] 表 1

[0085]

	纯水通量 (L/m ² ·h)	污染测试时的 通量 (L/m ² ·h)	清洗后通量 恢复率 (L/m ² ·h)	水接触角 (°)	BSA 截 留率(%)
试验一	96	69	53.7	76	20.3
试验二	178	80	88.5	65	92.1

[0086] 使用美国 MILLIPORE 公司生产的 Millipore8200 型超滤杯组装超滤测试平台对试验一和试验二制备的 PVDF 超滤膜和原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜进行测试,如图 1 所示;图 1 是纯水通量随时间的变化曲线,图 1 中 1 是试验一制备的 PVDF 超滤膜的纯水通量随时间的变化曲线,2 是试验二制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的纯水通量随时间的变化曲线。从图 1 可知,在同一时间,试验二制备的 PVDF 超滤膜和原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的纯水通量较试验一制备的 PVDF 超滤膜的纯水通量有很大的提高,提高了 85% 以上。

[0087] 试验三:一种 PVDF 超滤膜的制备方法,具体是按以下步骤完成的:

[0088] 一、制备 PVDF 溶液:将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合,在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃ 下搅拌 6h,得到 PVDF 溶液;

[0089] 步骤一中所述的分散溶剂 I 为 N, N- 二甲基乙酰胺;

[0090] 步骤一中所述的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:70;

[0091] 二、制备分散溶剂 / 致孔剂的混合液:将致孔剂溶解在分散溶剂 II 中,再在功率为 450W 下超声分散 60min,得到分散溶剂 / 致孔剂的混合液;

[0092] 步骤二中所述的分散溶剂 II 为 N, N- 二甲基乙酰胺;

[0093] 步骤二中所述的致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮;

[0094] 步骤二中所述的致孔剂与分散溶剂 II 的质量比为 0.5:14;

[0095] 三、制备铸膜液:在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃ 下,将分散溶剂 / 致孔剂的混合液以 15 滴 /min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中,再在温度为 60℃ 和搅拌速度为 500r/min 的条件下搅拌 12h,再放入温度为 25℃ 的真空干燥箱中静置脱泡 6h,得到铸膜液;

[0096] 步骤三中所述的分散溶剂 / 致孔剂的混合液中分散溶剂与 PVDF 溶液的质量比为 14:86;

[0097] 步骤二中所述的分散溶剂 / 致孔剂的混合液中致孔剂与 PVDF 溶液的质量比为 0.5:86;

[0098] 四、浇铸、成膜:在温度为 25℃ 和湿度为 77% 的条件下将铸膜液浇铸在干净的玻璃基板上,浇铸过程中使用刮膜机在浇铸后的玻璃基板上进行刮膜,得到含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板;将含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板在空气中挥发 15s,再浸入到凝固浴中浸泡 12h,得到脱落后的超滤膜;

[0099] 步骤四所述的凝固浴为蒸馏水;

[0100] 五、清洗:使用蒸馏水对脱落后的超滤膜进行清洗 3 次,然后放入蒸馏水中保存,得到 PVDF 超滤膜。

[0101] 试验四:一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法,具体是按以下步骤完

成的：

[0102] 一、制备 PVDF 溶液：将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合，在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃ 下搅拌 6h，得到 PVDF 溶液；

[0103] 步骤一中所述的分散溶剂 I 为 N, N- 二甲基乙酰胺；

[0104] 步骤一中所述的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:70；

[0105] 二、制备含有纳米银的混合液：将 AgNO₃ 溶解在分散溶剂 II 中，再加入致孔剂，再在功率为 450W 下超声分散 60min，得到含有纳米银的混合液；

[0106] 步骤二中所述的分散溶剂 II 为 N, N- 二甲基乙酰胺；

[0107] 步骤二中所述的致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮；

[0108] 步骤二中所述的 AgNO₃ 与分散溶剂 II 的质量为 1:14；

[0109] 步骤二中所述的 AgNO₃ 与致孔剂的质量比为 1:0.5；

[0110] 三、制备铸膜液：在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃ 下，将含有纳米银的混合液以 15 滴 /min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中，再在温度为 60℃ 和搅拌速度为 500r/min 的条件下搅拌 12h，再放入温度为 25℃ 的真空干燥箱中静置脱泡 6h，得到铸膜液；

