



独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

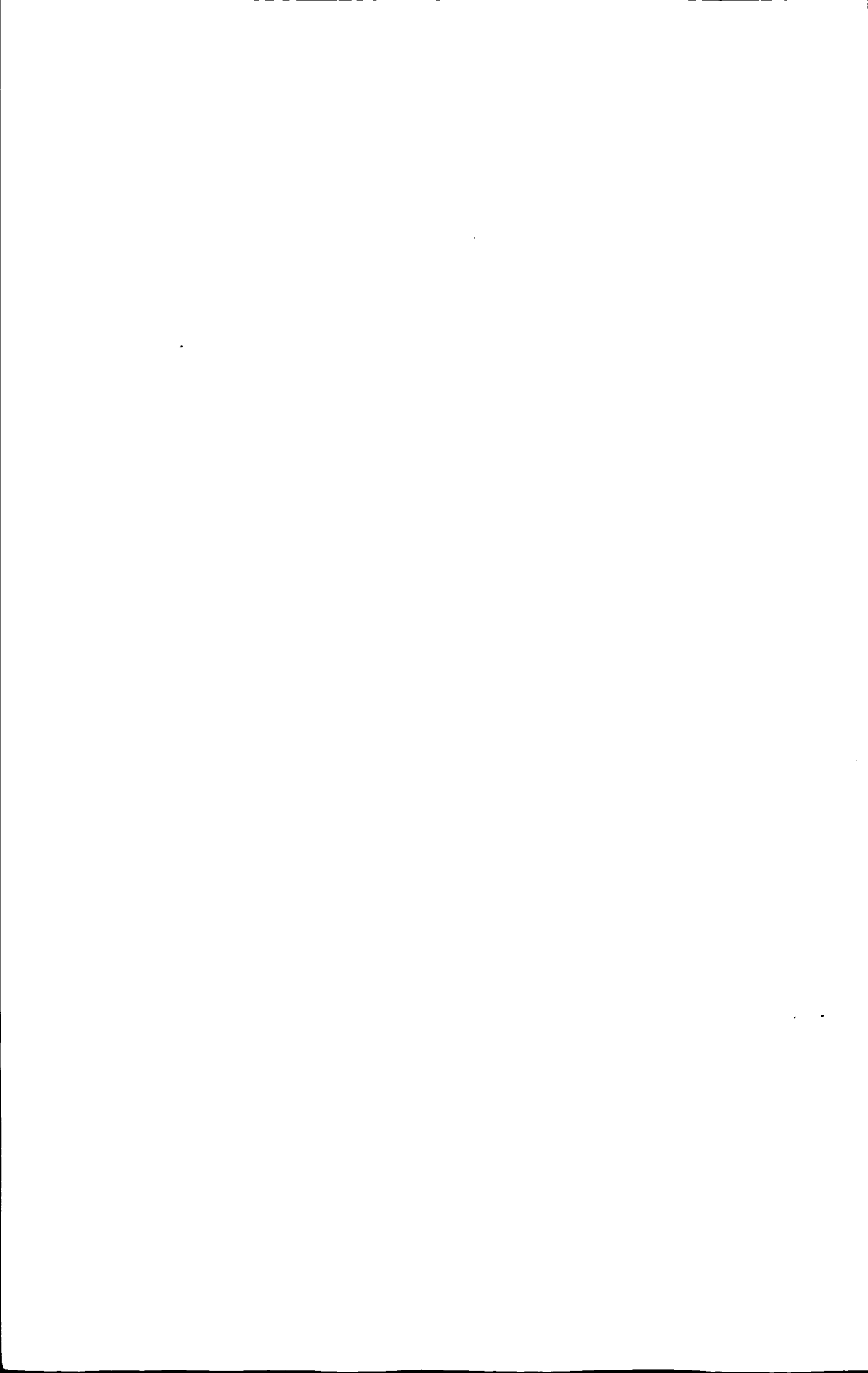
签名： 韩华 日期： 2009.5.27

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 韩华 导师签名： 彭跃莲 日期： 2009.5.27



摘 要

本论文根据浸润性理论的基本原理,从表面化学组成和表面粗糙度决定固体表面浸润性的理论出发,分别考察了这两个方面对材料表面润湿性能的影响。论文围绕表面化学组成改善亲水性和构建粗糙结构改善疏水性两种方法对不同的膜材料进行改性。

本论文采用界面聚合法,使得聚乙烯醇(PVA)和2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)在聚砜中空纤维基膜内表面进行交联改性,在膜表面引入亲水基团-OH,从而改变膜表面化学组成,改善膜的亲水性和耐污染性能。研究表明,当0.25%(wt)的PVA死端过滤30min后,烘干20min,然后和0.5%(vol)的TDI反应60s时,制备的复合膜具有较好的性能。由于亲水性PVA在疏水性材料表面不易吸附,因此采用死端过滤的方式让PVA在外力作用下牢固的吸附在基膜内表面,与TDI交联反应后,复合层比较牢固,不易脱落。当复合膜用于处理含油废水时,稳定含油废水通量达到 $66 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截油率达到95%;污染后,清洗通量恢复率较基膜有较大提高。红外谱图证明,复合膜的吸收峰表现为氨基甲酸酯基(-NH-COO-)的特征峰,原子力显微镜表明改性膜内表面的粗糙度有稍微的降低,表面变得光滑;扫描电镜照片显示,膜丝内皮层变得致密。分析认为,PVA和TDI通过交联在基膜内表面形成超薄皮层,改性膜的亲水性和耐污染性能得到较大提高;膜亲水性改变的主要原因是改性后膜表面化学组成的变化即引入的亲水性官能团起了主要作用。

论文还考察了构建粗糙结构对聚偏氟乙烯膜表面润湿性能的影响,即采用改进的水蒸汽诱导法制备聚偏氟乙烯疏水膜。通过在制膜液中添加正硅酸乙酯(TEOS),水蒸汽中添加碱,制备的PVDF/Si杂化微孔膜的疏水性得到较大提高。研究表明,当环境湿度为85%、制膜液中TEOS含量为20%(wt)、液态膜在碱蒸汽(碱含量0.05%(wt))中预凝胶4min时,制得的膜表面与水的接触角高达 140° 。而且发现,TEOS和蒸汽凝胶是接触角提高的主要原因;在一定范围内,膜上表面的接触角随TEOS的含量、相对湿度和蒸汽中凝胶时间的增加而增大。扫描电镜照片显示,改进的蒸汽诱导法形成的杂化膜上表面无致密皮层,呈网状多孔结构并附着微米级的球形颗粒,断面呈对称的海绵状结构;原子力显微镜图片表明膜表面的粗糙度增加了5倍;红外显示膜表面没有新官能团生成。分析认为,膜表面粗糙度的变化是导致膜疏水性发生较大变化的主要原因。

综上所述,膜表面润湿性能的变化与表面化学组成和表面粗糙度有密切关系,该结论与浸润性的基本原理一致。

关键词 亲水性；疏水性；亲水基团；表面粗糙度

ABSTRACT

The thesis studied the effects of surface chemical composition and surface roughness on the surface wettability of materials, according to the basic principle of wettability theory, which was surface chemical composition and surface roughness decided the surface wettability of material. Two membranes were modified, the hydrophilicity of one membrane was improved by coating hydrophilic material on the surface, the hydrophobicity of the other was improved by increasing surface roughness.

The first part focused on the crosslinking modification of PVA and TDI through interfacial polymerization on the hollow fiber ultrafiltration membrane; it introduced hydrophilic groups -OH on the membrane surface, which improved the hydrophilicity and anti-fouling of the supported membrane. The results showed that, the composite membrane with good performances was prepared by interfacial polymerization in the proper condition of PVA 0.25% (wt), dead-end filtration 30min, drying 20min, TDI 0.5% (vol), and the reaction time 60s in 15°C. Because it was not ease for PVA to be adsorbed on hydrophobic surface, dead-end filtration was used to let PVA adsorb firmly on the supported membrane surface, and the composite layer was connected with the support firmly. The oil removal ratio and water flux of the composite membrane could get to 95% and 66.0L/(m²·h) respectively, when it was used to filtrate oil-water; and the water flux could recovery after cleaning when it was polluted. FTIR spectra proved that the characteristic absorption peaks presented as the Carbamate's. AFM pictures showed that the roughness of composite membrane decreased a little; SEM images reflected that the inner surface of hollow fiber became denser. It was thought that, because of the ultra-thin layer formed, the composite membrane had a better properties of hydrophilicity and anti-fouling. The main cause was that hydrophilic groups -OH were introduced on the membrane surface.

The second part of this paper researched the impact of surface roughness on the surface wettability of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane which was formed by inducing water vapor. After adding tetraethyl orthosilicate (TEOS) into the PVDF casting solution and alkali into the water vapor, the hydrophobicity of PVDF/Si hybrid membrane was greatly improved, which was showed with average water contact angle (CA) of top surface. The research showed that, TEOS and concentration of water vapor were the main cause. The CA of top surface of the membrane increased with the increase of TEOS content in casting solution, relative humidity (RH) and the

time of vapor gelation in a certain rang. The results indicated that, the CA was 140° under the conditions of RH85%, TEOS20% (wt) and vapor gelation time 4min. The pictures of SEM indicated that there were netlike porous structure and micron spherical particles on the top surface of membranes without dense skin layer, the cross-section morphology showed a symmetric spong-like structure. And AFM photographs showed that the surface roughness increased 5 times, and there was no new absorption peaks in FTIR spectra. It was thought that, the surface roughness was the main cause which obviously changed the hydrophobicity.

Totally, the wetting property of membrane surface had close relationship with surface chemical composition and surface roughness, and the results were consistent with the basic principle of wettability theory.

Keywords Hydrophilicity, Hydrophobicity, Hydrophilic groups, Surface roughness

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 浸润性的基本理论	1
1.2.1 表面自由能	1
1.2.2 表面粗糙度	3
1.3 亲、疏水膜表面的构建	7
1.3.1 膜亲水化改性研究进展	7
1.3.2 超疏水表面研究进展	13
1.4 课题的研究意义及主要研究内容	20
1.4.1 研究意义	20
1.4.2 研究内容	20
第 2 章 实验部分	23
2.1 实验材料及试剂	23
2.1.1 实验原材料	23
2.1.2 实验设备	24
2.2 实验工艺及方法	25
2.2.1 聚偏氟乙烯疏水膜的制备方法	25
2.2.2 耐油污染中空纤维复合膜的制备	26
2.3 膜性能评价与表征	27
2.3.1 纯水通量	27
2.3.2 截留率	28
2.3.3 耐污染和清洗实验	30
2.3.4 接触角	30
2.3.5 扫描电镜(SEM)	30
2.3.6 原子力显微镜(AFM)	31
2.3.5 红外光谱	31
第 3 章 中空纤维膜亲水表面的构建	33
3.1 引言	33
3.2 界面聚合反应——可行性研究	33
3.3 基膜性能测试和预处理	36

3.3.1 基膜的预处理	36
3.3.2 基膜的性能	36
3.4 复合膜制备的影响因素研究	37
3.4.1 死端过滤时间对复合膜性能的影响	37
3.4.2 PVA 浓度对复合膜性能的影响	38
3.4.3 TDI 浓度对复合膜性能的影响	39
3.4.4 反应时间对复合膜性能的影响	39
3.5 复合膜的性能测试	40
3.5.1 润湿性能	40
3.5.2 反向过滤和耐热实验	40
3.5.3 耐酸碱性能	41
3.5.4 耐污染性能测试及清洗实验	42
3.6 膜结构与形貌分析	44
3.6.1 扫描电镜(SEM)图	44
3.6.2 原子力显微镜	45
3.6.3 红外表征	46
3.7 平板复合膜和中空纤维复合膜的性能对比	49
3.8 本章小结	50
第 4 章 聚偏氟乙烯平板膜疏水表面的构建	51
4.1 引言	51
4.2 制膜条件分析	51
4.3 构建疏水膜表面疏水性的影响因素研究	52
4.3.1 TEOS 浓度对改性膜疏水性的影响	52
4.3.2 催化剂的选择及浓度对改性膜疏水性的影响	53
4.3.3 环境相对湿度对改性膜接触角的影响	54
4.3.4 蒸汽凝胶时间对改性膜接触角的影响	55
4.4 膜结构与形貌分析	55
4.4.1 扫描电镜(SEM)图	55
4.4.2 原子力显微镜(AFM)图	57
4.4.3 红外谱图分析	58
4.4.4 能谱分析	59
4.5 本章小结	60
结论	61
参考文献	63
攻读硕士期间所发表的学术论文	69

致谢 71

第1章 绪论

1.1 引言

液体对固体的浸润性是常见的界面现象,润湿性(又称浸润性, wettability)是固体表面的一个重要特征。水在荷叶上呈露珠状,荷叶稍微倾斜,水珠即可在重力作用下滚落,因此,我们说水不润湿荷叶。将手在水中浸过之后,手上即沾有一层水,我们说手湿了。这是人们最为熟悉的关于润湿和不润湿的例子。从宏观角度来看,润湿是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程;从微观角度上来说,润湿固体的流体,在置换原来的固体表面上的流体后,本身与固体表面是在分子水平上的接触,它们之间无被置换相的分子。最常见的润湿现象是一种液体从固体表面置换空气,如水在玻璃表面置换空气而展开。

润湿现象不仅影响自然界中动、植物的种种生命活动,而且对人类的生活和生产也起着重要的作用。润湿的应用极其广泛,如矿物的泡沫浮选、采油、防水,洗涤等,另外,喷洒农药消灭害虫、制造照相胶片时感光乳剂的涂布、机器用的润滑油、油漆的性能等也都与润湿有着密切的关系。

润湿性是固体表面的重要特征之一,影响固体表面浸润性的因素主要有两个:一是表面自由能,二是表面微观结构;即表面浸润性由表面的化学组成和微观几何形貌共同决定。下面分别就这两个方面进行讨论,阐述了浸润性的基本理论^[1]。本论文的工作主要是围绕表面化学组成改善亲水性和构建粗糙结构改善疏水性两种方法对膜材料进行改性,同时将对这两方面的研究现状进行综述。

1.2 浸润性的基本理论

1.2.1 表面自由能

固体表面的自由能(又称表面张力) γ 越大,越易被一些液体所润湿。对液体来说,一般液体的表面张力(除液态汞以外)都在 100mN/m 以下。以此为界可把固体分为两类:一类是高能表面,例如常见的金属及其氧化物、硫化物、无机盐等,有较高的表面自由能,大致在每平方米几百至几千毫焦之间,它们易为一般液体润湿;另一类是低能表面,包括一般的有机固体及高聚物,它们的表面自由能与液体大致相当,约在 25-100mJ/m² 左右,它们的润湿性能与液-固两相的表面组成与性质密切相关。对于固体表面来说,一般按其自由能的大小可分为亲水及疏水两大类。较为常见的亲水表面有玻璃、金属等;疏水/亲油的表面有聚烯

烃、硅类等；疏水/疏油的表面有聚四氟乙烯(特氟龙)等。

(1)低能表面的润湿性质

一般来说, γ_{sv} 的测定比较困难。Zisman 等曾做过大量系统的有关低能表面润湿的工作。他们测定了各种不同液体在同一高聚物表面上的接触角 θ , 这种高聚物表面光滑、干净、无增塑剂, 接近理想表面。结果表明, 如果用 $\cos\theta$ 对液体的表面张力做图, 对于同系列的液体可得一直线, 将直线延至与 $\cos\theta=1$ 的水平线相交, 与此交点相应的表面张力称为该固体的临界表面张力(用 γ_c 表示)。对于非同系物液体可得一窄带, 如果 $\cos\theta$ 随液-气界面的表面张力 (γ_{lv}) 变化在一窄带内, 则取与窄带下限线交点相应的表面张力为该固体的临界表面张力。 γ_c 是反应低能固体表面润湿性能的一个极其重要的经验常数。只有表面张力等于或小于某一固体的 γ_c 的液体才能在该固体表面上铺展。固体的 γ_c 越小, 要求能润湿它的液体的表面就越低, 也就是说该固体越难润湿。

研究表明, 高分子碳氢化合物中氢原子被其他元素取代或引入其他元素均可使其润湿性发生变化。卤素中的氟取代氢原子可降低高聚物的 γ_c , 而且取代的氢原子数越多, γ_c 降得越低。其它卤素原子取代氢原子或在碳氢链中引入氧和氮的原子则均增加高聚物的 γ_c 。几种常见元素增加高分子固体 γ_c 的次序是:



有些固体表面的 γ_c 很小, 如聚四氟乙烯和甲基硅树脂等, 水和大多数有机液体的表面张力均大于它们的 γ_c , 因而在它们的表面上, 这些液体均不能铺展, 通常称具有这种性能的表面为双疏表面(即疏水又疏油)。这种表面在实际生产中有重要的应用, 例如, 原油生产中的防止油管结蜡。原油从油层流出, 经过油管输送到地面油罐的过程中, 由于油层温度比地面温度高, 原油从油管中上升时温度下降, 于是溶解在原油中的石蜡将以结晶形式析出而粘在管壁上, 如果对这些粘在管壁上的石蜡不及时清除, 就会堵塞油管而影响原油生产。如果在油管的内壁涂一层 γ_c 较低的高分子涂料, 则原油和水均不能在油管的内壁铺展, 这样, 在油流的冲击下, 石蜡晶体很难在管壁上黏附。初步实验证明, 此类涂料的确有较好的防止石蜡晶体黏附管壁的效果。

(2)高能表面的润湿性质

按表面自由能的观点, 一般液体似乎能够在干净的金属、金属氧化物和高熔点的无机固体表面铺展, 但大量实验发现, 如果液体是极性有机物或液体中含有极性有机物, 则这些液体不能在高能表面上铺展。Ziamaan 等的一些实验结果表明, 有的液体无论采取什么方法对它们提纯, 仍然在一些高能表面上有一定大小的接触角。关于这一现象, 他们的解释是: 极性有机液体可在高能表面形成以极性基转向高能表面而非极性基露在外面的定向单分子层, 这是表面已转变为低能表面, 它的润湿性只决定于单分子层的润湿性, 如果液体的表面张力比定向单分

子层的临界表面张力高,则液体在其自身的单分子层表面上不铺展。具有此种性质的液体常称自憎液体。反之,一种液体的表面张力小于它的单分子层的 γ_c ,则此液体可在其单分子层上展开。聚甲基硅油即是一例,甲基硅油的表面张力为19-20mN/m,比其吸附膜的 γ_c (一般大于22mN/m)小,因而它可在任何高能表面上铺展。

从前面的讨论可知,高分子固体的 γ_c 是与其表面的组成有关的,引入氟原子可降低其 γ_c ,而其它原子的引入则均增加其 γ_c 。对于极性有机单分子层的 γ_c 的研究,进一步发现高分子固体或单分子层的 γ_c 主要决定于他们最外层的原子或基团的性质。

1.2.2 表面粗糙度

(1)接触角与杨氏方程

液体接触角的严格定义是:当一液滴在固体表面不完全展开时,在气、液、固三相会合点,液-固界面的水平线与气液界面切线之间通过液体内部的夹角 θ ,称为接触角。如图1-1所示。利用接触角来衡量液体对固体的润湿程度,其优点是直观,缺点是不能反应润湿过程的能量变化。

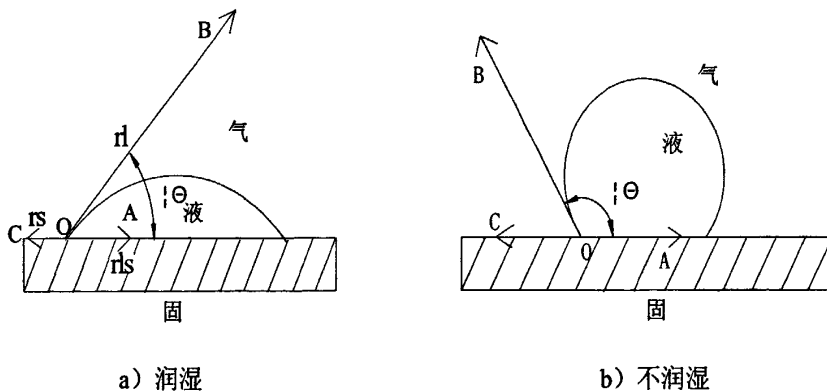


图 1-1 接触角与各界面张力的关系

Fig.1-1 The relationship of the contact angle and the interfacial tension

有三种界面张力同时作用于O点处的液体分子之上:固体表面张力 γ_s 力图把液体分子拉向左方,已覆盖更多的气-固界面;液固界面张力 γ_{ls} 则力图把液体分子拉向右方,以缩小液-固界面;而液体表面张力 γ_l 则力图把液体分子拉向液面的切线方向,以缩小气-液界面。当固体表面为光滑的水平面,上述三种力处于平衡状态时,则存在下列关系:

$$\gamma_s = \gamma_{ls} + \gamma_l \cos \theta \quad (1-1)$$

该式称为杨氏方程,是杨氏(Young T)于1805年得出的。

Young's 方程是研究固-液润湿作用的基础, 接触角 θ 的大小是判断润湿性能好坏的判据:

$\theta = 0$ 完全润湿, 液体在固体表面铺展;

$0 < \theta < 90^\circ$ 液体可润湿固体, 且越小, 润湿性越好;

$90^\circ < \theta < 180^\circ$ 液体不润湿固体;

$\theta = 180^\circ$ 完全不润湿, 液体在固体表面凝聚成小球;

应当指出, Young's 方程的应用条件是理想表面, 即指固体表面是组成均匀、平滑、不变形(在液体表面张力的垂直分量的作用下)和各向同性的。只有这样的表面上, 液体才有固定的平衡接触角。

(2)非理想固体表面的接触角

①Wenzel 模型

将一液滴置于一个粗糙表面上, 液体在固体表面上的真实接触角几乎是无法测定的, 实验所测得的只是其表观接触角(用 θ_r 来表示), 如图 1-2 所示。

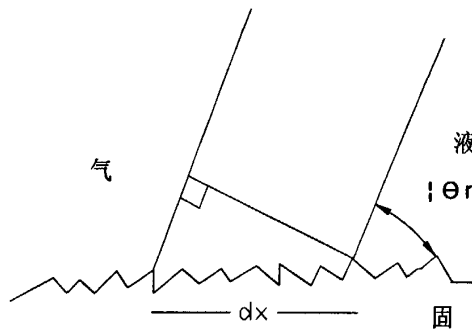


图 1-2 液滴与粗糙表面接触边缘的示意图

Fig.1-2 The diagram of the droplet contact with the rough surface

表观接触角与界面张力关系是不符合 Young's 方程的。但应用热力学可以推导出与 Young's 方程类似的关系式。

假设液体始终能填满粗糙表面上的凹槽, 如图 1-3(a)所示, 称为“湿接触”。

在恒温、恒压的平衡状态下, 由于界面的微小变化而引起体系自由能的变化为:

$$dE = r(r_{SL} - r_{SV})dx + r_{LV}dx \cos \theta_r \quad (1-2)$$

式中, dE 为接触线有一无限小量 dx 移动时所需要的总能量。平衡时 $dE=0$, 可以得到表观接触角 θ_r 和本征接触角 θ 之间的关系:

$$\cos \theta_r = r(r_{SL} - r_{SV}) / r_{LV} \quad (1-3)$$

如果将上式与 Young's 方程进行比较, 可得:

$$\cos \theta_r = r \cos \theta \quad (1-4)$$

此式即著名的 Wenzel 方程, 是由 Wenzel 于 1936 年提出的。式中, r 定义为粗糙度, 是指实际的固-液界面接触面积与表观固-液界面接触面积之比($r \geq 1$), θ_r 是 Wenzel 状态下粗糙表面的接触角。

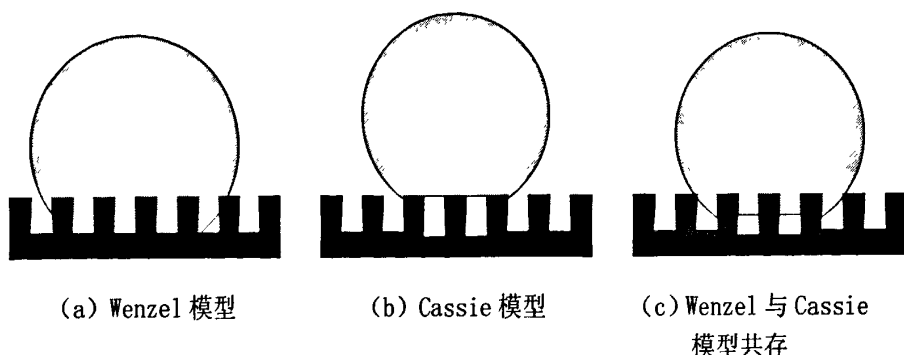


图 1-3 Wenzel 模型和 Cassie 模型

Fig.1-3 The models of Wenzel and Cassie

Wenzel 方程表明, 粗糙表面的存在使得实际上固-液的接触面要大于表观几何上观察到的面积, 于是在几何上增强了疏水性(或亲水性)。即: ① $\theta < 90^\circ$ 时, θ_r 随着表面粗糙度的增加而降低, 表面变得更亲液; ② $\theta > 90^\circ$ 时, θ_r 随着表面粗糙度的增加而变大, 表面变得更疏液。粗糙结构对表面浸润性的增强作用是仅仅靠改变表面化学组成所不能达到的。Nakamae 等测量了 $-CF_3$ 基团呈六角形紧密排列的表面的自由能, 这种表面被认为是具有最低表面能的固体表面, 然而, 实验结果表明, 即使具有最低表面能的光滑固体表面与水的接触角也只有 119° , 对应的表面自由能为 6.7mJ/m^2 。

应该指出的是 Wenzel 方程只适用于热力学稳定平衡状态, 但由于表面不均匀, 液体在表面上展开时需要克服一系列由于起伏不平而造成的势垒。当液滴振动能小于这种势垒时, 液滴不能达到 Wenzel 方程所要求的平衡状态而可能出于某种亚稳平衡状态。

②Cassie 模型

Wenzel 方程揭示了均相粗糙表面的表观接触角与本征接触角之间的关系。当固体表面由不同种类的化学物质组成时, 则不适用于此方程。此时, Cassie 和 Baxter 进一步拓展了 Wenzel 的上述处理, 提出可以将粗糙均匀的固体表面设想为一个复合表面, 即他们认为液滴在粗糙表面上的接触是一种复合接触。假设固体表面是由两种物质 1 和 2 组成, 这两种不同成分的表面是以极小块的形式均匀分布在表面上的(每一个小块的面积都远小于液滴的尺寸)。它们的本征接触角分别用 θ_1 和 θ_2 来表示, 在单位面积上所占的表面积分数分别为 f_1 和 f_2 ($f_1 + f_2 = 1$), 又设当液滴在表面展开时两种表面所占的分数不变。并且, 同样定义 θ_r 为该表面的本征接触角。那么在恒温恒压的平衡状态下, 由于界面的微小变化而引起体

系自由能的变化为:

$$dE = f_1(r_{SL} - r_{SV})_1 dx + f_2(r_{SL} - r_{SV})_2 dx + r_{LV} dx \cos \theta_r \quad (1-5)$$

平衡时可得:

$$f_1(r_{SL} - r_{SV})_1 + f_2(r_{SL} - r_{SV})_2 = r_{LV} \cos \theta_r \quad (1-6)$$

根据 Young's 方程, 上式可转化为:

$$\cos \theta_r = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1-7)$$

此式即 Cassie-Baxter 方程。式中, θ_1 和 θ_2 为液体在成分 1 和成分 2 表面的本征接触角; f_1 和 f_2 分别表示成分 1 和成分 2 所占的单位表观面积分数 ($f_1 + f_2 = 1$)。

此方程也适用于具有多孔的物质或粗糙至能截留空气的表面, 此时表面由固体物质及空气组成。当表面结构疏水性较强时, Cassie 及 Baxter 认为, 在疏水表面上的液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 在液滴下将有截留的空气存在, 于是表观上的液-固接触面其实由固体和气体共同组成, 见图 1-3(b)。

此时 f_2 为多孔的分数或截留空气部分的表观面积分数, 由于空气对水的接触角 $\theta_2 = 180^\circ$ 。因此, 上式可以变为:

$$\cos \theta_r = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (1-8)$$

Johnson 和 Dettre 在总结 Wenzel 及 Cassie 方程的基础上, 通过模拟粗糙表面发现, 表面的粗糙因子存在一个临界值, 超出这一临界值, 固体的表面浸润性会从适合于 Wenzel 方程变化到适用于 Cassie 方程。表面粗糙度越大, Wenzel 状态和 Cassie 状态之间的能垒越高, Cassie 状态越稳定。

Herminghaus 提出, 有着微米-纳米阶层结构的表面能够使任何材料构成的表面变得不可浸润。也就是说, 在亲水材料表面构筑阶层结构也可能得到疏水表面。此时表面的微结构能够使液滴在表面悬挂, 这是一种处于亚稳态的 Cassie 状态, 也是 Wenzel 和 Cassie 共存的状态, 见图 1-3(c)。

必须指出的是, 上述的这些公式和模型还是经验性和模型化的结果。事实上, 固体表面不一定符合公式所描述的情况, 因为它与表面的形貌有关。例如, 具有平行凹槽和凹坑形式的表面, 虽然它们的粗糙程度相同, 但各自呈现的性质却完全不一样。因此, 如果完全不知道一个复合表面的形貌, 其粗糙程度不一定可用粗糙因子 r 来修正。

浸润性是固体表面的重要特征之一, 它是由表面的化学组成和微观几何结构共同决定的。即从基础科学角度, 固体表面的浸润性是由以下两个因素共同决定的: ①表面化学组成; ②表面粗糙度。近年来, 表面具有特殊浸润性能的材料由

于其独特的理化性能引起了人们的广泛关注。

本论文在浸润性理论的基础上,从表面化学组成和表面粗糙度决定固体表面浸润性的理论出发,分别考察了这两个方面对疏水材料表面润湿性能的影响。

1.3 亲、疏水膜表面的构建

膜分离过程是一门新兴的多种学科交叉的技术,已成为工业上气体分离、水溶液分离、化学产品和生化产品的分离与纯化的重要过程,广泛应用于食品、饮料加工过程、工业污水处理、大规模空气分离、湿法冶金技术、气体和液体燃料的生产以及石油化工制品等。大多数膜分离过程中物质不发生相变化,分离系数较大,操作温度为室温,所以膜分离过程具有节能、高效等特点,是解决当代人类面临的能源、资源危机和环境污染等重大问题的重要高新技术。在反渗透(RO)、纳滤(NF)、超滤(UF)和微滤(MF)4种膜技术中,由于UF使用的压力低,产水量较大,因此更便于操作,广泛应用于水处理、医疗工业和食品工业等,发展速度很快,前景广阔。

高分子膜材料以其自身综合性能的优势在膜分离技术领域得到了广泛的发展,但它的应用仍有局限性,极强的疏水性制约了在水相分离体系的发展。在进行水相分离时,很容易吸附水中蛋白质、胶体粒子等疏水性物质而导致膜孔堵塞,造成膜污染。膜污染是不可逆现象,其后果是膜通量下降,分离效果差,缩短膜的使用寿命,限制了膜的应用范围。为使高分子膜更有效地应用到水处理领域,针对膜污染的原因是极强疏水性,许多研究者认为改变其亲水性能有效避免或减少膜污染现象的发生。

过去学者们采用相转化法制备聚偏氟乙烯膜,通过添加各种添加剂来提高膜的疏水性,但是效果都不理想,接触角提高不大而且结构不好控制。近年来随着仿生科学技术的发展,目前许多学者通过在疏水材料表面构建粗糙结构和在具有一定粗糙度的表面修饰低表面能物质方面来提高膜表面的疏水性制备超疏水表面,疏水性提高较大,接触角都超过 150° ,而且能够在膜的表面能够形成规则的微纳米结构。因此本实验希望能够通过改变膜表面结构来提高膜的疏水性。

1.3.1 膜亲水化改性研究进展

一般对膜材料改性主要分为膜材料改性和膜表面改性两类。膜材料改性是对制膜前的基体改性,在膜材料中引入亲水性基团以从根本上改变膜的亲水性,较常用的方法就是共混,包括有机物共混、无机物共混和共聚改性等。膜表面改性是以成品膜为基体,对其表面进行亲水化改性。近年来,学者们对膜的改性较多的集中于膜表面改性。

由浸润性的基本原理可知, 固体表面的浸润性是由表面的化学组成和微观几何结构共同决定的。大量研究表明, 通过改变膜表面的化学组成来实现亲水化表面的改性是较为常用的手段, 因为材料表面的化学组成决定其表面自由能, 对材料的润湿性有重要影响。通过在膜表面引入极性基团或亲水性大分子链, 如引入 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等不同亲水性基团。该方法的特点是不改变使膜本体的结构和性质, 只改善膜表面的亲水性、抗污染性等。目前, 已报道的亲水化膜表面改性方法有多种, 有表面涂敷或浸渍、表面化学改性、等离子体改性、辐照接枝改性和光引发表面接枝改性等。

(1) 表面涂覆或浸渍

表面涂覆改性是通过氢键、化学交联等作用方式, 在膜表面引入一层超薄化学活性功能层的过程。较常用的方法是表面活性剂吸附法和界面聚合法, 常选用的亲水性材料主要是涂料、表面活性剂、醇等, 对基体膜进行涂覆或浸渍。此方法操作简单, 但是这类涂层易被洗脱, 改性效果持久性差, 目前还没有好的改进方法的报道。

黄征青^[2]用乙醇溶液浸泡聚丙烯中空纤维微孔膜, 发现随着乙醇溶液浓度提高和浸泡时间增长, 亲水效果提高。Akthakul等^[3]用自制的PVDF-g-POEM对PVDF超滤膜进行涂覆, 形成非对称膜, 对乳化油的截留率 $>99.9\%$, 且不产生膜污染。刘贯一^[4]将聚丙烯中空纤维微孔膜浸入聚乙烯醇(PVA)和吐温-80的水溶液中, 聚丙烯与PVA和吐温分子中的疏水基团具有很好的亲和力, 在该亲和力的作用下, PVA和吐温能够较好的吸附在聚丙烯表面, 亲水性得到改善。陆晓峰等人^[5]利用表面活性剂对膜进行改性, 改性后的膜可以在一定时间内提高水通量, 但随着时间的延长, 表面活性剂会逐渐脱落而导致水通量下降。

(2) 表面化学改性

表面化学改性是指通过化学处理在成品膜的表面引入 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等强极性基团或接枝亲水性单体, 使表面从非极性转化为极性, 改善膜的亲水性。常用的方法使先用强氧化剂如重铬酸钾、过硫酸铵等氧化聚丙烯, 然后再接枝其它化合物如丙烯酰胺、丙烯酸等。

吕晓龙等^[6]用碱性体系对PVDF中空纤维膜进行预处理, 然后与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸进行接枝反应, 可有效提高膜的亲水性。高瀚文等^[7]用铬酸氧化方法处理聚乙烯(PE)薄膜, 得到表面刻蚀均匀的化学改性薄膜, 粗糙度提高, 表面产生了羟基、羰基等极性基团。PVA水凝胶表面的羟基与PE薄膜表面的官能团反应形成共价键, 使复合界面具有较好的稳定性, 实现了高含水体系PVA水凝胶与PE薄膜的良好复合粘接, 改善了膜的亲水性。Belfer^[8]等利用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 作为氧化还原引发剂作用于膜表面, 自由基接枝甲基丙烯酸。即将 $0.19\text{gK}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $0.15\text{gK}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 和 5.9g 甲基丙烯酸倒入盛有 64mL 水的玻璃容器中搅拌直到彻底溶

解,然后将膜扣在反应溶液的上表面,使膜面与反应混合物接触,反应一段时间后,将膜取出用水彻底洗净即得改性膜。通过红外光谱观察改性膜的结构,发现改性后膜表面有羧酸基团,膜的亲水性明显提高。

(3)低温等离子体改性

在众多的膜表面改性方法中,低温等离子体改性是近年来发展较快的方法。这是因为这种改性方法操作简单又不造成环境污染,而且被处理的表面只在 $50\times 10^{-10}\sim 100\times 10^{-10}\text{m}$ 范围的薄层内发生物理或化学变化,不影响材料的本体性能。低温等离子体对高聚物表面的改性一般包括两个方面,即等离子体表面处理与聚合。

等离子体表面处理是在等离子体状态下非聚合性气体对高聚物材料表面作用的物理过程和化学过程,非聚合性气体包括反应性气体和非反应性气体。 O_2 和 N_2 是最常用的反应性气体,由于 O_2 和 N_2 的化学活性,可直接结合到大分子链上,从而改变材料表面的化学组分。反应中生成了大量的自由基,借助于自由基进行连锁反应不仅引入了大量的含氧基团,如羟基、羧基和羰基,而且氧对材料表面的氧化分解也起到了刻蚀作用。处理后的表面会发生链的断裂与烧蚀,同时高聚物和自由基结合会产生表面交联。非反应性气体是指Ar和He等惰性气体,这些气体的原子不直接进入到高聚物表面的分子链中,但由于这些气体中高能粒子轰击材料表面时传递能量,使材料表面产生大量自由基。这些新生的自由基不仅会发生交联,而且由于其半衰期可达2~3d,因此能与空气中的氧作用,导致氧结合到大分子链上,引入极性基团。邢丹敏^[9]用氧等离子体照射改性PVC超滤膜,其膜表面亲水性明显增强,表面生成的含氧基团主要是-COOH及含羰基化合物(-COO-)。入射功率为30W,处理时间1.5min,预抽气压1.33Pa,工作气压26.66Pa下,膜截留率不变的情况下,纯水通量增加了10倍。

等离子体引发聚合是指利用等离子体产生的活性物质引发特定单体聚合的方法。等离子体引发接枝聚合改性后的材料表面有两大优点:一是对亲水性的改善;二是改性后的结果较稳定。Ulbricht^[10]等对聚丙烯腈和聚砜超滤膜进行改性,在其表面用等离子体引发接枝丙烯酸或甲基丙烯酸等单体,大大减少分离过程的膜污染。Jokela等^[11]在膜表面引入苯乙烯分子经过聚合后的大分子链上又进行了磺化反应,所形成的磺化大分子使膜表面的亲水性大大增强,但是通过X-射线衍射研究发现,由于膜表面大分子的交联使膜的热稳定性有所下降。Rafik等^[12]采用等离子体聚合,在PVDF膜上接枝了丙烯酸,接触角从 95° 降低到了 11° ,右旋糖苷水溶液的通量为 $208.3\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。徐丽等^[13]采用低沸点的全氟正己烷为等离子体源对聚醚砜进行疏水改性,光电子能谱(XPS)分析结果证实了全氟正己烷在膜表面的存在,膜表面氟含量最高达到49%。改性后的膜疏水性显著提高,水接触角从 92° 提高到 123° 。扫描电镜结果显示改性膜的表面被一薄层覆盖,但膜的本

体结构无明显变化, 疏水改性后的聚醚砜微孔膜具有较好的膜蒸馏效果。

等离子体具有较高的能量密度, 快速高效产生活性成分, 不改变膜的基体性质, 无污染, 初期效果十分明显, 但随着膜放置时间的增长, 膜表面的极性和亲水性会有所减弱甚至丧失。

(4) 光引发表面接枝改性

光引发聚合由于具有易控制、产物纯净、可在较低温度下进行等特点, 已广泛应用于材料表面改性。许多烯类单体在光的激发下, 能够形成自由基而聚合, 1mol 光量子的能量(若波长为 $3000 \times 10^{-10}\text{m}$)约 400kJ/mol , 与化学键能相当, 大于一般化学反应的活化能($120 \sim 170\text{kJ/mol}$)。各种单体都有其特殊的吸收光区域, 一般用波长较短的紫外光来引发聚合。

光引发接枝改性通常需要两步, 先经光还原把引发基团引入膜表面, 然后再将膜放入单体溶液中, 在光或热活化下进行接枝聚合, 该方法简便、无污染、效率高。

Nystrom^[14]采用UV放射线对聚砜膜进行了改性, 将其用于BSA溶液的处理, 发现BSA与膜表面因电性相斥作用使膜污染得到降低, 改性膜通量得到较大提高。宋婷^[15]用二甲苯酮为引发剂经紫外光照射, 在PP微孔膜上产生活性自由基后与丙烯酸发生热聚合反应, 得到PAA-g-PP微孔膜, 亲水性得到明显改善, 并考察了溶剂、光敏剂浓度、单体浓度、聚合温度对接枝率的影响。Mika^[16]用UV光辐射PP微孔膜, 在膜表面接枝4-乙烯基吡啶, 改性后的膜展现了化学阀的效应, 不同pH值下膜的水通量不同。Swanson^[17]使PVDF膜在纯 N_2 氛围中接受紫外光辐照, 然后再将亲水性单体气化并随 N_2 通入反应器, 进行接枝聚合反应, 并考察了膜的亲水性、粘结性及对蛋白质的抗吸附能力。

(5) 高能辐照接枝改性

辐照接枝聚合反应是通过电子束、离子束、 γ -射线等高能辐射使聚合物分子链产生自由基活性中心, 然后再接枝亲水性单体, 是一种有效的表面改性手段。由于反应是在低温下进行, 穿透力强, 可以进行固相接枝聚合, 后处理比较简单, 无环境污染等。但要控制聚合物链长的生长或接枝密度, 不然会引起膜孔堵塞, 使膜通量下降。研究发现, 链转移剂会终止聚合物分子链的生长和自由基的形成, 从而控制接枝聚合过程的聚合度, 得到较高的接枝密度和较短的链长。

陆晓峰等^[18]人对聚偏氟乙烯超滤膜进行辐照接枝改性研究PVDF经Co-60辐照, 接枝乙烯基单体, 再经磺化, 成为磺化聚偏氟乙烯超滤膜。研究了辐照剂量、接枝时间对接枝率的影响和磺化反应的条件等。试验表明, 改性后膜的亲水性和抗污染性增强。李晓^[19]等采用 γ 射线共辐照方法在PVDF膜表面接枝丙烯酸(AAc), 试验表明, 在一定的吸收剂量下, 接枝率随AAc体积分数的增大先上升后稳定不变; 膜表面接触角下降, 改性后亲水性提高, 但水通量降低。左丹英等