[0111] 步骤三中所述的含有纳米银的混合液与 PVDF 溶液的质量比为 15:86；

[0112] 四、浇铸、成膜：在温度为 25℃ 和湿度为 77% 的条件下将铸膜液浇铸在干净的玻璃基板上，浇铸过程中使用刮膜机在浇铸后的玻璃基板上进行刮膜，得到含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板；将含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板在空气中挥发 15s，再浸入到凝固浴中浸泡 12h，得到脱落后的超滤膜；

[0113] 五、清洗：使用蒸馏水对脱落后的超滤膜进行清洗 3 次，然后放入蒸馏水中保存，得到原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。

[0114] 将试验三和试验四制备的 PVDF 超滤膜和原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的各项性能数据列于表 2，表 2 为试验三和试验四制备的 PVDF 超滤膜和原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的各项性能数据，由表 2 可知，试验四制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的接触角明显减小，说明试验四制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的亲水性得到提高，纯水通量较大；且能够在 BSA 溶液中保持较高的通量，清洗后膜的通量恢复率有很大的提高，对 BSA 的截留作用增强，表明试验四制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的耐污染性能得到较大改善。

[0115] 表 2

[0116]

	纯水通量 (L/m ² ·h)	污染测试时的 通量 (L/m ² ·h)	清洗后通量 恢复率 (L/m ² ·h)	水接触角 (°)	BSA 截 留率(%)
试验三	88	57	44.5	76	30.4
试验四	125	76	89	65	88.6

[0117] 试验五：一种原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的制备方法，具体是按以下步骤完成的：

[0118] 一、制备 PVDF 溶液 :将 PVDF 粉末与分散溶剂 I 混合,在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃下搅拌 6h,得到 PVDF 溶液 ;

[0119] 步骤一中所述的分散溶剂 I 为 N, N- 二甲基甲酰胺 ;

[0120] 步骤一中所述的 PVDF 粉末与分散溶剂 I 的质量比为 16:70 ;

[0121] 二、制备含有纳米银的混合液 :将 AgNO_3 溶解在分散溶剂 II 中,再在功率为 450W 下超声分散 60min,得到含有纳米银的混合液 ;

[0122] 步骤二中所述的分散溶剂 II 为 N, N- 二甲基甲酰胺 ;

[0123] 步骤二中所述的 AgNO_3 与分散溶剂 II 的质量为 1:14 ;

[0124] 三、制备铸膜液 :在搅拌速度为 500r/min 和温度为 60℃下,将含有纳米银的混合液以 15 滴 /min 的滴速滴加到 PVDF 溶液中,再在温度为 60℃和搅拌速度为 500r/min 的条件下搅拌 12h,再放入温度为 25℃的真空干燥箱中静置脱泡 6h,得到铸膜液 ;

[0125] 步骤三中所述的含有纳米银的混合液与 PVDF 溶液的质量比为 15:86 ;

[0126] 四、浇铸、成膜 :在温度为 25℃和湿度为 77%的条件下将铸膜液浇铸在干净的玻璃基板上,浇铸过程中使用刮膜机在浇铸后的玻璃基板上进行刮膜,得到含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板 ;将含有厚度为 0.25mm 的铸膜液的玻璃基板在空气中挥发 15s,再浸入到凝固浴中浸泡 12h,得到脱落后的超滤膜 ;

[0127] 步骤四所述的凝固浴为蒸馏水 ;

[0128] 五、清洗 :使用蒸馏水对脱落后的超滤膜进行清洗 3 次,然后放入蒸馏水中保存,得到原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜。

[0129] 试验五制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的纯水通量为 $112\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,污染测试时的通量为 $73\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,清洗后通量恢复率为 68.4%,水接触角 72° ,BSA 截留率为 84.5%。