[20]通过高能电子束辐照制得膜表面既含有羧酸基团也含有磺酸基团的亲水性PVDF膜。将AAc和苯乙烯磺酸钠(SSS)的混合溶液与辐照后的PVDF膜进行接枝反应。亲水性较弱的AAc先与带有自由基的PVDF膜反应,得到具有一定亲水性的接枝聚合物,进一步和亲水性更强的SSS反应,最终生成改性膜。测试表明,接触角随接枝率的增加明显降低,但水通量随接枝率的增加呈现先升后降的变化,这主要是由于高接枝率时膜表面和膜孔被接枝链堵塞。Liu SX等[21]采用紫外辐射接枝技术对PES平板超滤膜表面进行亲水改性,提高膜的耐污染性。用PVA、PEG、壳聚糖作为接枝单体,改性后的PES膜表面接触角下降20-50%,提高了膜表面的粗糙度,蛋白吸附下降20-60%,其中用PEG接枝后的膜性能较佳。

从以上方法的阐述中可以看出,表面改性技术的研究较多。高能辐照、等离子体改性和光引发接枝改性有一定进展,但其引发表面接枝技术存在过程复杂、成本高,也容易导致膜截留率变化和膜通量、强度下降等缺点,目前来看不太适合于大规模工业化应用。

(6) 界面聚合法

界面聚合反应原理[22]是利用两种反应活性很高的单体(或预聚物)在两个互不相容界面处发生聚合反应,从而在多孔支撑体上形成一薄层,如图1-4所示。将支撑体(通常是微滤或超滤膜)(1-4a)浸入水溶液中(1-4b),该水溶液中含有活泼单体或预聚物(最常用的是胺类)。然后将此膜取出排除过量溶液,随之浸入另一个含有另一种活泼单体(通常是酰氯)的与水不溶的溶剂中(1-4c),则两种活泼单体(即胺和酰氯)分别存在于互不相溶的两相中,故其反应只能在两种溶液的相界面上进行,反应的速率很快,很短的时间内就可在多孔支撑体上形成一致密的聚合物薄层(1-4d)。

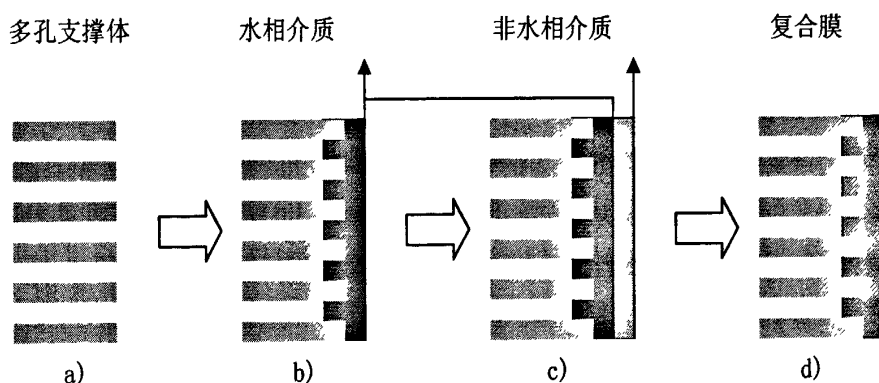


图1-4 界面聚合制备复合膜示意图

Fig.1-4 The process of interfacial reaction

界面聚合法具有两大特点。一是反应具有自抑制性。这是由于当两相单体接触并进行反应时,在两相界面间会立即形成一层薄膜,界面处的单体浓度降低,未反应单体则需穿过薄膜互相接触后才能继续进行反应,这就使得反应的速率大

大降低。一般来说,薄膜的厚度应由反应时间来控制,反应时间在几秒到几十秒之间。二是通过改变两种溶液的单体浓度,可以很好地调控选择性膜层的性能。该方法的关键是选择好两相溶液中的浓度配比,控制好反应物在两相中的配方系数和扩散速率,以使膜表面的疏松程度符合膜性能要求;其最大的优点是制备的复合层较涂覆法薄很多。

界面聚合反应的影响因素有很多,其中主要因素有:两相溶液中单体的种类和浓度、界面聚合反应温度、界面聚合反应时间、添加剂的种类及浓度等。一些研究表明界面聚合反应形成的功能层和其与界面的结合状况对复合膜整体性能有重要的影响。

界面聚合法常用的水相单体通常有:间苯二胺、哌嗪、2,5-二胺基苯磺酸、聚乙烯亚胺(PEI)、聚乙烯醇(PVA)、双酚A(BPA)等。油相单体有:二酰氯[间苯二甲酰氯(IC)、对苯二甲酰氯(TC)]、三酰氯(均苯三甲酰氯)等。添加剂有:表面活性剂(如十二烷基磺酸钠)、酸接收剂(碳酸钠)等。

界面聚合法制备复合膜由于操作容易,设备简单,近年来的研究较多。吴春金等^[23]以混合醋酸纤维素微孔膜为支撑膜制备了聚乙烯醇复合超滤膜,以戊二醛作交联剂,反应混合物在一定的压力下以死端动态过滤的形式附着在基膜上,制备的PVA复合膜具有较好的耐污染性能,对油的截留率达90%以上,清洗后通量恢复率达97%。Zhou等^[24]利用5-氯甲酰氧基间苯二甲酰氯与间苯二胺在多孔聚砜支撑膜上界面聚合制备了聚酰胺氨酯复合反渗透膜,生成的活性表皮层除酰胺基团(-CONH-)和氨基甲酸酯基团(-OCONH-)外,还有羧基和羟基基团。制得的复合膜截留率及水通量均高于相同制备条件下由均苯三甲酰氯与间苯二胺所制得的复合膜。Liu等^[25]以5-异氰酸基间苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯为油相活性单体,在聚砜支撑膜上与间苯二胺界面聚合得到一种带有亲水交联结构的表面活性聚酰胺层,这种复合膜对有机水溶液显示出良好的分离效果。周勇等人^[26]利用间二胺分别与均苯三甲酰氯、5-异氰酸脂异酞酰氯、5-氯甲酸脂异酞酰氯通过界面聚合法在聚砜支撑膜上成功的制备出了三种性能优异的反渗透复合膜,其对高浓度含盐的脱出效果很好。邱实等^[27]以聚砜超滤膜为支撑膜,间苯二胺(MPD)为水相功能单体,均苯三甲酰氯(TMC)为油相功能单体,通过界面聚合法制备的聚酰胺反渗透复合膜表现出良好的分离性能。

Y, Shang等^[28,29]用界面聚合法,用TDI对PVA进行交联改性,制备的聚酰胺平板复合膜,用于处理含油废水。改性膜具有较好的耐污染性能,油的截留率达到90%,油通量远远大于基膜。Ma等^[30]利用PVA来提高疏水性PES膜的耐污染性能,用硼砂做交联剂,在疏水膜表面进行循环吸附-交联的过程,能够提高PVA的吸附性,极大的提高了膜的亲水性。结果表明,PVA在膜的表面形成一致密皮层后,膜的通量有所降低,且随着吸附-循环次数的增加,通量降幅较大;但是

膜具有较好的抗蛋白吸附能力, 通量恢复率达到86.3%。C.-H. Zhang等^[31]采用一种简单的方法利用PVA对聚丙烯无纺布(NWF)表面进行亲水改性, 改性后的NWF具有较好的耐污染性能。利用浸渍涂覆法, 用戊二醛做交联剂, PVA靠物理吸附固定在NWF的表面在膜的表面, 形成一层薄而致密的皮层。结果表明改性后的NWF的表面静态接触角由 $86\pm 1^\circ$ 下降到 $43\pm 3^\circ$, BSA静态吸附量下降了83.4%; 改性后的膜用于膜生物反应器来处理医药废水, COD去除量大于90%, 改性膜具有较好的亲水性和耐污染性。高爱环等^[32]以聚砜超滤膜为基膜, 采用界面聚合方法制备了聚哌嗪酰胺复合纳滤膜, 并对其膜性能进行了表征。在0.4MPa、25℃条件下, 实验测得复合纳滤膜的水通量为 $4.12\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 膜对浓度为0.01mol/L的NaCl的截留率为30%~40%, 对浓度为 0.005mol/L^{-1} 的 Na_2SO_4 的截留率为80%~90%; 对分子量不低于300g/mol的有机物的截留率高于95%。

Hvid^[33]等提出, 多元胺和多元醇用二异氰酸酯作交联剂在PES膜表面进行界面缩聚反应, 可得到改性膜; 还指出若膜仅用聚合物和异氰酸酯或少量的胺/醇和异氰酸酯制备不能增强膜的特性, 最好的膜是用聚合物/单体的混合物和异氰酸酯反应, 生成一个交联网结构的改性膜, 此改性膜有高亲水性、无污染性和高的通量。

结合界面聚合法的基本原理和以上研究进展, 本论文第三章采用界面聚合法, 对聚砜基膜进行亲水化改性, 目的是改善膜表面的亲水性, 提高膜的耐污染性能。本研究采用聚乙烯醇(PVA)和2, 4-甲苯二异氰酸酯(TDI)作为反应单体, 进行交联反应制备超薄皮层, 在复合膜表面引入-OH亲水性基团。

1.3.2 超疏水表面研究进展

除了表面化学组成能影响固体表面亲疏水性外, 材料表面微观几何结构和粗糙度对润湿性能的影响也至关重要。近年来, 随着微纳米技术的飞速发展以及仿生学研究的兴起, 表面具有特殊浸润性能的材料由于其独特的理化性能引起了人们的广泛关注。人们对在固体表面构筑微观几何结构并结合化学修饰以实现各种特殊润湿性能表现出了极大的兴趣。

接触角是衡量固体表面疏水性能的最为常用的标准。通常, 人们用水滴的接触角 θ 来衡量液体对固体的润湿程度, 用经典杨氏方程来表示, 把与水的接触角 θ 大于 90° 的固体材料表面称为是疏水的; 反之则是亲水的。当与水的接触角大于 150° 时称为超疏水表面, 水滴在此表面上很稳定地停留。

接触角的大小主要与固体表面自由能和表面结构两个因素有关, 具有微细粗糙结构的表面可有效地提高材料表面的疏水性能。其粗糙度对固体表面润湿性的作用用Wenzel方程来说明: 即随着表面粗糙度的增加, 亲水性表面更亲水, 疏

水性表面更疏水。但对这种说法许多学者表述方法不一样，但结论一致：具有微细粗糙结构的表面可有效提高材料表面的疏水性能。

(1)自然界中的超疏水现象

中科院化学所有机固体院重点实验室江雷研究员领导的课题组，近几年来一直致力于仿生纳米界面材料的研究工作，并取得系列研究成果^[34]。该课题组从具有特殊表面性能的生物体出发，选择几种典型的生物体表面进行重点研究，揭示了以下几种生物表面特殊浸润性的机理：

在荷塘中，人们经常看到荷叶上的小水滴，随着荷叶的摆动，非常容易地来回滚动。荷叶表面的这种超疏水特性赋予了它们非常好的自清洁效应，污染物很容易被水滴带走。图1-5为荷叶表面微观结构的电镜照片。仔细观察荷叶表面的微观结构，发现荷叶表面是由许多微米级的乳突构成，放大单个乳突就能看到许多纳米尺寸的分支结构。在这些乳突之间的荷叶底层的表面上，还可以看到一些纳米尺寸的树枝状结构，就是这些“树枝”有效地保护了荷叶的下层不被润湿。荷叶所表现出的超疏水性质，与其表面结构密切相关。荷叶表面具有微米和纳米的复合结构，尤其是微米乳突上的纳米结构，这种复合结构所造成的粗糙度对超疏水性起到重要的作用。



图 1-5 荷叶微观结构



图 1-6 水稻叶微观结构

Fig.1-5 The diagram of Micro-structure of lotus leaf

Fig.1-6 The diagram of Micro-structure of rice leaf

研究发现，水滴在水稻叶上始终是沿着平行于叶子边缘的方向滚动，而在与叶子边缘垂直的方向上则很难运动。图 1-6 是水滴在水稻叶表面的各向异性照片和表面的微观结构电镜照片。经过仔细观察水稻叶的微观结构后，发现其表面同样有许多微米尺寸的乳突，在每个乳突的上面同样存在许多纳米尺寸的分支结构。而与荷叶表面不同的是，这些微米尺度的乳突在平行于叶子边缘的方向上是一种有规律的排列。这也就是为什么水滴在水稻叶的表面总是会优先沿着平行于叶子边缘方向滚动的原因。水稻叶的表面微米结构的排列方式决定了其各向异性的浸润性。

一种常见的生活在池塘、河流和溪水表面的昆虫—水黾为何能毫不费力地站在水面上，并能快速地移动和跳跃？研究表明，水黾的这种优异的水上特性，主要是利用其腿部特殊的微纳米结构实现的。在电子显微镜下观察水黾的腿部结构，可以清楚地看到上面许多有取向的刚毛如图1-7。这些针状刚毛的直径在3微

米到几百纳米不等。大多数刚毛的长度为50微米，与腿的表面以倾斜 20° 的方向排列。在每个微米级的刚毛上还存在着很多复杂的纳米级沟槽，形成独特的分级结构。空气被有效地吸附在这些微米刚毛和螺旋状纳米沟槽的缝隙内，在其表面形成一层稳定的气膜，阻隔了水滴的浸润，于是水龟的腿就表现出了超疏水特性。

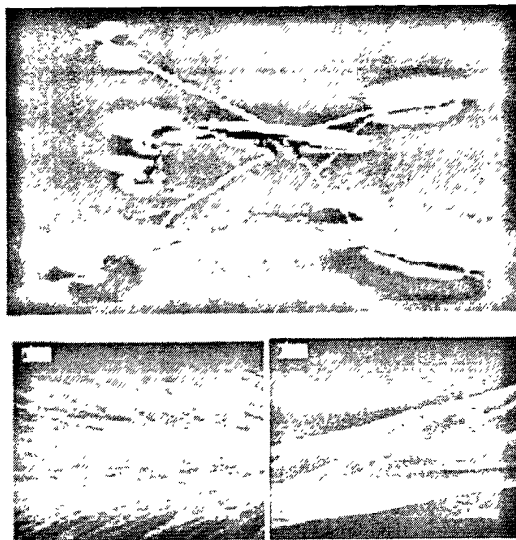


图1-7水龟腿微观结构

Fig.1-7 The diagram of Microstructure of water Microvelia legs

通过对荷叶、水稻叶、蝉翼以及水龟腿的研究，发现各种特殊形态的微纳米尺度阶层结构在产生生物表面的超疏水性能上起到了关键性的作用。对这样的生物表面进行模仿，通过控制合适的表面形态，可以制得超疏水自清洁表面、滚动各向异性表面和高黏附性超疏水表面等具有特殊表面性质的材料，实现了学习自然、模仿自然的过程，发展了仿生纳米界面材料的新领域。

(2)超疏水表面的制备研究进展

近年来，随着微纳米科学技术的不断发展，以及越来越多的行业对特殊表面性能材料的迫切需求，人们对微观结构在生命科学和材料科学中的应用有了更多的认识，对于固体表面微细结构与润湿性之间的关系也有了更深入的理解^[35,36]。

基于荷叶表面的研究，一般来说，超疏水性表面可以通过两条途径来制备：

①在疏水材料(接触角大于 90°)表面构建粗糙结构；②在具有一定粗糙度的表面修饰低表面能物质。实验表明低表面能材料只是制备超疏水表面的基本条件，而具有足够粗糙度的微结构才是决定性的。由于降低表面自由能在技术上很容易实现，因此超疏水表面制备技术的关键在于构建合适的表面微细结构。而且粗糙表面的结构往往决定着疏水性能的优劣，目前的研究主要集中在通过材料表面结构的设计调控其亲疏水性能。目前，已报道的超疏水表面制备技术主要有：溶胶-凝胶法、模板法、自组装法、化学刻蚀法及其它一些方法。

①溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法属于“湿化学”合成法,是目前制备多孔材料和有机-无机杂化材料常用的方法,它是将烷氧基金属或金属醇盐等前驱物在一定的条件下水解-缩合成溶胶,然后经溶剂挥发或热分解使溶胶转化为网状结构的氧化物凝胶。

采用溶胶凝胶(sol-gel)法可以较好地控制表面构造,从而有效地提高表面粗糙度。Nagaraja D等^[37]用二步溶胶-凝胶法制备了一种以甲基三甲氧基硅烷为基底、富有弹性的超疏水硅凝胶,其表面水接触角达到了 160° 。另外,曲爱兰等^[38]采用溶胶-凝胶法制备了不同粒径和形状的 SiO_2 粒子,并利用氟硅氧烷的表面自组装功能制备了类似草莓结构的超疏水涂膜,水静态接触角达 $(174.2 \pm 2)^\circ$,滞后角几乎接近 0° 。研究表明,单纯的粗糙度因子不能反映水接触角的变化,复合粒子在膜表面的无规则排列赋予涂膜表面不同等级的粗糙度,使得水滴与涂膜表面接触时能够形成高的空气捕捉率和较小的粗糙度因子,再加上氟硅氧烷能在涂膜表面形成自组装分子膜,这些作用共同赋予了涂膜超疏水性能。Zhong等^[39]结合溶胶-凝胶法和化学改性的方法,在普通的铜合金上制备了莲花叶状铜-铁酸盐薄膜。该薄膜即使在酸、碱、盐等腐蚀性溶液中也能表现出稳定的超疏水性能和磁性能。Shang^[40]通过溶胶-凝胶法(sol-gel)和自组制备出透光率很好的超疏水性纳米 TiO_2 表面。他们首先通过调整溶胶凝胶的微观结构获得一个理想的表面粗糙度,再通过引入含氟的官能团对其表面进行自组装化学修饰以降低其表面能,从而得到超疏水性表面。郭志光等^[41]利用溶胶粒子制备的薄膜具有合适的粗糙度,再用全氟辛基三氯甲硅烷进行表面化学修饰,进一步降低表面能,得到了超疏水表面。段辉等^[42]在醇溶性氟化聚合物溶液中,首先在水量不足的酸性条件下,掺杂聚四氟乙烯(PTFE),得到了均匀的复合溶胶。涂敷后,经表面凝胶化技术处理,使涂层表面得到微米和纳米相结合的阶层结构。TEM和XPS证实了凝胶化只在涂层表面发生,SEM观察到涂层表面的形貌与天然荷叶表面极其相似,该方法制备的涂层具有良好的力学性能,可用于制备超疏水性功能涂层材料。经表面凝胶化技术处理后,在涂层表面形成了由纳米级二氧化硅和微米级PTFE组成的微米结构与纳米结构相结合的阶层结构。这种阶层结构使涂层表面对水的接触角达到 155° ,为超疏水性涂层,涂层的综合力学性能良好。

②模板法

模板法制备超疏水性涂层具有操作简单、重复性好、纳米线径比可控等优点。

江雷等^[43]以多孔氧化铝为模板,通过一种新的模板挤压法制备了聚丙烯腈纳米纤维。该纤维表面在没有任何低表面能物质修饰时即具有超疏水性,与水的接触角可高达 173.8° 。此外,研究者还以亲水性聚合物(聚乙烯醇)制备了具有超疏水性的表面,打破了传统上只能利用疏水材料才能得到超疏水性表面的局限性,扩大了制备材料的应用范围。

刘斌等^[44]以复制了荷叶表面结构的聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体为软模

板,在模板压印条件下,利用紫外光交联预聚物固化成型,得到了具有微乳突结构的仿荷叶表面,与水的接触角达到 150° 以上,并在此基础上对其表面疏水性进行了优化。研究表明,随着紫外光固化体系中单体稀释剂含量的增加,样品表面接触角先增大再减小,含量为10%左右时达到最大值;随着交联剂含量的增加,样品接触角起初保持在一定值,含量超过20%后开始减小;随着光引发剂含量的增加,样品表面接触角逐渐增大,引发剂含量大于0.7%之后保持不变;当曝光时间长于10min后,样品表面接触角保持稳定。金美花等^[45]以多孔氧化铝为模板,通过覆盖法得到了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)阵列纳米柱膜,该表面具有超疏水效果,与水的接触角达到 152.0° 。在实验中发现,通过改变模板的孔径、聚甲基丙烯酸甲酯溶液的浓度和量,可以有效地控制聚甲基丙烯酸甲酯柱的直径和长度。

刘斌等^[46]用一种新方法,以复制了荷叶表面结构的聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体为软模板。利用可紫外光交联预聚物在模板压印条件下固化成型,得到了具有微乳突结构的仿荷叶表面。制备的仿荷叶表面表现出了超疏水性能,通过对紫外光固化体系中的单体含量、交联剂含量、引发剂含量、以及紫外曝光时间等因素的研究,得到了使仿荷叶表面的疏水性优化的条件。谢永元等^[47]采用一种聚合物材料超疏水表面的简便制备方法,以不同型号的金相砂纸为模板,通过浇注成型或热压成型技术,在聚合物表面形成不同粗糙度的结构。接触角实验结果证明,聚合物表面与水的接触角随着所用砂纸模板粗糙度的增加而加大,其中粒度号为W7和W5砂纸制作的表面与水的接触角可超过 150° ,显示出超疏水性质。多种聚合物使用砂纸为模均可制备不同粗糙度及超疏水的表面,扫描电镜结果表明,不规则形状的砂纸磨料颗粒构成了超疏水所需要的微纳米结构的模板。

③化学刻蚀法

与制备超疏水表面的传统方法不同,化学刻蚀法操作简单,反应易控制,且成本低廉,较适用于大规模的表面制备。

陈新华等^[48]用NaOH溶液腐蚀多孔氧化铝膜,制备了微米/纳米相结合的表面结构。通过表面接枝的方法,在其表面修饰氟硅烷,形成了微米/纳米结构的氟硅烷修饰表面。被碱腐蚀1min后,氟硅烷修饰后的接触角为 $141.15^\circ(\pm 1^\circ)$ 。随着腐蚀时间的延长,其氟硅烷修饰表面的接触角总体上呈增大趋势。且由对比分析可知,相对于纯粹的纳米级粗糙表面,微米/纳米相结合的表面粗糙结构对提高材料表面的疏水性能有更大的贡献。

Wang等^[49]分别将钢板和铝合金板用金相研磨纸擦亮后,同时放入乙醇溶液中超声振荡,室温下浸入盛有 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合液的烧杯中,然后将预处理后的基体分别浸入到含有硬脂酸和二环己基碳二亚胺(DCCI)的己烷溶液中,24h后取出,于空气中干燥,便在钢板和铝板表面形成了超疏水结构。此法中,先用化学

刻蚀得到了粗糙结构,再利用硬脂酸分子与铝合金基体的氧化层结合,使表面有更好的超疏水稳定性。钢板、铝板经强酸处理后的SEM图像清晰地显示表面均存在微米及纳米级结构。这种结构能捕获大量气体,并在表面形成一层气体疏水层,增强了超疏水性能。李艳峰等^[50]采用简单化学刻蚀的方法在多晶铝合金基体上制备了超疏水表面,先将铝合金表面进行预处理,之后在盐酸溶液中进行化学刻蚀,刻蚀后的铝合金再经过氟化处理便得到了具有超疏水性质的表面,水滴与表面的接触角达到 156° ,滚动角为 5° 。SEM分析显示,表面分布着由长方体状的凸台和凹坑构成的深浅相间的微纳米结构,且相互连通使得表面粗糙不平。这种结构经氟化修饰后可捕获空气,在水与基底接触面形成气垫,对表面产生超疏水性起到了关键作用。

Qian BT等^[51]通过化学刻蚀法在金属铜、铝、锌表面制备出粗糙的微纳结构,并通过氟化硅烷进行表面功能化,获取低的表面自由能,通过粗糙的表面结构结合低表面自由能物质修饰,使其表面的呈超疏水特性。Qu MG等^[52]把铜片在双氧水和硝酸的混合溶液中进行刻蚀,再通 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 对表面进行修饰,在表面获取一层疏水膜后得到超疏水表面。Wang ST等^[53]采取一种更为简单的方法,他们把铜片直接浸泡在十四酸溶液中,使其表面缓慢生成花瓣状的 $\text{Cu}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO})_2$,在控制溶液浓度和浸泡时间等条件下获得高质量的疏水表面,接触角达到 162° ,在常用有机溶剂如乙醇、丙酮、甲苯及热水等溶液中均能保持超疏水的效果。

④自组装法

对于具有规整结构的粗糙表面,通常采用表面微加工技术得到具有表面微细结构、有序化的无机基底,再利用分子自组装膜进行表面修饰得到超疏水表面。

郭志光等^[41]通过溶胶-凝胶法和自组装法制备了具有超疏水性的薄膜,水滴在该薄膜上的平衡静态接触角为 $155\sim 157^\circ$,滚动角为 $3\sim 5^\circ$ 。通过SEM观察薄膜表面,发现该薄膜表面分布了双层微纳米级的凸体,下表层微凸体的平均直径为 $0.2\mu\text{m}$,上层纳米微凸体的平均直径约为 13nm ,其分布与荷叶表面的结构极其相似。用XPS对薄膜表面元素进行成分分析,结果表明,其表面存在大量的F、Cl等,它们能显著降低薄膜的表面能。实验中,在硅片表面制备了具有适当表面粗糙度的薄膜,再经全氟辛基三氯甲硅烷化学修饰后,薄膜表面能进一步降低,这两个条件的有机结合使得薄膜产生了超疏水性。

田辉等^[54]采用溶胶-凝胶法、相分离及自组装技术,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅前体,在硅溶胶中添加聚丙烯酸(PAA)引发相分离,通过控制PAA的含量来控制相分离的程度,从而制备出表面微结构可控制的 SiO_2 薄膜。研究了聚丙烯酸含量对薄膜表面微结构及接触角的影响。用扫描电镜(SEM)对薄膜表面进行了表征,结果表明, SiO_2 薄膜表面粗糙度随着聚丙烯酸含量的增加而增加。最后用三

甲基氯硅烷(TMCS)进行化学气相修饰,形成TMCS自组装单分子层,制备出接触角达 158° 的超疏水 SiO_2 薄膜。薛再兰等^[55]以正硅酸乙酯(TEOS)为先驱体,采用酸/碱两步溶胶-凝胶法和自组装技术制备了具有超疏水性的薄膜。利用红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)和接触角仪等测试方法对十八烷基三氯硅烷(OTS)修饰前后薄膜的结构、形貌、表面元素组成与润湿等性能进行了表征和分析。结果表明,制备的OTS- SiO_2 复合薄膜具有良好的超疏水性能,水滴在该薄膜上的最大静态接触角为 156° ,滚动角小于 5° 。

⑤其他制备方法

魏海洋等^[56]乳液聚合制备了丙烯酸全氟烷基乙酯和甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物,采用溶剂挥发成膜法一步制备了具有超疏水性的该聚合物膜,水滴在该聚合物膜上的静态接触角可达 $151^\circ\sim 160^\circ$,滚动角小于 3° 。通过扫描电子显微镜观察发现该聚合物膜表面分布了许多乳突状突起和微孔洞,并具有微米和纳米尺度相结合的复合杂化结构。该类超疏水表面的形成是由适度粗糙的表面和低表面能相互结合引起的。

Mao Peng等^[57]采用两种方法改变凝胶条件来改进相转化法制备PVDF多孔疏水膜,即分别利用水/DMAC的混合溶液代替纯水凝胶浴和在空气中凝胶代替浸没沉淀法凝胶,结果表明由于膜在凝胶过程中发生液-液分相和PVDF分子结晶导致表面致密皮层消失,形成微纳米复合结构,提高了膜的疏水性,在空气中凝胶制备的膜接触角在 $140^\circ\sim 151^\circ$ 之间。

Yan等^[58]人还发现将nano- CaCO_3 与聚偏氟乙烯(PVDF)相结合可得到水接触角大于 150° 的超疏水涂层,而纯PVDF涂层的水接触角仅为 108° 。

李欢军等^[59]通过化学气相沉积(CVD)的方法,制备了具有纯纳米结构紧密排列的阵列碳纳米管ACNT膜。测量结果表明,水在ACNT膜表面的接触角为 $158.5^\circ(\pm 1.5^\circ)$,具有超疏水性。且经FAS修饰后,这种膜呈现出超双疏性,也就是说,与水和油的接触角都大 160° ,这一现象是由于纳米结构和氟硅烷的修饰共同引起的。分析认为,这些现象是由于纳米结构与氟硅烷修饰共同引起的,其中针状结构是形成仿生超疏水性表面的理想结构。

⑥水蒸汽诱导法

本研究采用蒸汽诱导法成膜,其基本原理是:蒸汽相中的少量水由膜表层以极慢的速度渗入到制膜液中,由于蒸汽相中的水分有限,水向制膜液中的扩散速度很慢,溶剂、非溶剂和聚合物的浓度分布在整个断面上差别不大,膜的整个断面几乎同时凝胶,最终形成对称的海绵状结构。

Hyun^[60]采用蒸汽诱导成膜的方法制备了聚砜膜,在高于65%的湿度下形成的膜具有对称的海绵状结构。HIDETO等^[61]用类似的方法在不同湿度下制备了无添加剂的纯PVDF膜,当湿度较低时膜整体具有致密均匀的结构,表面有少量孔

存在,随着聚合物浓度和湿度的增加,表面呈多孔结构,并出现球形颗粒,在PVDF含量15%、湿度40%的时候,制成的膜上表面无致密皮层,断面呈海绵状结构。

本文通过改进水蒸汽诱导成膜的方法,以期望达到提高聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜疏水性的目的。通过在制膜液中添加正硅酸乙酯(TEOS)、水蒸汽中添加碱,使得TEOS在碱性条件下发生水解-聚合反应,生成硅氧聚合物的同时,作为PVDF结晶的晶核,二者共同起到减慢膜凝胶速度的作用,最终制备的膜上表面无致密皮层,呈网状多孔结构并附着微米级的球形颗粒;断面呈对称的海绵状结构,膜的疏水性得到较大提高。

这种成膜方法简单方便,成本也低,能显著提高聚偏氟乙烯膜的疏水性,同时这种改性方法对研究其它疏水材料具有借鉴作用。

1.4 课题的研究意义及主要研究内容

1.4.1 研究意义

随着膜科学技术应用领域的日益扩大,对膜材料的性能不断提出新的要求,而且单一的膜材料很难同时具有良好的成膜性、热稳定性、化学稳定性、耐酸性、耐微生物性侵蚀、抗氧化性和较好的机械强度等优点。因此对膜材进行改性以获得不同性能的膜就显得十分重要。

膜表面的亲水改性能改善膜的耐污染能力,并提高膜通量,这种亲水膜在水溶液的分离方面有广泛的应用前景。疏水膜主要应用在膜蒸馏、膜解吸,膜吸收,膜解吸-吸收(支撑气膜),膜萃取,支撑液膜,膜两相反应器,膜气提过滤,膜液体过滤,膜电极,膜生化反应器方面。本文研究的改进型蒸汽诱导法成膜方法简单方便,成本也低,能显著提高聚偏氟乙烯膜的疏水性,同时这种改性方法对研究其它疏水材料具有借鉴作用。

1.4.2 研究内容

本论文主要从浸润性的基本理论出发,即表面化学组成和表面微观结构两个方面来设计实验。

1、界面聚合法制备 PVA-亚胺酯复合膜

采用界面聚合法制备中空纤维复合膜,水相和油相单体分别为聚乙烯醇(PVA)和2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)。优化复合条件,对制备的中空纤维复合膜的耐污染、耐酸碱和耐热等性能进行评价;并比较平板和中空纤维膜的制膜条件及膜性能。

2、改进的蒸汽诱导法制备聚偏氟乙烯疏水膜

采用改进型蒸汽诱导法制备聚偏氟乙烯微孔疏水膜,探索影响膜疏水性的主要因素,优化制膜条件。

第2章 实验部分

2.1 实验材料及试剂

2.1.1 实验原材料

膜的制备实验过程中，使用的原材料见下表 2-1。

表 2-1 实验原料
Table 2-1 The experiment materials

序号	原料名称	规格	生产厂家
1	聚偏氟乙烯树脂	FR904	上海三爱富新材料股份有限公司
2	正硅酸乙酯 (TEOS)	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
3	聚乙烯醇 (PVA, 1750±50)	分析纯	天津市光复精细化工研究所
4	2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)	实验试剂	天津市光复精细化工研究所
5	N, N-二甲基乙酰胺 (DMAC)	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
6	环己烷	分析纯	北京化工厂
7	无水氯化锂 (LiCl)	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
8	氢氧化钠	化学纯	北京化工厂
9	盐酸 (36%~38%)	分析纯	北京化工厂
10	十二烷基硫酸钠	化学纯	北京市旭东化工厂
11	无水乙醇 (95%)	分析纯	北京化工厂
12	吐温 65	分析纯	北京市东环联合化工厂
13	真空泵油	分析纯	北京化工厂
14	细胞色素 C	C-7752	Sigma
15	卵清蛋白	生化试剂	天津中山研究所
16	胰岛素	生化试剂	Sigma
17	牛血清白蛋白	生化试剂	国药集团化学试剂有限公司
18	聚砜共混 (PS/PEK) 基膜	切割分子量 3 万	北京中环膜技术有限公司
19	聚乙二醇 (PEG2 万)	分析纯	北京益利精细化学品有限公司
20	二甲基亚砜	分析纯	北京化学试剂公司

2.1.2 实验设备

膜的制备实验过程中，使用的仪器设备名称及型号见下表 2-2.

表 2-2 实验设备
Table2-2 The experiment equipments

序号	设备名称	规格型号	生产厂家
1	电子精密天平	BS323S	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
2	磁力搅拌器	98-2	上海司乐仪器有限公司
3	磁力加热搅拌器	85-2	常州国华电器有限公司
4	超声波加湿器	YC-D208B	北京亚都室内环保科技有限公司
5	真空干燥箱	DZF-6050	上海一恒科技有限公司
6	杯式超滤器	SCM	上海亚东核级树脂有限公司
7	低噪音微型空压机	HF-6100D	北京豪福机电技术开发有限公司
8	蠕动泵	BT300-1J	保定兰格恒流泵有限公司
9	乳化均质机	RJT01	北京市和莫机电研究所
10	外径千分尺	0-25mm	北京第二量具厂
11	三通玻璃管	15×5cm	北京博龙拓展有限公司
12	电子秒表	SJ9-2	上海手表五厂
13	研究级万能显微镜	BX51	奥林巴斯
14	Drop Shape Analysis System	DSA100	华嘉香港有限公司
15	紫外-可见分光光度计	UV-2550	日本岛津公司
16	傅立叶红外光谱仪	VerEX70	BRUKER
17	总有机碳测定仪(TOC)	TOC-V CPH	日本岛津公司
18	电子扫描电镜	FEI Quanta 200	荷兰 FEI 公司
19	原子力显微镜	Pico Scan(TM) 2500	美国 MI 公司
20	旋转粘度计	6L 型	Haake
21	纯水机	RiOs16	Millipore

2.2 实验工艺及方法

2.2.1 聚偏氟乙烯疏水膜的制备方法

本研究采用水蒸汽诱导法成膜来制备聚偏氟乙烯疏水膜。基本步骤如下：

- (1) 首先按一定配比把 PVDF、TEOS、LiCl 和 DMAC 混合，室温下于锥形瓶中连续搅拌 6~7 个小时，至 PVDF 完全溶解，制成澄清的制膜液；
- (2) 然后将澄清的制膜液置于 50℃ 烘箱中静置 48h，使其充分熟化、脱泡；
- (3) 用刮刀将熟化脱泡后的制膜液在玻璃板上刮成一定厚度的液膜，立刻把玻璃板置于一定的蒸汽氛围中，并使液态膜在蒸汽氛围中停留一定的时间，得到初生态膜；
- (4) 把初生态膜转移至 25℃ 的酸性凝胶浴中（pH=1），使其固化成膜；
- (5) 待固态膜完全从玻璃板上剥离后，继续在凝胶浴中浸泡 30 min，然后转移到去离子水中浸泡 48h，待测。

制备流程图如图 2.1 所示：

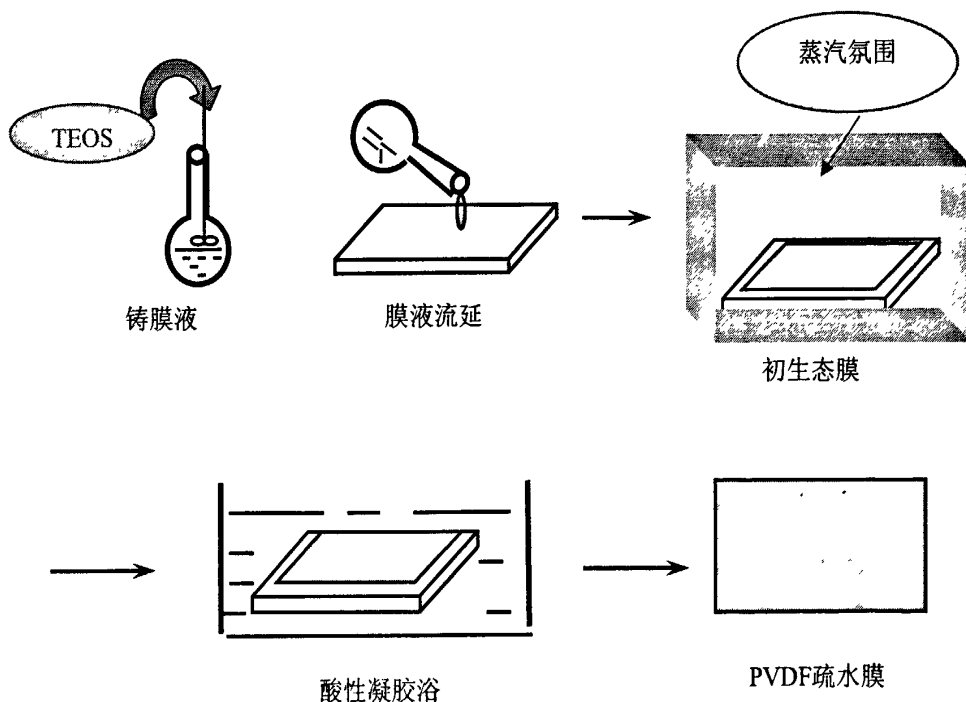


图 2.1 疏水膜的制备流程

Fig.2-1 The diagram of hydrophobic membrane preparation process

2.2.2 耐油污染中空纤维复合膜的制备

本研究采用界面聚合法制备耐油污染中空纤维复合膜。基本步骤如下：

- (1) 选择无缺陷的聚砜膜丝并制成 $15 \times 5 \text{cm}$ 的膜组件，对基膜组件进行预处理，洗净基膜表面附着的有机物，把组件浸泡于去离子水中待用；
- (2) 将定量的聚乙烯醇(PVA)溶于去离子水中，加热至 90° 搅拌溶解，配制成水相溶液；
- (3) 将定量的异氰酸酯(TDI)溶于环己烷中，搅拌均匀，配制成有机相溶液；
- (4) 首先采用死端过滤的方法，使膜组件过滤水相一定时间，然后吹去膜丝内壁多余的溶液，在一定的温度下使多余的水分挥发；
- (5) 把挥发后的膜组件，采用极慢流速浸泡的方法过滤有机相，使之反应一定时间后，除去膜内壁多余的溶液，在室温下阴干，即得薄层复合膜，然后转移至去离子水中浸泡待测。

制备流程图如图 2.2 所示：

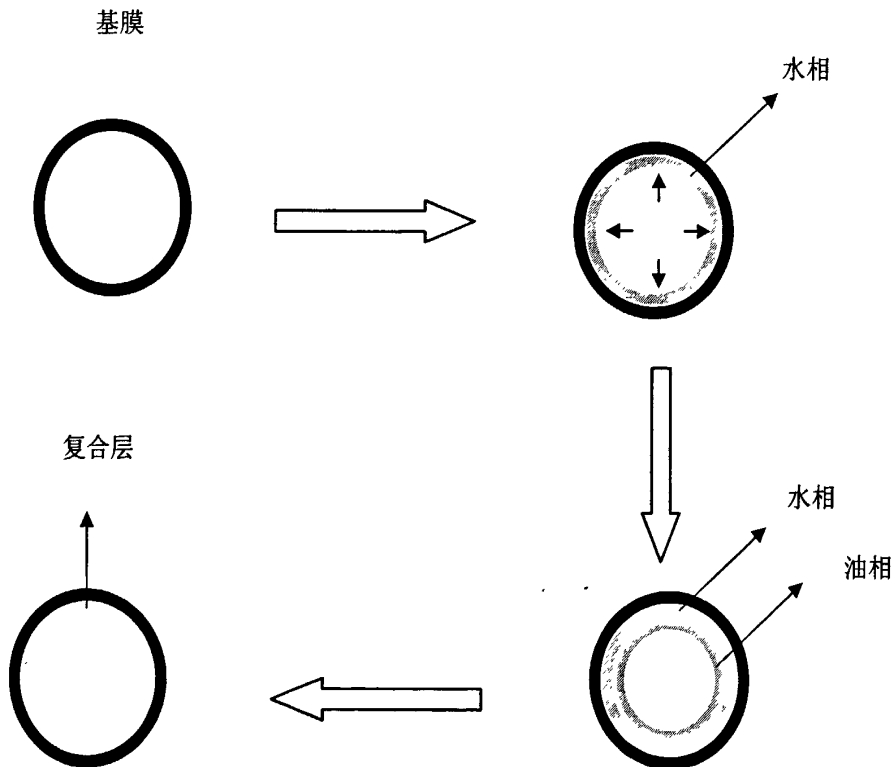


图 2.2 界面聚合法制备过程示意图

Fig.2-2 The process of interfacial reaction

2.3 膜性能评价与表征

2.3.1 纯水通量

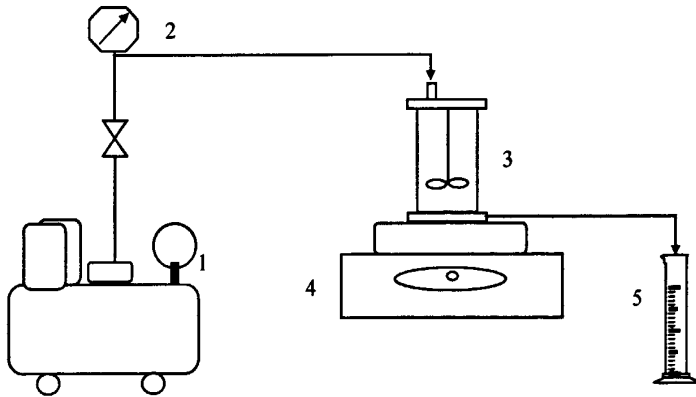
膜的纯水通量指在一定压力、一定温度下，单位面积 A 、单位时间 t 透过膜的纯水体积 V_w 。

$$J_w = \frac{V_w}{A \times t} \quad (2-1)$$

式中 J_w —纯水通量(L/(m²·h));
 V_w —透过纯水的体积(L);
 A —有效膜面积(m²), 0.0045m²;
 t —透过 V_w 的纯水所需要的时间(h)。