[0130] 图 2 是实验二制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的透射电镜图,图 3 是实验五制备的原位合成纳米银改性 PVDF 超滤膜的透射电镜图。实验五与实验二唯一的区别在于,实验五未添加致孔剂聚乙烯吡咯烷酮 ;图 2 和图 3 中的黑色颗粒即为纳米银颗粒 ;对比图 2 和图 3 可以看出,加入聚乙烯吡咯烷酮后能够明显改善纳米银在 PVDF 膜中的分散性,从而增加膜的亲水性,提高纯水通量和抗污染能力。

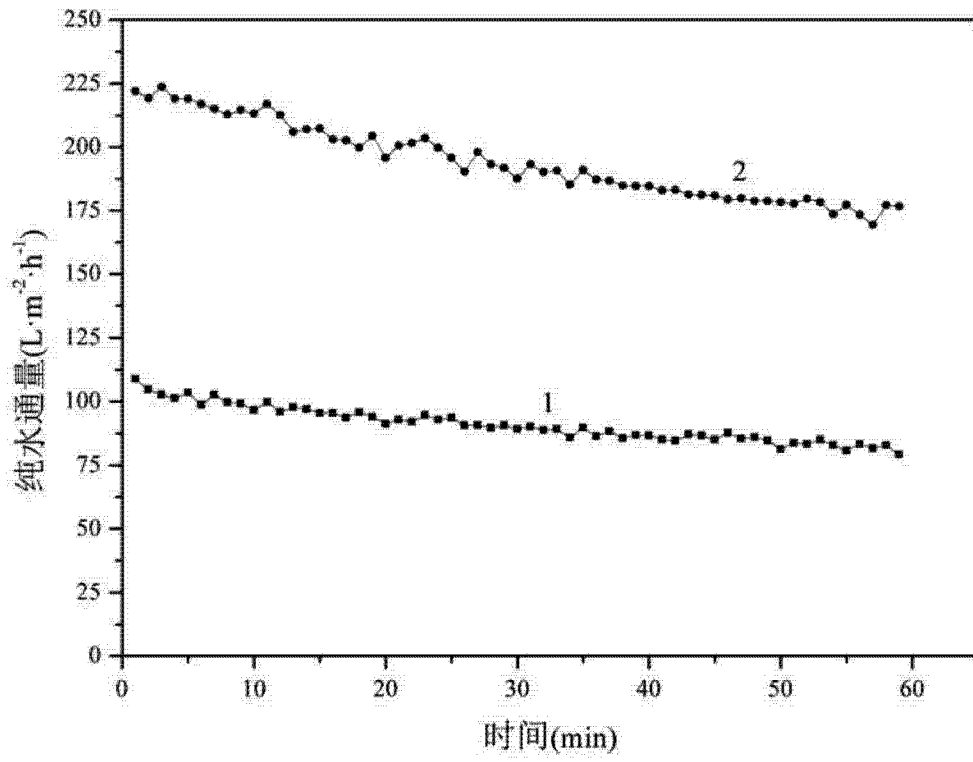


图 1

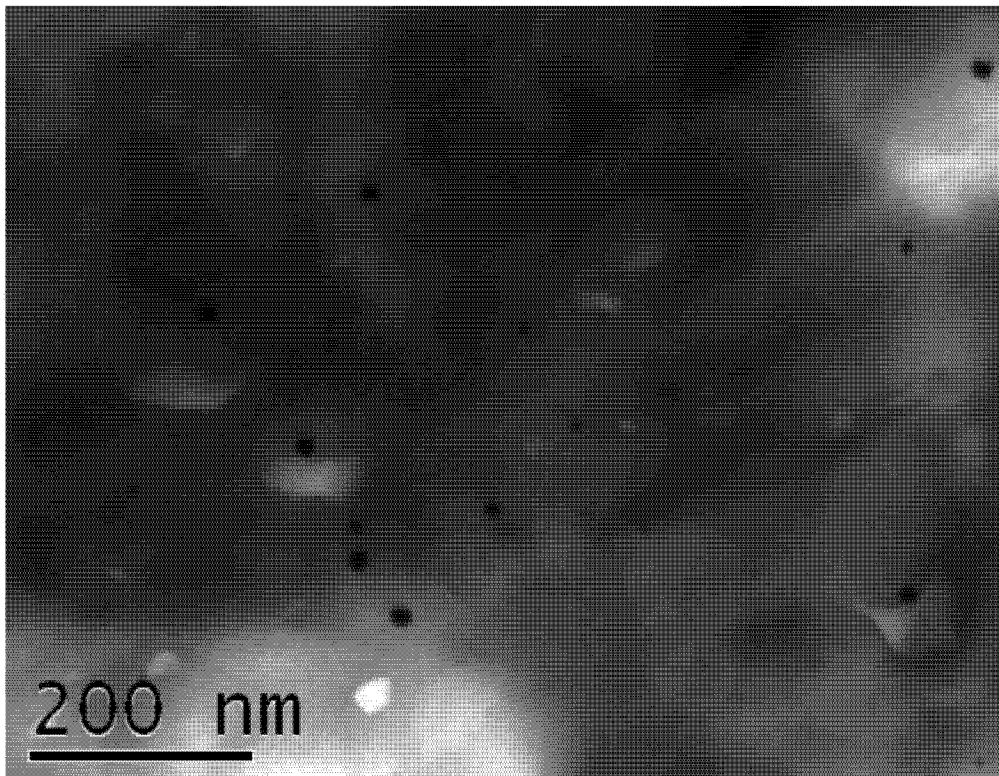


图 2

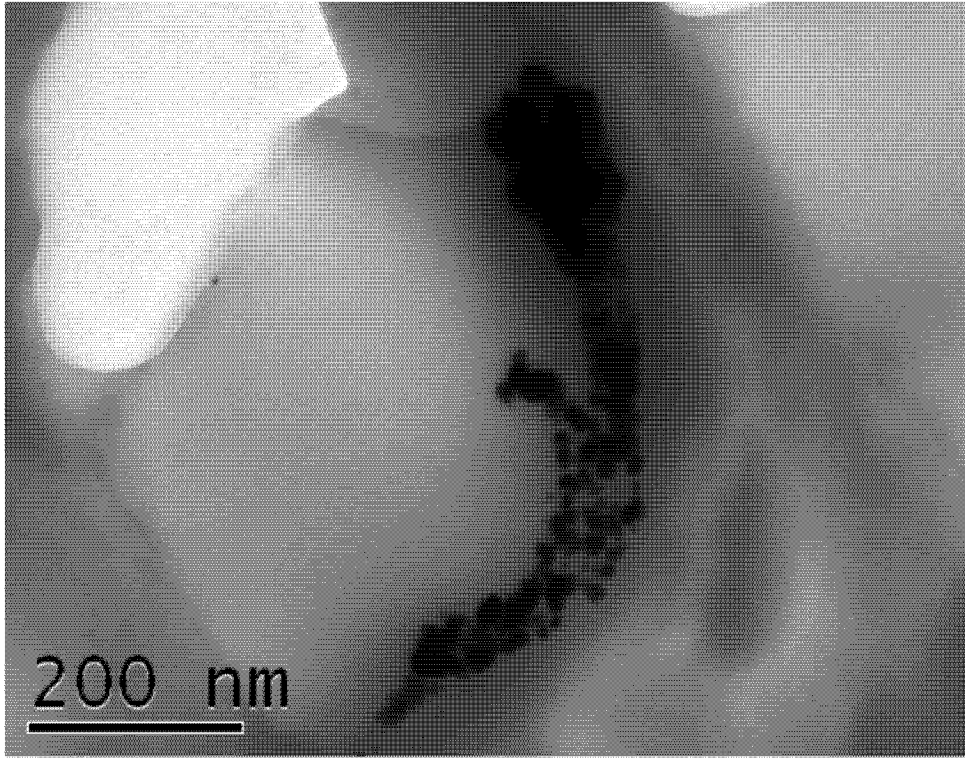


图 3