选择没有缺陷的膜或膜组件，浸泡并预处理后，装在自制的膜评价装置中，以纯水作为料液，在一定压力和室温条件下进行测定，平板膜的测试装置示意图见图 2-3，中空膜的测试装置见图 2-4。

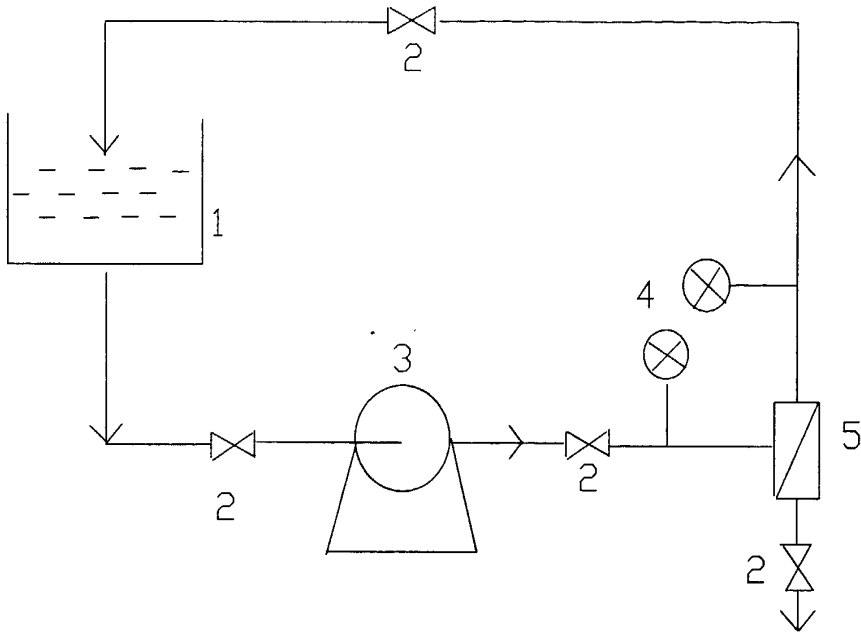
测定前，先使膜在测试条件下过滤纯水 0.5h，然后记录流出 10ml 纯水需要的时间，根据公式(2-1)，可计算出膜的纯水通量。



1.空气压缩机 2.压力表 3.杯式超滤器 4.磁力搅拌器 5.量筒

图2-3 平板膜超滤性能测试装置简图

Fig.2-3 The diagram of testing apparatus on flat membrane



1.评价池；2.阀门；3.蠕动泵；4.压力计；5.膜组件

图2-4 中空纤维膜评价系统

Fig.2-4 The diagram of testing apparatus on hollow fiber membrane

2.3.2 截留率

膜的截留率是表征膜性能的另一个重要指标，它表示膜对某种溶质的截留性能，其定义如下：

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

式中 R — 截留率；

C_f — 原料液中细胞色素 C(或卵清蛋白和胰岛素)的浓度；

C_p — 透过液中的细胞色素 C(或卵清蛋白和胰岛素)浓度；

通常把能截留 90%某种标准物质的分子量作为该膜的截留分子量。

实验采用胰岛素、卵清蛋白和细胞色素 C 对基膜和改性膜的截留率进行测定。首先是标准曲线的绘制。

绘制胰岛素溶液的标准曲线先要准确称取 0.25mg 胰岛素粉末，置于干净烧杯中，用 0.01mol/L 盐酸溶解，待溶解完全后转移至 25ml 容量瓶中，并用该盐酸溶液多次洗涤烧杯，将洗涤液并入容量瓶中，定容，震荡摇匀后便得 $C_0=500\text{mg/l}$ 的胰岛素溶液。分别取 0.5、2.5、5.0、4.0 和 6.0 溶液至 25、25、25、10、10ml 容量瓶中，用盐酸溶液滴定到刻度，震荡摇匀，得到浓度为 0.0、10.0、50.0、100.0、

200.0、300.0 和 500.0mg/l 的一系列标准溶液。以所用盐酸溶液做参比,用 UV-2550 紫外-可见分光光度计测量其在 276nm(胰岛素的定性波长)的吸光度,绘制出胰岛素浓度-吸光度标准工作曲线^[62],如图 2-5,相关系数为 0.99988。而且由胰岛素的标准曲线,当浓度变化在 100~300mg/L 时,浓度的变化与吸光度的变化呈线性关系较好,因此在本实验中选择胰岛素的浓度范围是 100~300mg/L 较佳。

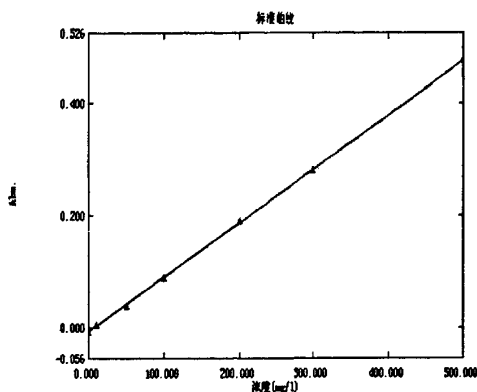


图2-5 胰岛素溶液的标准曲线图

Fig2-5 Standard curve of INS

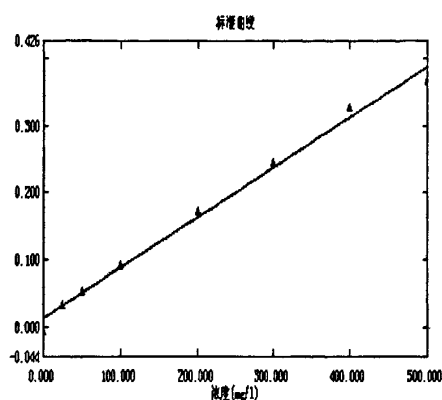


图2-6 卵清蛋白的标准曲线图

Fig2-6 Standard curve of egg albumin

把一瓶 25mg 的胰岛素倒入小烧杯中,用少量 0.01mol/L 盐酸溶解,然后用 0.01mol/L 盐酸反复冲洗胰岛素瓶子,把瓶子里残余的胰岛素冲洗下来,把冲洗液倒入小烧杯中,转移至 100mL 的容量瓶中,再用 0.01mol/L 盐酸冲洗烧杯后转移至容量瓶中定容,振荡摇匀看不到任何不溶物存在为止,放入冰箱中待用。

准备2只洁净、干燥的5ml小烧杯,分别标上“C_f”和“C_p”的记号。在膜评价系统中装入膜,倒入100mL左右的胰岛素溶液,另取5mL原溶液置于“C_f”号烧杯中。开动搅拌,搅拌速度>100r/min,施加0.15MPa的操作压力,待流出管路中气泡基本赶净后用25mL量筒先收集20mL滤出液,弃去,再用量筒收集5mL滤出液,倒入标有“C_p”号烧杯中,把留在膜评价系统中的浓缩液倒入原来的容量瓶中回收。然后用UV-2550紫外-可见分光光度计依次测量标有“C_f”和“C_p”标号烧杯中的溶液在276nm处的吸光度A_膜、A₀,根据标准曲线读取浓度值,把该浓度值代入公式(2-2)计算截留率。

卵清蛋白和细胞色素 C 的标准曲线制作过程都和胰岛素相同,不同的是用 0.03%NaOH 溶液配制标准溶液,其浓度为: 0mg/L、25mg/L、50mg/L、100mg/L、200mg/L、300 mg/L、400 mg/L 以及 500 mg/L。在卵清蛋白和细胞色素 C 的最大吸收波长 280nm 处测得各个标准溶液的吸光度,绘制标准曲线,得到曲线方程和相关系数分别如图 2-6 和图 2-7。由标准曲线知,当浓度变化在 100~400mg/L,此时浓度的变化与吸光度的变化呈较好的线性关系,因此在此论文中卵清蛋白和

细胞色素 C 的初始浓度都控制在以上区间, 以保证二者的线性关系。其截留率的测试过程和计算也都和胰岛素相同。

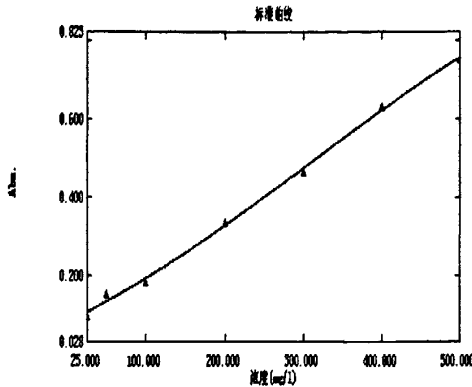


图2-7 细胞色素C的标准曲线图

Fig2-7 Standard curve of cytochrome C

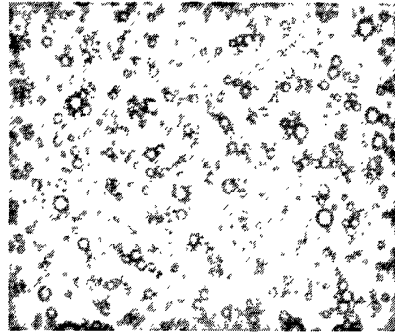


图2-8 油滴尺寸(100倍)

Fig2-8 Oil drop measurement(100×)

2.3.3 耐污染和清洗实验

在 0.15MPa 下用纯水测定水通量, 用细胞色素 C(或胰岛素)测定膜的截留率。上述膜长时间(12 小时)处理油溶液(或蛋白溶液), 并在过滤过程中观测含油废水(或蛋白溶液)的衰减变化趋势。所用装置同膜的评价装置, 其中滤出液返还到原料液容器中, 以保证处理的废水溶液浓度保持平衡。

污染后的膜经过漂洗后, 在相同的压力下, 用纯水以及蛋白液测定纯水透水率并观察其性能变化和膜通量恢复率。

$$\text{膜通量恢复率}(\%) = (J / J_0) \times 100\% \quad (2-3)$$

式中 J — 清洗前稳定通量;

J₀ — 清洗后初始通量。

2.3.4 接触角

本文采用 DSA100 型光学法液滴形状分析系统测量膜表面的接触角。首先把膜洗净阴干, 然后在 50℃ 烘箱内恒温干燥 8h 后备用。测定时截取平整无缺陷的部分, 分别测 5 个样取平均值, 来确定去离子水在膜上表面的接触角。

2.3.5 扫描电镜(SEM)

为研究膜的表面和断面的形态结构以及膜孔状况, 本实验利用 FEI Quanta 200-EDAX Genesis 2000 型扫描电镜, 对制备的 PVDF 平板和中空纤维膜进行观

察。测试前，首先把样品浸渍在液氮中脆断，选取较为平整的样品，固定在样品台上，喷涂镀金约 30min，干燥后即可用于 SEM 观测。

2.3.6 原子力显微镜(AFM)

AFM 实验采用 Pico Scan(TM) 2500 型原子力显微镜分别对 PVDF 平板膜和中空纤维膜进行表面性能测试，对膜的表面微结构进行更深入的分析。

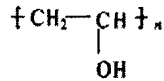
2.3.5 红外光谱

在红外光谱分析仪 BRUKER-VerEX70 上，采用全反射方法对膜组分进行分析。

第3章 中空纤维膜亲水表面的构建

3.1 引言

聚乙烯醇(PVA)是一种优良的膜材,1924年,德国化学家 W.C.Herrmann 博士首先发现^[63] PVA,其结构式如下:



它的结构是严格的线型,结构规整,因此化学性质稳定,材料的机械强度高;分子之间存在的氢键使其有足够的热稳定性;分子链上的羟基使其具有高度亲水性,与水具有相近的溶解度参数,成为水溶性聚合物;PVA的耐有机溶剂性能好,并且不受动物油、植物油和石油烃的作用;PVA成膜性很好,能形成非常强韧的、耐撕裂的膜,膜的耐磨性也好^[64]。所以PVA在耐污染膜材料中得到越来越广泛的应用。

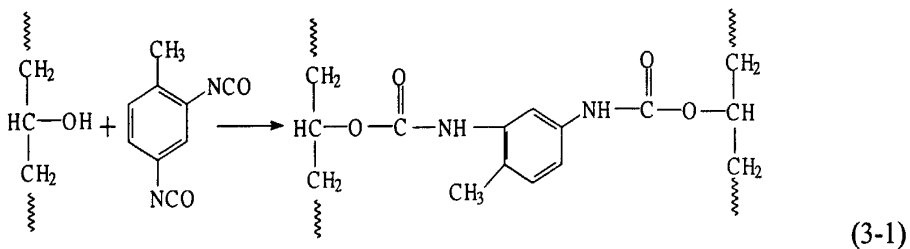
由于聚乙烯醇高度的亲水性、良好的耐污染性和成膜性,是制备复合膜超薄皮层很好的膜材料,但具有在水溶液中易溶胀甚至溶解的缺点,所以用PVA制备复合膜时,必须对其进行改性处理,以保证其在水溶液中不溶胀。本研究在平板复合膜的研究基础上,探索了界面聚合法对聚砜中空纤维膜进行改性的条件,并进行了耐污染性能测试。

3.2 界面聚合反应——可行性研究

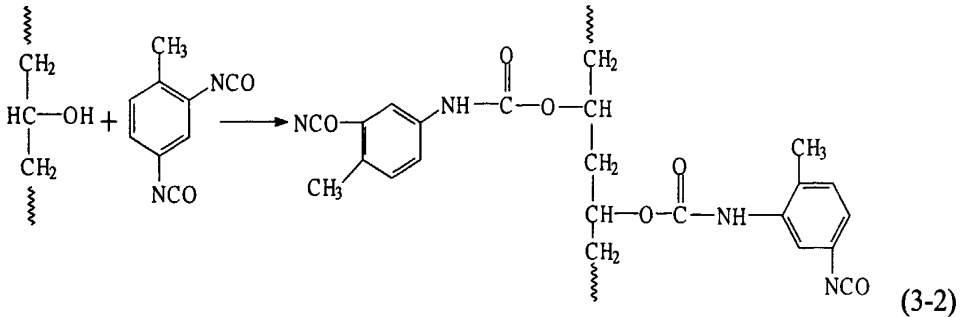
本研究采用界面聚合法,以TDI为交联剂,水相以死端过滤、油相流动浸泡的方式,与PVA交联形成聚氨酯复合层,其反应方程式如下:

(1) 主反应

TDI与PVA反应生成聚氨酯,当PVA过量时,TDI与PVA反应式如下:



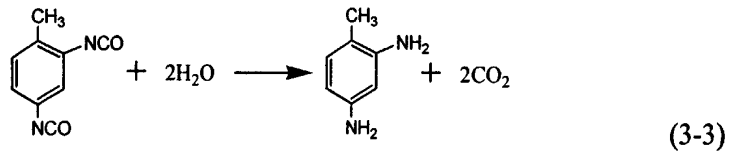
当 TDI 过量时, TDI 与 PVA 反应式如下:



异脲酸酯基与羟基的反应是合成聚氨酯最基本的化学反应, 反应生成以氨基甲酸酯基(-NH-COO-)为特征结构的聚氨酯^[65]。

(2)副反应

由于异氰酸酯的高活性, 反应所必需的极性溶剂又总是含有水等活性氢化合物杂质, 因此在制备复合膜的过程中存在少量的副反应^[66], 如: 2,4-甲苯二异氰酸酯中位阻小的 4 位-NCO 优先与水反应, 生成 2-异氰酸酯基-4-氨基甲苯, 由于对位推电子基甲基的存在, 可使得生成的 4 位氨基的碱性增强, 迅速地地与另一个 TDI 分子反应, 生成不溶于水的白色粉末二取代脲^[67], 总反应式如下:



由于界面聚合反应是利用两种反应活性很高的单体在两个互不相容界面处发生聚合反应, 从而在多孔支撑体上形成一薄层; 但是影响界面聚合反应的因素有很多, 因此我们采用简单的方法对其进行模拟, 对实验的可行性进行探索。具体实验步骤如下:

首先分别配制好浓度为 0.5%(wt)的 PVA 水溶液(水相)和 0.5%(vol)的 TDI 环己烷溶液(油相); 然后把水相溶液倒入密封小瓶内, 再沿壁缓慢倒入油相溶液, 通过提拉法判断不同时间内密封瓶内两相界面处是否有聚合物薄膜生成(如图 3-1)。通过观察发现, 当两相静置时, 可能由于生成的反应物较少, 短时间内肉眼观察不到。当静置 30s 时, 用铁丝从瓶底向上提拉, 基本无薄膜生成; 当静置 1min 时, 有少量薄膜生成; 静置 5min 时, 发现有大量薄膜生成, 而且静止时间越长, 生成的聚合物薄膜越多。还发现, 当用力摇晃小瓶时, 由于两相充分接触, 两相界面处立刻有大量薄膜出现。该反应物是 PVA 分子结构中-OH 与 TDI 结构中的-NCO 进行缩聚反应, 形成-NH-COO-键, 使大分子链之间彼此交联, 生成不溶于水的聚合物薄膜, 本文称之为 PVA-亚胺酯纯物质。

本文还尝试了用二甲基亚砜作为 PVA 的溶剂, 以及同时作为 PVA 和 TDI 的溶剂, 采取同样的方法模拟制备聚合物。当用二甲基亚砜同时作为 PVA 和 TDI 的溶剂时, 由于二甲基亚砜对反应物有溶胀性能, 因此肉眼无法观察到反应物生

成。而且二甲基亚砜对基膜有极强的溶解性，所以在本实验中，选择水作为 PVA 的溶剂、环己烷作为 TDI 的溶剂。

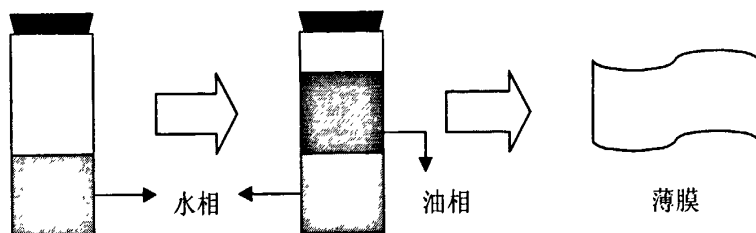


图 3-1 模拟实验示意图

Fig 3-1 The graph of simulation experiment

图 3-2 中线 a 和 b 分别代表 PVA-亚胺酯纯物质和聚乙烯醇的红外光谱图。红外光谱测试结果表明：在聚乙烯醇的红外光谱图中，分子间缔合的 O-H 峰出现在 3265cm^{-1} 处是一个宽而强的峰，是 PVA 的特征吸收峰， 1100cm^{-1} 是 PVA 的 C-O 伸缩振动，也是 PVA 的一个较强的吸收峰。在 PVA-亚胺酯纯物质的红外图中，-NH-COO-中的 N-H 的伸缩振动吸收峰在 3347cm^{-1} 处和 PVA 分子链上未参与反应的 O-H 峰叠加，N-H 的变形振动吸收峰出现在 1538cm^{-1} 处；C=O 伸缩振动和基膜 PEK 中 C=O 伸缩振动峰叠加，出现在 1652cm^{-1} 处；其中 C-O-C 的不对称伸缩振动是一个较强的吸收峰，出现在 1223cm^{-1} 处，它的对称伸缩振动是一个较弱的吸收峰出现在 1123cm^{-1} 处；谱图中还显示在 2274cm^{-1} 处是异氰酸酯中未参与反应的-NCO 的吸收峰。

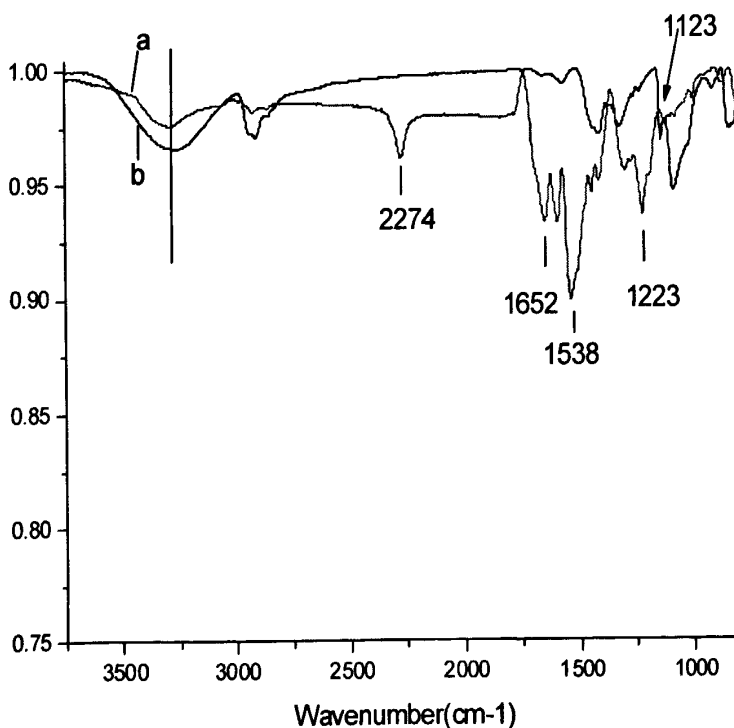


图 3-2 PVA 改性前后的红外图

Fig 3-2 FT-IR spectra of pure PVA and modified PVA

通过对比红外图谱可知, 由于 PVA 中部分 O-H 参与反应导致峰型变小, 反应物 PVA-亚胺酯在谱图上主要表现为-NH-COO-的特征峰。以上结果充分说明, PVA 和 TDI 在室温下能够反应生成目标产物, 达到改性的目的。

3.3 基膜性能测试和预处理

3.3.1 基膜的预处理

制备复合超滤膜, 要求所用的基膜具有较高的孔隙率和适当大小的孔径, 基膜的性能对涂敷法制备复合超滤膜影响很大。若基膜孔径太大, 则在此基础上通过涂敷法难以形成无缺陷的选择层, 从而严重影响膜的选择性; 若基膜孔径太小, 尽管有利于表层的形成, 但膜的通量会显著下降, 所以选择适当的基膜是制备复合膜的关键之一^[68]。

本实验所选用的成品基膜是切割分子量为 3 万的聚砜中空纤维共混膜 (PS/PEK), 作为超薄功能层的支撑层, 基膜对 PVA (1750±50) 有一定的截留性能。由于成品基膜上附有甘油等有机物质, 这些有机物会影响基膜原有的特性, 影响界面聚合反应, 因此复合前要经过前处理。

在前期的研究基础上, 基膜经过酒精逐级处理 2 个小时后膜性能最好, 因此本实验中也沿用此法, 但是酒精逐级处理方式繁琐, 而且浪费酒精, 因此改变酒精处理的方式, 即分别采用酒精逐级处理、50%酒精浸泡和 30%酒精浸泡各浸泡 2h, 简化处理过程, 基膜处理后性能如表 3-1。

表 3-1 基膜的预处理

Table 3-1 The pretreatment of supported membrane

基膜处理方法	酒精逐级处理	50%酒精浸泡 2h	30%酒精浸泡 2h
纯水通量(L/(m ² ·h))	310-360	310-360	300-360
卵清蛋白截留率(%)	99.0%	98.8%	99.0%

由以上结果可知, 这三种不同的处理方法得到的基膜通量和截留率差别不大。但是当基膜用 50%酒精浸泡 2h 时, 发现膜丝有稍微的溶胀现象, 而用 30%酒精浸泡时没有此现象, 因此在以后的实验中选择 30%酒精浸泡 2h 来处理基膜。

3.3.2 基膜的性能

本实验中主要采用 30%酒精浸泡 2h 来处理基膜, 其性能如表 3-2。由表可知, 基膜用 30%酒精浸泡 2h 后性能比较稳定, 通量在 300-360 L/(m²·h)之间, 对卵清蛋白的截留率较大, 对细胞色素和胰岛素的截留率较小。

表 3-2 基膜的性能

Table 3-2 The performance of support membrane

管号	基膜纯水通量 (L/(m ² ·h))	基膜对不同标准物质的截留率(%)		
		卵清蛋白(43000)	细胞色素(12000)	胰岛素(5800)
1	300.0	99.0	58.6	60.1
2	360.0	98.8	56.31	58.5

3.4 复合膜制备的影响因素研究

在前期平板复合膜的研究基础上,结合中空纤维膜的特点,本实验中主要考察 PVA 浓度、TDI 浓度、死端过滤时间和反应时间四个条件对中空纤维复合膜性能的影响,数据采集是在每个条件下平行做 2 个组件进行的。

3.4.1 死端过滤时间对复合膜性能的影响

本研究采用死端过滤水相的方法,利用外界压力使 PVA 均匀粘附在基膜表面,该法和平板膜利用表面活性剂吸附 PVA 的方法相比,减少了表面活性剂的使用,解决了亲水性聚合物很难在疏水性基膜表面形成均匀薄层的问题。

死端过滤使水相溶液在一定压力下透过膜丝,一部分 PVA 穿过膜孔流出,大部分被截留而沉积在基膜内表面或渗入到膜孔中,同时在膜丝内表面形成一层连续的、均匀的 PVA 水凝胶层。一般来说死端过滤时间越长,基膜内表面截留的 PVA 量越多,该水凝胶层越厚。当死端过滤时间较短时,无法在膜丝内表面形成连续均匀的薄层;而时间较长时,膜内表面截留的 PVA 较多,和定量的 TDI 反应时过量,而且多余的 PVA 容易充塞膜孔,降低通量。因此应选择适当的死端过滤时间,使得复合膜具有较大的纯水通量和截留率。

室温下,0.25%(wt)的 PVA 在 0.15Mpa 压力下死端过滤一定时间,在 45℃烘箱中挥发 20min,然后和 0.5%(vol)TDI 反应 1min,制备的复合膜在室温下阴干。实验考察了不同的死端过滤时间对膜性能的影响,结果如表 3-3。

研究发现,在 5~30min 的过滤时间内复合膜的纯水通量下降幅度很大,对细胞色素 C 的截留率基本都达到 100%。在本实验中,选择 30min 作为最佳的死端过滤时间,当时间再增加时膜丝内壁截留的 PVA 较多。

表 3-3 不同的死端过滤时间

Table 3-3 The effects of time of the dead end filtration on membrane performance

管号	基膜纯水通量 (L/(m ² ·h))	死端过滤时间 (min)	复合膜纯水通量 (L/(m ² ·h))	复合膜对细胞色素 C 截留率(%)
1	349.13	30	183.82	97.27%
2	355.41	20	142.61	100%
3	366.95	10	170.10	100%
4	321.22	5	143.16	100%

3.4.2 PVA 浓度对复合膜性能的影响

PVA 浓度的大小会影响聚合反应的交联度,从而影响复合膜的性能。若 PVA 过多不但交联过度而影响纯水通量,而且多余的未参与反应的 PVA 可能会残留在膜表面或堵塞膜孔,而影响复合膜的性能。在室温下, PVA 死端过滤 30min,在 45℃烘箱中挥发 20min,然后和 0.5%(vol)的 TDI 反应 1min,制备的复合膜在室温下阴干。实验考察了不同浓度的 PVA 对膜性能的影响,结果如表 3-4。

表 3-4 PVA 浓度对膜性能的影响

Table 3-4 The effects of PVA concentration on membrane performance

管号	基膜纯水通量 (L/(m ² ·h))	PVA 浓度(%)	复合膜纯水通量 (L/(m ² ·h))	复合膜对细胞色素 C 截留率(%)
1	351.18	0.5	139.93	100%
2	354.54	0.25	180.61	100%
3	351.76	0.15	154.91	100%
4	381.71	0.1	148.65	100%

实验结果表明,当 PVA 浓度在 0.25%(wt)时,测得的纯水通量最大,对细胞色素 C 的截留率达到 100%。分析认为, PVA 浓度较高时,在基膜内表面形成的 PVA 水凝胶层太厚,而且容易堵塞膜孔,影响纯水通量;当 PVA 浓度较低时,在基膜内表面形成的凝胶层较薄,而且 PVA 的反应较完全,减少了残留的-OH 基团的数量,那么生成的复合膜亲水性较小。根据以上数据,认为当 PVA 浓度在 0.25%(wt)时,膜的性能较好,在保证对细胞色素 C 100%的截留率时,通量较大。

3.4.3 TDI 浓度对复合膜性能的影响

TDI 浓度影响着交联度和膜面的光滑度等, 进而影响膜的各种性能。浓度过高会增大交联度而减小纯水通量, 而且过多的 TDI 还会与水反应生成副产物而影响膜的性能; 浓度过低可能导致复合层不均匀、不完整, 影响膜的截留率。在室温下, 0.25%(wt)的 PVA 水溶液死端过滤 30min, 在 45℃烘箱中挥发 20min, 然后和一定浓度的 TDI 反应 1min, 制备的复合膜在室温下阴干。实验考查了不同浓度的 TDI 对膜性能的影响, 结果如表 3-5。

表 3-5 TDI 浓度对膜性能的影响

Table 3-5 The effects of TDI concentration on membrane performance

管号	基膜纯水通量 (L/(m ² ·h))	TDI 浓度(%)	复合膜纯水通量 (L/(m ² ·h))	复合膜对胰岛素 截留率(%)
1	352.52	0.8	93.54	86.02
2	303.41	0.5	173.30	84.48
3	335.68	0.25	143.20	72.14
4	323.96	0.1	187.82	79.94

实验结果表明, 当 TDI 浓度越大时, 复合膜通量越小。对比分析发现, 当 TDI 浓度为 0.5%时, 复合膜的性能较佳。

3.4.4 反应时间对复合膜性能的影响

一般来说, 复合层的厚度应由反应时间来控制, 反应时间在几秒到几十秒之间。由模拟实验可知, 当动态情况下, PVA 和 TDI 反应比较迅速, 因此本实验考察了反应时间为 10-90s 之间时对复合膜性能的影响。

表 3-6 反应时间对膜性能的影响

Table 3-6 The effects of reaction time on membrane performance

管号	基膜通量 (L/(m ² ·h))	反应时间(s)	复合膜通量 (L/(m ² ·h))	复合膜对胰岛素 截留率(%)
1	307.86	90	128.29	79.06
2	309.69	60	151.45	77.20
3	298.10	30	169.06	71.34
4	325.05	10	174.22	62.87

实验结果表明, 复合膜的纯水通量随着界面聚合反应时间的延长而降低, 截留率增加。分析认为, 由于-NCO 和-OH 较高的反应活性, 二者一经接触, 立刻有聚合物薄膜生成, 而且反应时间越长, 复合层网络结构不断完善, 交联更为致

密，导致通量降低、截留率升高。对比分析发现，当反应时间为 60s 时，复合膜具有适宜的纯水通量和截留率。

3.5 复合膜的性能测试

3.5.1 润湿性能

本文通过界面聚合反应对 PVA 进行交联改性后，在疏水性聚砜基膜表面引入亲水性基团-OH 和氨基甲酸酯基(-NH-COO-)，改变了膜表面的化学组成，膜的接触角由原来的 75° 下降为 52° ，膜的亲水性得到改善；由基膜和复合膜接触角的侧面轮廓图(图 3-3)发现，复合后水滴的铺展性更好(如图 b)。

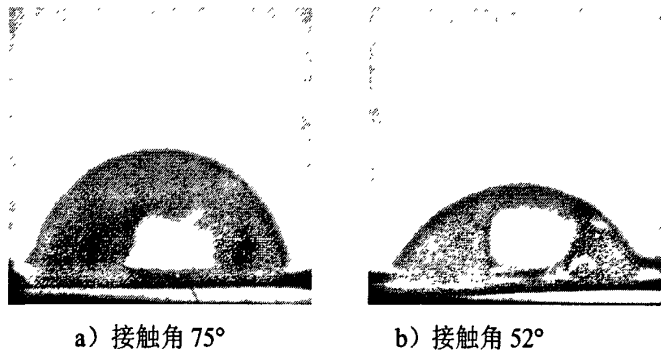


图 3-3 基膜和复合膜的接触角侧面轮廓图

Fig.3-3 The profile of a water droplet on the surfaces of supported membrane and composite membrane

3.5.2 反向过滤和耐热实验

在环境温度 15°C 下，将基膜和复合膜进行反向过滤和耐热实验。反向过滤压力为 0.15Mpa ，过滤时间是 30min ；耐热是在 90°C 热水中煮四个小时，结果如表 3-7 所示。

由实验结果可知，复合膜经过反向过滤后纯水通量和截留率无明显变化，说明复合层比较牢固；基膜经过热处理后，通量增大、截留率变小，而且复合膜也发生类似的变化。分析认为，可能是基膜中部分添加剂没有漂洗干净，加热时溶于热水，导致热处理后膜的性能发生变化，该原因也使复合膜的耐热性受到影响。

表 3-7 反向过滤与耐热实验

Table 3-7 Reverse filter and anti-heating

膜的种类		基膜	复合超滤膜
	纯水通量(L/(m ² ·h))	342.02	154.24
反向过滤 实验	反向过滤纯水通量(L/(m ² ·h))	336.0	153.10
	反向过滤细胞色素 C 截留率(%)	57.20	100
耐热性实 验	90℃热水处理后纯水通量(L/(m ² ·h))	412.94	185.18
	热水处理后细胞色素 C 截留率(%)	46.45	84.45

3.5.3 耐酸碱性能

室温下将基膜和复合膜分别放在浓度为 0.3% 的酸和碱中浸泡 10 天, 然后再测定其性能, 结果如表 3-8 所示。由结果可以发现, 基膜的耐酸碱性能不好, 酸浸泡后基膜通量下降, 截留率升高; 碱浸泡后基膜通量变大, 截留率变化不大。同样复合膜在经过酸碱浸泡后, 性能都有不同程度的变化, 因此认为基膜和复合膜的耐酸碱性都不好。

表 3-8 耐酸碱性能

Table 3-8 Anti-acid and alkalescence

	浸泡 0.3% HCl 水溶液 10d		浸泡 0.3% NaOH 水溶液 10d	
	基膜	复合膜	基膜	复合膜
纯水通量(L/(m ² ·h))	303.13	157.1	301.11	138.84
胰岛素截留率(%)	60.0	73.50	60.0	76.03
浸泡后纯水通量(L/(m ² ·h))	192.67	138.67	399.33	156.57
浸泡后 INS 截留率(%)	73.09	62.94	61.54	60.44

推测复合膜的不耐酸碱性能可能是基膜的不耐酸碱造成的, 本文进一步考察了超薄复合层即 PVA-亚胺酯的耐酸碱性能。用模拟实验制备的 PVA-亚胺酯纯物质, 来代替复合层进行性能测试。把经过干燥后的 PVA-亚胺酯直接放入酸和碱的密封容器中浸泡 24h, 观察其变化。通过观察, 发现 PVA-亚胺酯在 pH=1 的 HCl 溶液中短时间内就出现溶胀现象, 当 HCl 的 pH=2 时也有溶胀现象, 但 pH=5 时无明显溶胀现象, 因此认为 PVA-亚胺酯耐酸性不好, 只能耐弱酸。而且观察到, PVA-亚胺酯在 pH=13 的 NaOH 溶液中长时间浸泡无溶胀现象, 因此认为 PVA-亚胺酯复合层耐强碱性。由于基膜不耐酸碱, 影响到复合膜的耐酸碱性能, 因此在以后的研究中, 要选择耐酸碱性能较好的基膜, 另外在应用中也要考虑复合膜的运行环境。

表 3-9 不同 PH 值的酸碱对 PVA-亚胺酯的溶胀性能

Table 3-9 Swelling property of PVA-imide ester in different solution

pH 值	1	2	5	13
溶胀性	溶胀较严重	溶胀	无溶胀现象	无溶胀现象

3.5.4 耐污染性能测试及清洗实验

本研究制备的复合膜主要用于含油废水的分离,希望制备的复合膜具有较好的耐污染性能,较高的纯水通量和截留率,以及较好的通量恢复率。实验将基膜和复合超滤膜,进行蛋白和含油废水(浓度 500mg/L)的性能测试与耐污染测试。

表 3-10 含油废水性能实验

Table 3-10 The performance experiment of oil-water waste

膜的种类	基膜	复合超滤膜
纯水通量(L/(m ² ·h))	418.0	146.98
含油废水通量(L/(m ² ·h))	55.32	65.75
除油率(%)	80.0	95.85

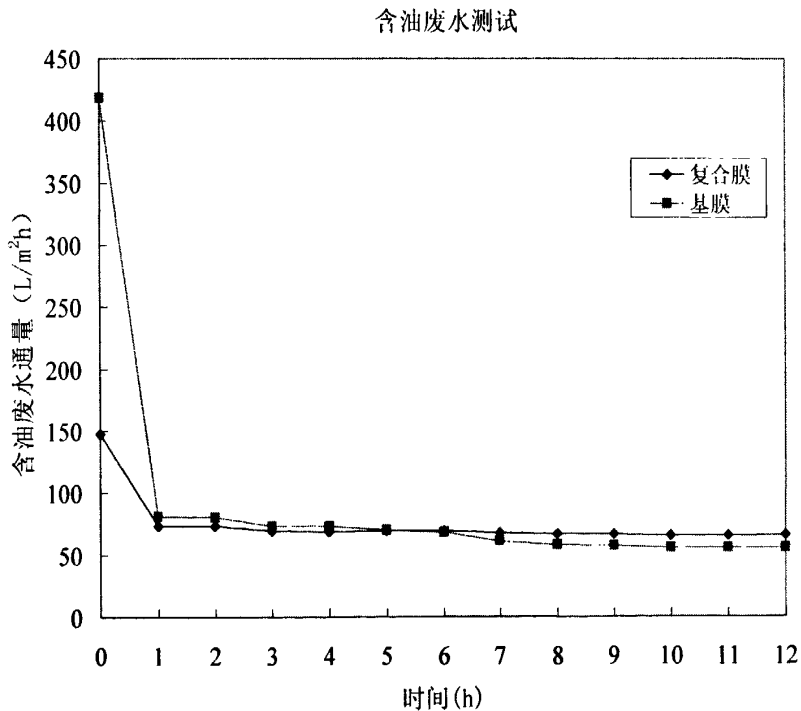


图 3-4 耐污染实验

Fig 3-4 Anti-fouling experiment

图 3-4 比较了基膜和复合膜在连续过滤含油废水 12h 时通量的变化情况。基膜在运行 1h 后,通量急剧下降,由初始通量 418L/(m²·h)下降到 80L/m²·h,运行

12h后下降到 $55\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右;而复合膜通量相对比较稳定,在前1小时通量有下降趋势,之后就基本稳定在 $65\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右;而且复合膜的截油率达到95.85%,大于基膜的截油率。由表3-10和图3-4,明显看出复合膜的优势大于基膜,复合膜具有较好的含油废水通量和截油率。

在室温、操作压力 0.15MPa 的条件下,首先用纯水预压基膜或复合膜一定的时间,然后过滤 $150\text{mg}/\text{L}$ 的胰岛素溶液 20min ,分别用纯水、 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的 NaOH 溶液、 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的 HCl 溶液、 0.1% 表面活性剂和饱和的洗衣粉溶液动态循环清洗 30min 。基膜和复合膜用四种清洗剂清洗后的纯水通量恢复率数据见表3-11。纯水通量恢复率按式(2-4)计算。

表3-11 不同的清洗剂对膜改性前后的影响

Table 3-11 Effect of different cleaning agent

膜品种	膜污染前纯水 通量 ($\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$)	清洗剂种类	清洗后纯水通量 ($\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$)	纯水通量恢复 率 (%)
基膜	377.80	水	184.58	48.9
复合膜	167.33		108.12	64.6
基膜	329.77	HCl	176.34	53.5
复合膜	187.82		102.92	54.8
基膜	377.80	NaOH	214.75	56.8
复合膜	173.30		168.18	97.1
基膜	331.25	洗衣粉	465.22	--
复合膜	172.64		166.15	96.3
基膜	299.16	SDS	254.30	85.0
复合膜	169.47		118.49	69.9

由表3-11可知,水、 HCl 和 NaOH 溶液对蛋白污染后的复合膜的清洗效果要比基膜好,其中 NaOH 对复合膜的清洗恢复率达到97.1%,恢复率远远高于基膜。但是洗衣粉和表面活性剂的清洗效果不好,洗衣粉清洗后复合膜的通量比基膜原始通量高,因此在以后的清洗实验中,选择 NaOH 做清洗剂。

在同样的条件下,首先用基膜和复合膜过滤 $500\text{mg}/\text{L}$ 的含油废水溶液12h。结合上述清洗实验结果,选择 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的碱做清洗剂,对长时间处理含油废水的基膜和复合膜进行动态循环清洗 30min 。清洗效果如下表,通量恢复率按式(2-4)计算。

表 3-12 清洗剂对含油废水的清洗效果

Table 3-12 Effect of cleaning agent to oil-water

管号	污染前膜纯水 通量 ($L/(m^2 \cdot h)$)	清洗剂	清洗后纯水通量 ($L/(m^2 \cdot h)$)	通量恢复率 (%)
基膜	362.68	水	144.80	39.9
复合膜	146.98		104.13	70.9
基膜	362.68	NaoH	153.63	42.4
复合膜	146.98		120.82	82.2

由于基膜不耐强酸碱，因此选择低浓度的碱进行清洗，同时进行验证发现，基膜在 0.1mol/L 的碱中浸泡 30min，对基膜的性能几乎没有影响。

由表 3-12 结果可知，水和碱对油污染后基膜的清洗效果不好，通量恢复率在 40%左右；而对复合膜的清洗效果都得到改善，其中碱清洗后通量恢复率达到 82.2%。

3.6 膜结构与形貌分析

3.6.1 扫描电镜(SEM)图

图 3-5 中 a、b 是基膜和复合膜经液氮脆断、干燥和喷金后膜的整体断面及局部放大的扫描电镜(SEM)照片，放大倍数分别为 100 和 10000。

从膜改性前后的不同性能来看，膜的结构也一定会有不同，因为结构形态决定了膜的性能。复合膜的分层性能主要由超薄致密层决定，而基膜主要起支撑作用。基膜的形态结构对复合工艺及复合膜的性能有着直接和重要的影响。

从膜的电镜照片来看，当膜结构放大 100 倍时，比较图 a-1 和 b-1，二者结构比较规整，内表层是海绵状结构，下面是指状大孔结构；但内表层看不出明显差别。当把内皮层局部结构放大到 10000 倍时，如图 a-2 和 b-2，发现在内表层 2 μ m 的深度内后者的膜结构比较致密。分析认为：一、可能是复合层的厚度较薄，无法观察到复合层与基膜的分界线；二、死端过滤的形式使得部分 PVA 的一端进入膜孔内部，另一端残留在基膜内表面，超薄皮层和基膜融为一体，二者之间无明显界限。因此更进一步说明了死端过滤的优点，超薄皮层不是粘附在基膜表层，而是深入到膜孔内部，只是内表层表面的 PVA 羟基和 TDI 的睛基发生交联形成超薄皮层，而进入膜孔内的另一端的 PVA 未参与反应而保留在膜孔内，使得复合层和基膜结合更加牢固，长时间工作不易脱落。

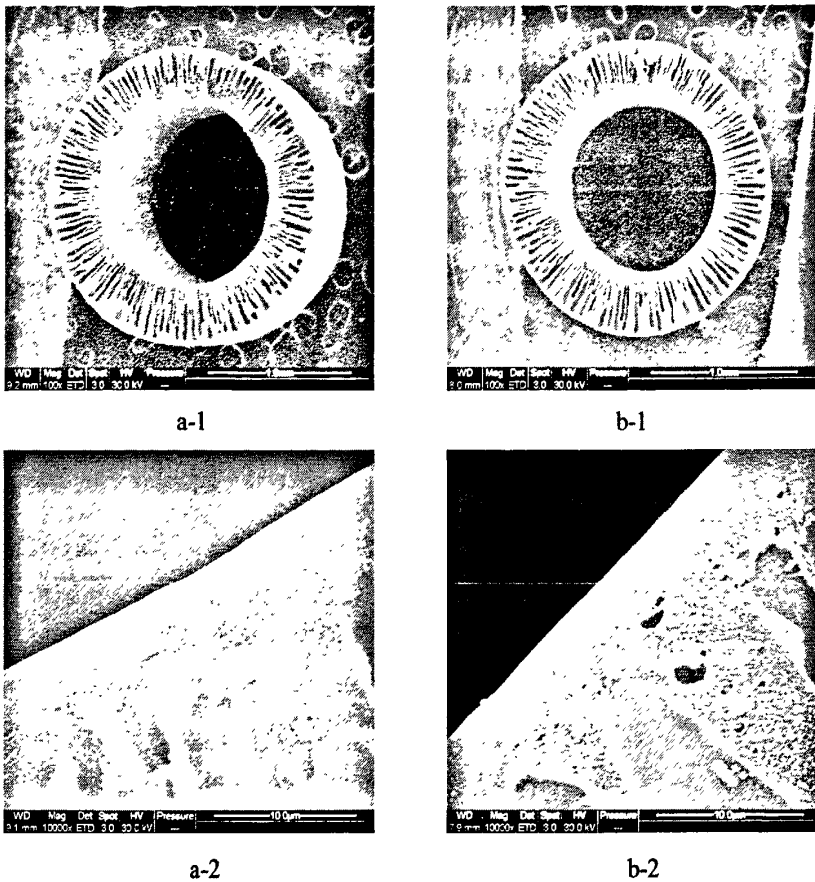


图 3-5 膜的 SEM 照片 (a 和 b 分别是基膜和复合膜的断面及内皮层局部放大)
 Fig.3-5 SEM pictures of membranes (a and b denote the cross section and inner surfaces of supported membrane and composite membrane)

3.6.2 原子力显微镜

图 3-6 中的 a)和 b)分别是基膜和复合膜的 AFM 照片,反映了基膜改性前后膜表面粗糙度的变化。由图 a)可知,基膜表面比较光滑,粗糙度较小,均方根粗糙度(RMS)是 196.67Å;当基膜经过改性以后,基膜表面覆盖一层超薄皮层,改善了基膜的粗糙度(如图 b)), RMS 是 188.12 Å,但粗糙度变化不大,因此认为膜表面粗糙度对膜润湿性能的影响不大。

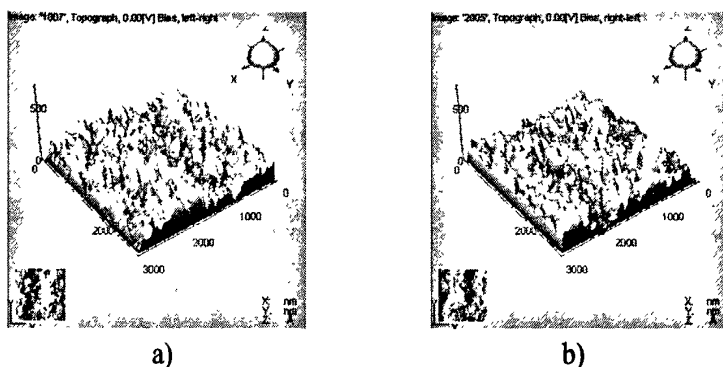


图 3-6 基膜和复合膜的 AFM 图

Fig.3-6 The AFM pictures of the support membrane and modified composite membrane

3.6.3 红外表征

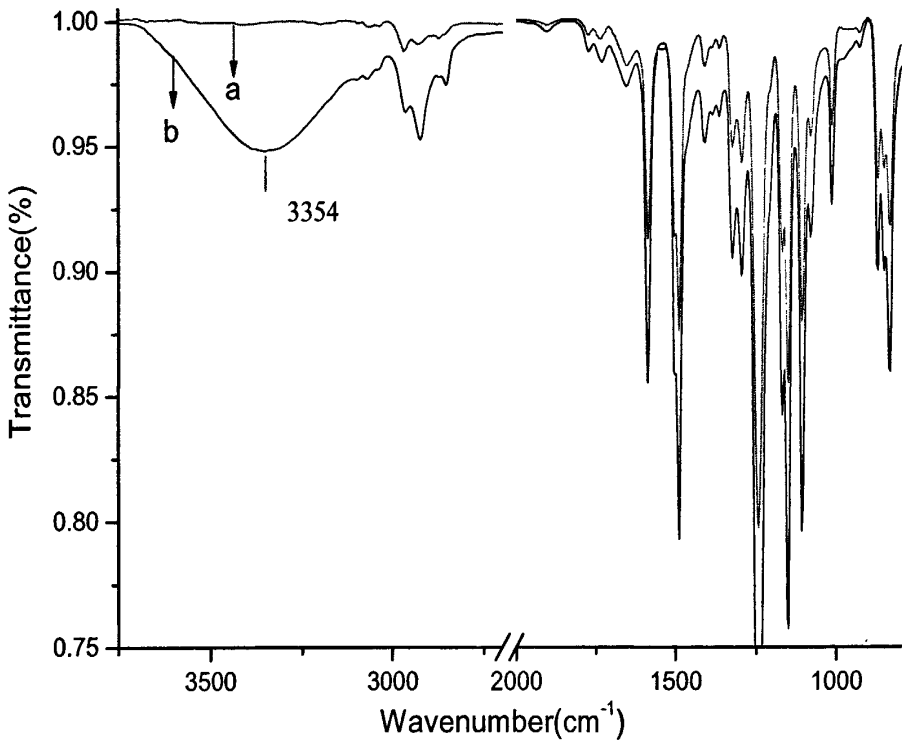
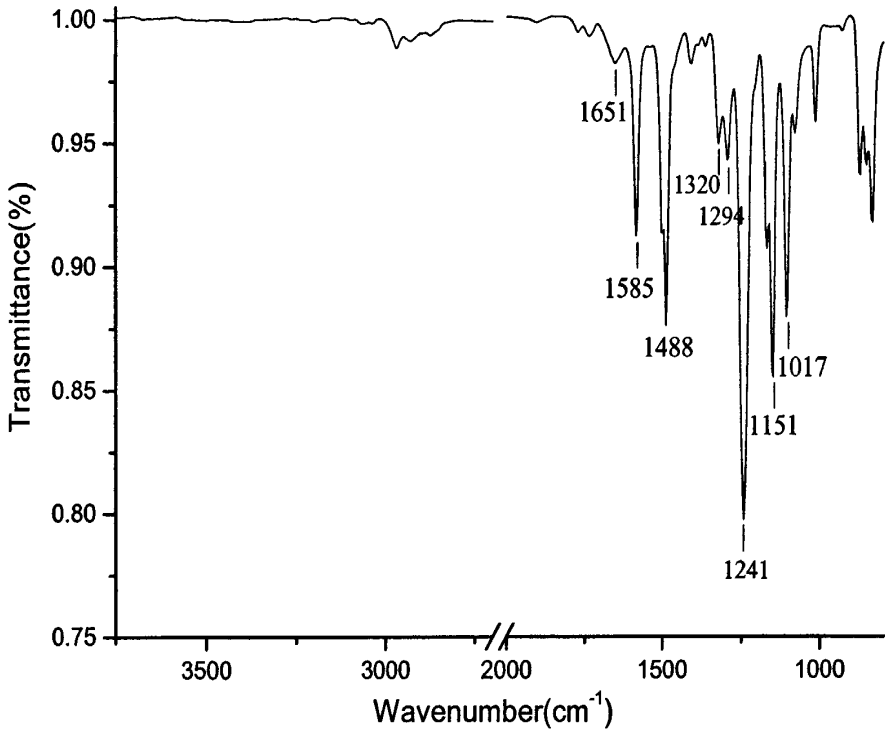
为了进一步证明 PVA-亚胺酯复合超滤膜复合层的形成, 实验将膜分别进行红外分析测试, 结果如图 3-7(a~d), 依次代表: 聚砜基膜、基膜吸附 PVA 前后的叠加图、基膜改性前后的叠加图、复合膜经过热水处理前后的叠加图。谱图分析如下:

1. 从样品红外吸收光谱图 a)可知基膜聚砜(PS/PEK 共混)的特征峰归属如下: 1585 、 1488 cm^{-1} 为苯环的特征吸收峰, 1320 、 1294 cm^{-1} 为砜基(SO_2) 的非对称伸缩振动吸收峰, 是一对分裂峰; 1151 cm^{-1} 为相应的 SO_2 对称伸缩振动吸收, 是一个强峰; 1241 、 1017 cm^{-1} 处有吸收, 则为芳香醚的 CO 非对称伸缩振动吸收; 1651 cm^{-1} 处是 PEK 中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动。

2. 图 b)中 a 线和 b 线是吸附 PVA 前后的基膜。对比发现, 当基膜上涂覆一层 PVA 后, 红外吸收上主要反映在 3354 cm^{-1} , 是一个强而宽的羟基吸收峰。

3. 图 c)中 a 线和 b 线分别是基膜改性前后的叠加图。对比发现, 基膜改性后, PVA 和 TDI 交联生成一层超薄皮层, 红外谱图主要表现为氨基甲酸酯基($-\text{NH}-\text{COO}-$)的特征峰: N-H 伸缩振动吸收峰在 3347 cm^{-1} 处和 PVA 链上未参与反应的 O-H 峰叠加, 该峰和图 b 中的羟基峰相比, 强度有所减弱、峰形变小, 其原因是 PVA 的部分羟基参与反应所致; N-H 的变形振动吸收峰出现在 1536 cm^{-1} 处; $-\text{NH}-\text{COO}-$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和基膜 PEK 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰叠加, 出现在 1657 cm^{-1} 处; 其中 C-O-C 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动和基膜中的峰重合。

4. 图 d)中 a 线和 b 线分别是复合膜经过 90°C 的热水处理前后的红外图。发现复合膜经过长时间的高温浸泡后, 复合层仍然存在, 氨基甲酸酯基的特征峰不变, 但是 3347 cm^{-1} 处的峰形变小, 推测可能是中空纤维膜孔中或者复合层中存在未反应的 PVA, 经过热水处理时, 溶解于热水中导致峰形变小。该叠加图进一步说明了复合层耐高温, 而且不易脱落, 即 PVA 的耐水性得到改善。



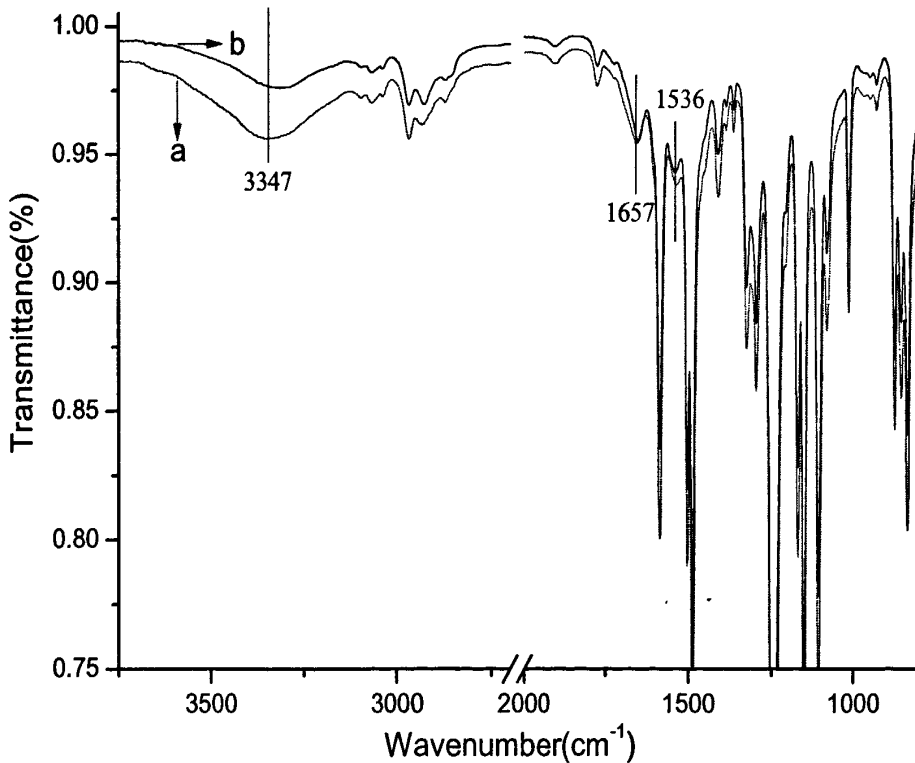
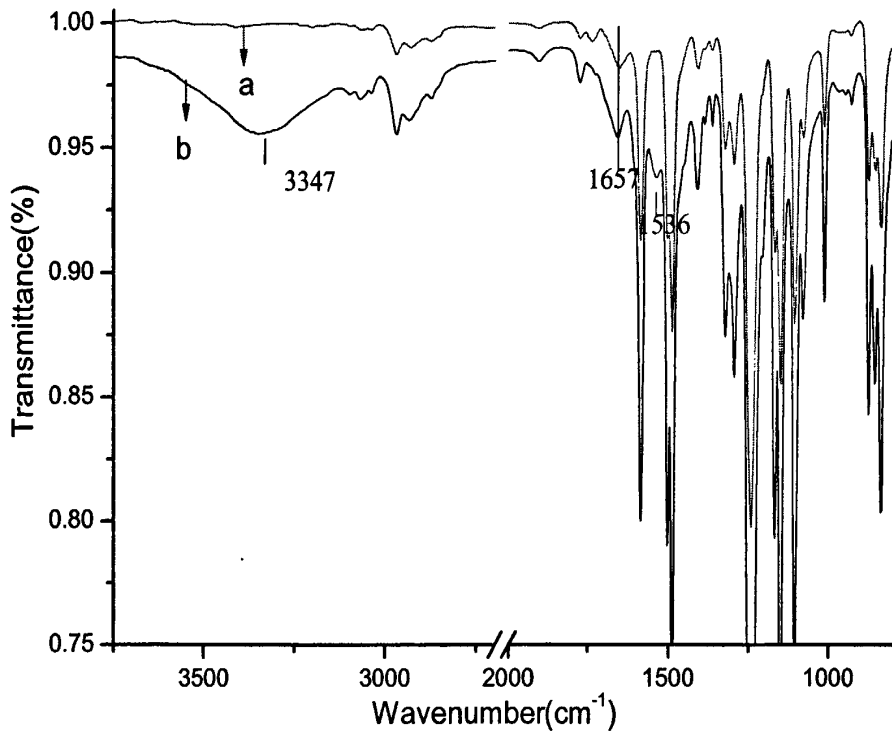


图 3-7 红外图: a) 聚砜基膜; b) 基膜吸附 PVA 前后的叠加图;
c) 基膜改性前后的叠加图; d) 热水处理前后改性膜的叠加图

Fig 3-7 FT-IR spectra : a) Support membrane; b) Adsorb PVA on the support membrane;
c) Modified composite membrane and support membrane, d) Hot-water treatment of modified membrane and support membrane

基膜和复合膜的红外表征证明,膜表面引入了新的官能团,膜表面化学组成发生变化。总的来说,膜表面的化学组成发生变化是造成膜亲水性发生变化的主要因素,粗糙度对亲水性的贡献不大,该结论和浸润性的基本原理相一致。

3.7 平板复合膜和中空纤维复合膜的性能对比

由于中空纤维复合膜的制备是在平板膜的基础之上进行的后续研究,因此对二者的性能进行一下对比,如表 3-13。

通过对比分析发现:

1. 两种类型的基膜纯水通量相近,但是对不同大小的标准物质的截留性能差别很大;
 2. 改性后,中空纤维膜的纯水通量比平板膜低 $80\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右,但是含油废水通量却比平板复合膜高 $30\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右,将近1倍。而且二者对含油废水的截留率相近;
 3. 平板复合膜的清洗通量恢复率要比中空纤维膜的高,但是改性前后的清洗效果相比,中空纤维复合膜的清洗效果比中空纤维基膜好;
 4. 从接触角变化来看,平板膜的亲水性改善效果较好。
 5. 在二者制备过程来看,中空纤维膜较平板膜减少了表面活性剂的使用。
- 总体来说,两种基膜在改性后性能都有不同程度的变化,复合膜的性能都较基膜有较大的改善。

表 3-13 平板复合膜和中空纤维复合膜的性能对比
Fig.3-13 Comparison of flat and hollow fiber composite membranes

膜的种类	平板基膜	平板复合超膜	中空纤维基膜	中空纤维复合膜
纯水通量($\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$)	384	251.9	360	173.3
润湿角($^\circ$)	86	39	75	52
牛血清白蛋白截留率(%)	75	100	100	100
卵清蛋白截留率(%)	53	100	98.8	100
细胞色素 C 截留率(%)	30	91	56	100
胰岛素截留率(%)	17.39	21.10	58.50	84.48
含油废水通量($\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$)	27.0	38.0	55.32	65.75
除油率(%)	78	94	80	95.85
碱液清洗恢复率(%)	79	91	42.36	82.20

3.8 本章小结

本章采用界面聚合法制备耐油污染中空纤维复合膜,并对基膜改性前后进行耐污染实验以及清洗实验的研究,得到如下结论:

1. 水相采用死端过滤的方式,克服了亲水性物质不易在疏水膜表面吸附的缺点,使得PVA在外力作用下牢牢的吸附在膜丝内壁或膜孔内。

2. 当0.25%(wt)的PVA死端过滤30min,挥发20min,然后与0.5%(vol)的TDI反应60s时,制备的复合膜具有较好的性能,通量达到 $180 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右,对胰岛素的截留率达到84%。

3. 由于基膜不耐酸碱和热水,使得制备的复合膜该性能也不好。但复合层PVA-亚胺酯耐强碱和弱酸。

4. 复合膜处理含油废水具有较好的性能,其含油废水通量为 $66 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,对油的截留率为95%,均高于基膜;而且耐污染性能较好,用碱清洗后通量恢复率达到82%。

5. 扫描电镜显示,复合膜内皮层变得致密;原子力显微镜表明膜内表面的粗糙度有稍微的降低;红外谱图显示,复合层的吸收光谱表现为氨基甲酸酯基(-NH-COO-)的特征峰。

6. 通过对比平板膜和中空纤维膜复合前后的性能,发现复合膜的性能均较基膜都有较大的改善。在过滤含油废水时,在截留率相近的情况下,中空纤维复合膜的通量比平板膜高近1倍。

第4章 聚偏氟乙烯平板膜疏水表面的构建

4.1 引言

聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好的化学稳定性,热稳定性和机械强度,是一种综合性能良好的分离膜材料。其疏水性、耐热性、可溶性和较聚四氟乙烯(PTFE)及聚丙烯(PP)易于制备等特点,使之成为膜蒸馏的理想材料。用相转化法制备聚偏氟乙烯疏水膜的结构很难控制,而且PVDF分子结构特殊,不易改性,因此制备出孔径大小适当又有强疏水性的膜蒸馏用膜是一个亟待研究解决的重要课题。

本研究采用改进的水蒸汽诱导法成膜,有望提高膜的疏水性。

4.2 制膜条件分析

在85%的环境湿度下,制膜液中TEOS含量为16%(wt),液态膜经过不同的成膜条件后,转移至去离子水中存放。表4-1是不同的成膜条件下制备的干膜上表面与纯水的接触角值,每个数据是五个不同点的平均值;图4-1中a)和b)分别对应于表4-1中的E和A的接触角侧面轮廓图。

对比分析可知,当制膜液中无TEOS且在酸中直接凝胶时,接触角较小,水滴在膜表面容易铺展(如图4-1a);当制膜液中添加TEOS后能大幅提高膜面的接触角,形成的杂化膜(B和D)的接触角均较在相同的成膜条件下形成的纯PVDF膜(C和E)有近 20° ~ 30° 的提高,说明TEOS的添加能提高膜面的疏水性。同时可知,成膜条件对膜面的亲、疏水性也有很大影响。在都没有TEOS存在的情况下,先在水蒸汽中凝胶,后在酸中凝胶的膜(C)比直接在酸中凝胶的膜(E)接触角增大近 25° ;在都有TEOS存在的情况下,先在水蒸汽中凝胶,后在酸中凝胶的膜(B)比直接在酸中凝胶的膜(D)接触角增大近 36° 。表4-1还显示,在碱蒸汽中凝胶比在水蒸汽中凝胶的膜疏水性更强,A膜的接触角比B膜的高 9° ,达到 136.4° ,水滴能在膜表面形成较圆的球型(如图4-1a)。由此得出结论,制膜液中加入TEOS和液态膜先在蒸汽中凝胶是导致接触角增大的主要原因。

表 4-1 不同条件下制备的膜上表面与纯水的接触角

Table 4-1 The water contact angles of the top surface of membranes prepared in different conditions

膜号	有/无 TEOS	成膜条件	接触角(°)
A	有	先在碱蒸汽中凝胶, 后在酸中凝胶	136.4
B	有	先在水蒸汽中凝胶, 后在酸中凝胶	127.3
C	无	先在水蒸汽中凝胶, 后在酸中凝胶	96.2
D	有	直接在酸中凝胶	91.2
E	无	直接在酸中凝胶	71.4

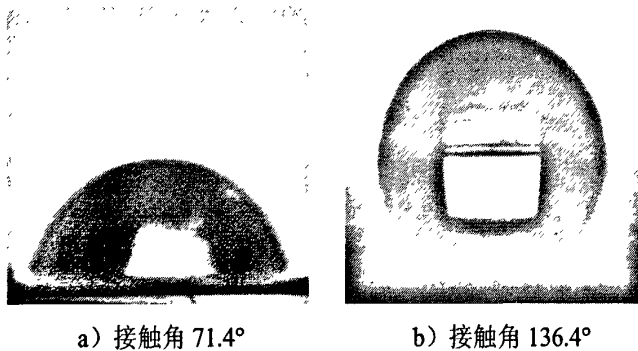


图 4-1 E 和 A 的接触角侧面轮廓图

Fig.4-1 The profile of a water droplet on the surface of E and A

4.3 构建疏水膜表面疏水性的影响因素研究

由制膜条件分析可知, TEOS 和蒸汽凝胶是导致接触角增大的直接原因。下面从正硅酸乙酯和蒸汽凝胶两个基本点出发, 考察了 TEOS 浓度、蒸气中碱含量、环境相对湿度和蒸气中凝胶时间四个条件对接触角的影响, 并分别进行讨论分析。

4.3.1 TEOS 浓度对改性膜疏水性的影响

本研究在制膜液中加入正硅酸乙酯, 制备 PVDF/Si 杂化微滤膜, 希望 TEOS 水解聚合的产物能够改善膜表面的粗糙度, 以达到提高膜表面疏水性的目的。研究发现, 制膜液中 TEOS 含量不同时膜表面的接触角差别很大。

在 85% 的环境湿度下, 液态膜首先在碱蒸汽(0.05%(wt))中凝胶 4min, 然后在酸性凝胶浴中凝胶 30min, 转移至去离子水中存放。表 4-2 是制膜液中 TEOS 含量不同时制备的干膜上表面与纯水的接触角值。由表 1 可知, 当制膜液中加入

TEOS 后,接触角增大了 40° 左右; TEOS 含量在 12%-20%时,接触角的变化不明显,但总体趋势是随 TEOS 添加量的增多而增大。当 TEOS 的含量大于 20% 时,不能得到澄清均匀的制膜液。

表 4-2 制膜液中不同 TEOS 含量时制备的膜上表面与纯水的接触角

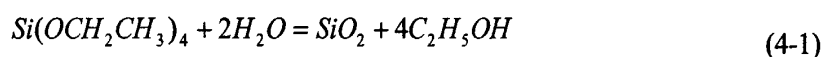
Table 4-2 The water contact angles on the top surface of membranes with different TEOS content in casting solution

TEOS(wt%)	0	12	16	20
接触角(°)	96.2	130.6	136.4	138.8

对比分析表 4-2 可知,制膜液中加入 TEOS 有利于膜表面疏水性的提高。分析认为,TEOS 在此起的作用主要是由于 TEOS 在 PVDF 成膜过程中会发生水解聚合反应,生成无机高分子聚合物,这种无机聚合物的形成会促进 PVDF 的凝胶或结晶速度,在膜面形成大的 PVDF/Si 颗粒,提高了膜面的粗糙度,制膜液中 TEOS 含量越高,膜面的颗粒越多,其粒径越大。

4.3.2 催化剂的选择及浓度对改性膜疏水性的影响

正硅酸乙酯的水解缩聚反应可用总反应式表示:



TEOS 水解缩聚反应的催化剂分为酸性和碱性两类,二者均包括无机的和有机的,TEOS 水解反应的速率与水解程度主要受酸或碱的强弱及浓度影响。在浓度相同时,在酸性条件下,水解速度大于缩聚速度;而在碱性条件下,缩聚速度则大于水解速度^[69]。余锡宾^[70]用气相色谱法证明 TEOS 的水解、缩合过程是酸性条件下先水解、再聚合,碱性条件下水解、缩合几乎同时进行。林健^[71]研究表明,酸性催化条件下,系统中 H₂O 过量时,反应向多维方向进行,形成三维短链交联结构,随着聚合的继续,短链间交联加强,形成颗粒状聚集体,并最终形成凝胶;在碱性催化条件下,TEOS 水解较完全,聚合在水解基本完成的条件下在多维方向上进行,最终形成颗粒状聚集体,而且通过采取一定的措施可以控制颗粒的大小。

结合以上理论,本研究选择碱作为正硅酸乙酯的催化剂。研究表明,当蒸气中加入碱以后,接触角有一定的提高。分析认为,蒸气中的碱促进了制膜液中正硅酸乙酯的水解聚合反应,有利于膜表面形成均匀的微纳米复合结构,改善了膜表面的粗糙度,该结构有利于接触角的提高。研究发现,蒸气中碱含量不同时膜表面的接触角差别很大。

在 85% 的环境湿度下,制膜液中 TEOS 含量为 16%(wt),液态膜首先在碱蒸汽中凝胶 4min,然后在酸性凝胶浴中凝胶 30min,转移至去离子水中存放。表

4-3 是蒸汽中碱含量不同时制备的干膜上表面与纯水的接触角值。由表 3-3 可知, 碱含量对膜上表面的接触角有一定影响, 适宜的碱浓度有利于膜表面接触角的提高。当含量 0.05wt% 时, 接触角最大, 达到 136.4°。

表 4-3 蒸汽中不同碱浓度时制备的膜上表面与纯水的接触角

Table 4-3 The water contact angles on the top surface of membranes with different alkali contents

in water vapor				
NaOH(wt%)	0	0.033	0.05	0.1
· 接触角(°)	127.3	127.8	136.4	128.9

对比分析表 4-3 可知, 蒸汽中碱含量为 0.05% 时, 膜表面接触角较大, 即适宜的碱浓度有利于膜表面疏水性的提高。当液态膜在水蒸汽中凝胶时, TEOS 在有水存在的条件下发生水解聚合; 当蒸汽中碱的浓度适宜时, TEOS 在碱性环境中水解聚合速度大大加快, 首先形成一种短链交联结构, 并随水解聚合的继续, 体积增大, 从而提高了膜面的疏水性。

4.3.3 环境相对湿度对改性膜接触角的影响

本研究采用水蒸汽诱导法成膜, 其基本原理是蒸汽相中的少量水由膜表层以极慢的速度渗入到制膜液中, 由于蒸汽相中的水分有限, 水向制膜液中的扩散速度很慢, 溶剂、非溶剂和聚合物的浓度分布在整个断面上差别不大, 膜的整个断面几乎同时凝胶, 最终形成对称的海绵状结构。该方法类似于水蒸汽吸入法成膜^[72], 二者不同之处是本文的水蒸气诱导法是先蒸汽中凝胶后在凝胶浴中凝胶, 而后者则是直接在蒸汽中凝胶一步成膜。研究发现, 当环境湿度不同时, 膜的接触角差别很大。

在一定的环境湿度下, 制膜液中 TEOS 含量为 16%(wt), 液态膜首先在碱蒸汽(0.05%(wt))中凝胶 4min, 然后在酸性凝胶浴中凝胶 30min, 转移至去离子水中存放。表 4-4 是不同湿度条件下制备的干膜上表面与纯水的接触角值。由表可知, 当其它成膜条件一定时, 膜上表面的接触角随环境相对湿度的增加而变大。当相对湿度在 30%-60% 时, 接触角变化不大; 但当相对湿度达到 85% 时, 接触角达到 136.4°。由此可知, 相对湿度对膜接触角的影响较大, 且较大的湿度有利于膜疏水性的提高。

对比分析表 4-4 可知, 当相对湿度达到 85% 时, 接触角最大, 即当蒸气中的水分较多时, 形成的膜表面接触角较大。分析认为, 蒸气中较少的水分不利于膜表面形成粗糙结构; 当蒸汽中的水分较多时, 膜上表面致密皮层消失, 呈网状多孔结构, 正硅酸乙酯随着水分的增加, 膜面上形成球状颗粒越多, 断面呈对称的海绵状结构。所以较大的湿度, 有利于膜面网状多孔结构和球形粒子的形成, 对

增大接触角有利。

表 4-4 不同湿度下制备的膜上表面与纯水的接触角

Table 4-4 The water contact angles of the top surface of membranes prepared in different relative humidity (RH)

RH(%)	30	60	85
接触角(°)	91.2	97.3	136.4

4.3.4 蒸汽凝胶时间对改性膜接触角的影响

在 85% 的环境湿度下, 制膜液中 TEOS 含量为 16%(wt), 液态膜首先在碱蒸汽(0.05%(wt))中凝胶一定时间, 然后在酸性凝胶浴中凝胶 30min, 转移至去离子水中存放。表 4-5 是蒸汽中凝胶时间不同时制备的干膜上表面与纯水的接触角数值。由表 4-5 可知, 当其它成膜条件一定时, 接触角随液态膜在蒸汽中凝胶时间的增加而增大, 凝胶时间 4 min 时, 接触角最大, 高达 136.4°; 当凝胶时间进一步增加时, 初生态膜在蒸汽中凝胶固化并脱离玻璃板, 当初生态膜浸入凝胶浴中时, 膜容易在凝胶浴的冲击下褶皱成团。

表 4-5 蒸汽中凝胶时间不同时制备的膜上表面与纯水的接触角

Table 4-5 The water contact angles of the top surface of membranes prepared in vapor gelation with different time

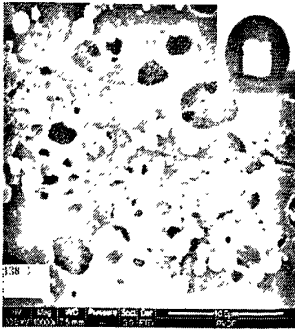
T(min)	0	1	2	3	4
接触角(°)	91.2	96.0	101.3	128.1	136.4

对比分析表 4-5 可知, 适宜的蒸气凝胶时间有利于膜表面接触角的提高。分析认为, 随着液态膜在蒸汽中凝胶时间的延长, 水分在膜内部充分扩散并与 DMAC 交换, 膜进行预凝胶。结果表明, 液态膜在蒸汽中凝胶时间越长, 有利于疏水性的提高。

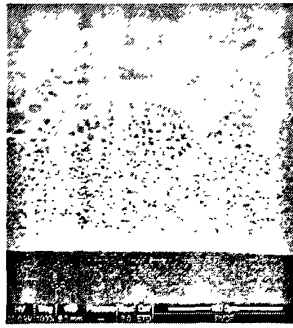
4.4 膜结构与形貌分析

4.4.1 扫描电镜(SEM)图

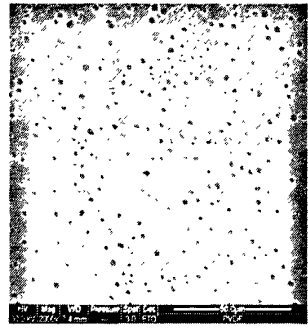
图 4-2 中 a、b、c、d 和 e 是表 4-1 中膜 A、B、C、D 和 E 经液氮脆断、干燥和喷金后膜的上表面、断面和下表面的扫描电镜(SEM)照片, 放大倍数分别为 10000、1000 和 2000。



a-1



a-2



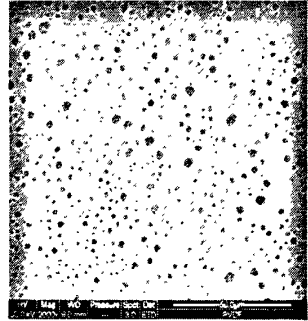
a-3



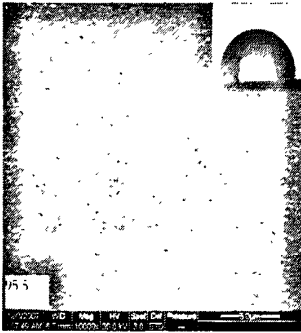
b-1



b-2



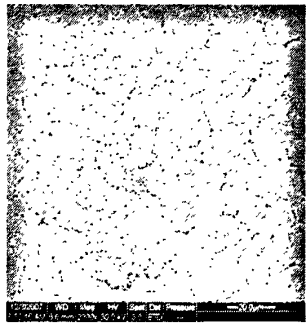
b-3



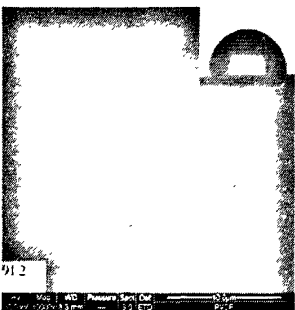
c-1



c-2



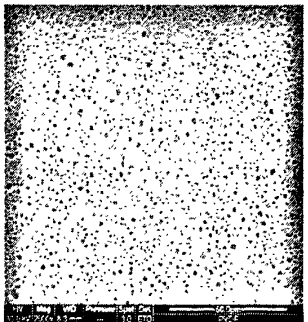
c-3



d-1



d-2



d-3

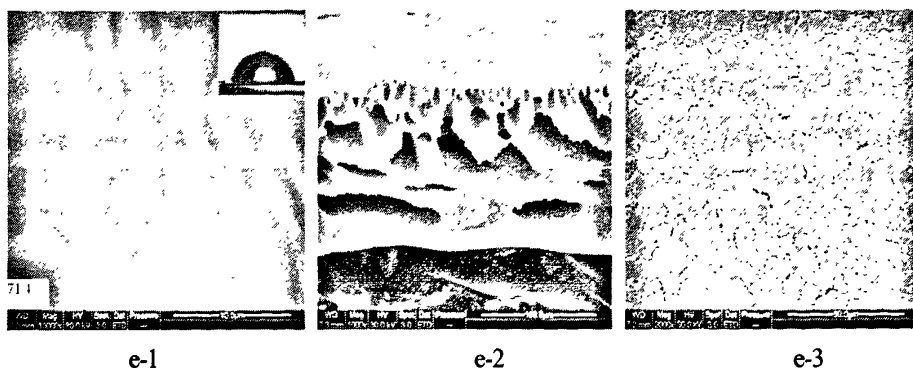


图 4-2 膜的 SEM 照片(1, 2, 3 分别是膜的上表面、断面和下表面; a、b、c、d 和 e 分别对应于表 1 中的 A、B、C、D 和 E 膜; 插图为水滴在膜表面的侧面轮廓图)

Fig.4-2 SEM pictures of membranes (1, 2 and 3 denote the top surface, cross section and bottom surface of membranes, respectively. The a, b, c, d and e are homologous to A, B, C, D and E in Table 1; The insert is the profile of a water droplet on the surface.)

由上表面的 SEM 图可知, 不论制膜液中是否含 TEOS, 当液态膜都经过水蒸汽或碱蒸汽凝胶后, 膜表面变得比较粗糙, 都出现球状颗粒结构(图 a-1、b-1 和 c-1), 当液态膜直接在酸中凝胶时, 膜上表面则比较光滑(图 d-1 和 e-1)。但同样是在水蒸汽或碱蒸汽凝胶中凝胶的膜, 如果制膜液中添加了 TEOS(膜 A 和 B), 则膜面呈多层网状结构(图 a-1 和 b-1), 球状粒子(粒径约 $0.3-1.0\ \mu\text{m}$)附着在网状结构表面, 接触角较大; 如果制膜液中不添加 TEOS(膜 C), 则膜面呈一整体致密皮层, 球形粒子(约 250nm)镶嵌在皮层内(图 c-1), 接触角较小。进一步比较图 a-1 和 b-1 后发现, 在碱蒸汽中凝胶的膜 A 比在水蒸汽中凝胶的膜 B 上表面的颗粒粒径更大, 数量更多, 接触角更大。从接触角数据来看, 膜面呈多层网状结构, 并粘附更多的球形粒子, 对增大接触角有利。

对比五种膜的断面结构发现, 制膜液中含有 TEOS, 液态膜经过水蒸汽或碱蒸汽凝胶的膜 A 和 B, 断面均呈对称的海绵状网络结构(图 a-2 和 b-2); 而当制膜液中不含 TEOS(图 c-2), 或液态膜未经过蒸汽凝胶的膜 D(图 d-2), 或者制膜液中既不含 TEOS、液态膜又未经过蒸汽凝胶的膜 E(图 e-2), 膜断面呈非对称结构, 膜上表面都具有一致密皮层, 下面是指状孔支撑层。

含 TEOS 的三种膜的下表面结构相似(图 a-3、b-3 和 d-3), 均有大量小孔, 但在水蒸汽和碱蒸汽中凝胶的膜下表面孔径要大、数量要少一些; 当制膜液中不含 TEOS 时, 无论液态膜是否经过水蒸汽凝胶, 膜的下表面都有大量裂纹孔出现(图 c-3 和 e-3)。

4.4.2 原子力显微镜(AFM)图

图 4-3 中的 a)和 b)分别是表 4-1 中 A 和 D 膜的 AFM 照片。A 和 D 膜的铸膜

液中 TEOS 的含量均为 16%(wt), 不同的是成膜条件。由图 b)可知, 膜 D 直接在凝胶浴中成膜时, 上表面比较光滑, 粗糙度较小, 均方根粗糙度(RMS)是 580.391 Å, 与水的接触角是 91.2°; 膜 A 经过碱性蒸汽预凝胶后, 膜表面颗粒明显变大(如图 a)), RMS 是 287.180 nm, 增大近 5 倍, 膜表面与水的接触角达到 136.4°, 疏水性显著增大。由此证明, 膜表面粗糙度的变化是膜疏水性提高的主要原因。

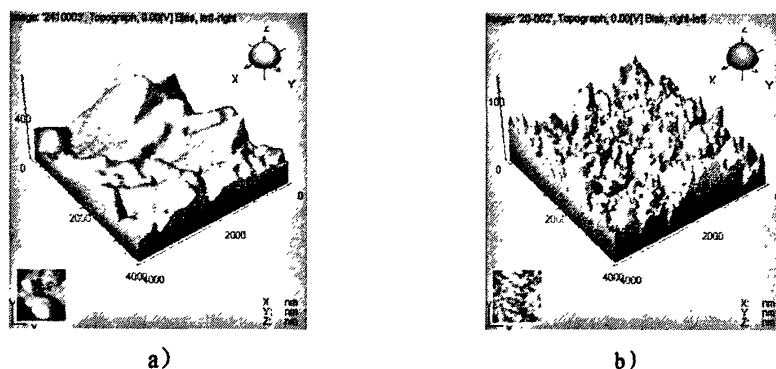


图 4-3 A 和 D 膜的 AFM 图

Fig.4-3 The AFM pictures of membrane D and A

一般来说, 对于疏水性材料(水接触角 $>90^\circ$), 水接触角随着表面粗糙度的增大而增大。本研究中杂化改性后的膜表面粗糙度提高了近 5 倍, 水接触角提高了近 65° , 粗糙度的提高是膜疏水性增强的首要因素。由膜的形貌结构图分析可知, 制膜液中添加 TEOS 和蒸汽诱导成膜是影响膜表面结构及粗糙度发生变化的主要原因。

在制膜液中添加 TEOS 和液态膜首先经过蒸汽预凝胶, 二者都起到减慢成膜速度的作用。由于成膜速度减慢, PVDF 有更充足的时间使结晶长大。同时 TEOS 在有水存在的情况下发生水解聚合, 生成硅氧高分子, 这种无机高分子与 PVDF 链缠绕, 形成无机/有机杂化结构。当蒸汽中含碱时, TEOS 在碱性环境中水解聚合速度加快, 所以膜面颗粒数量增多, 体积增大; 从而提高了膜面的粗糙度, 使接触角得到较大提高。

4.4.3 红外谱图分析

图 4-4 是表 4-1 中膜 A 和 E 上表面的红外光谱叠加图。由图 4-4 可以看出膜改性后未出现新的吸收峰, 且在 3500cm^{-1} 附近无硅羟基吸收峰, Si-O-Si 的反对称伸缩振动吸收峰 ($1100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$) 与 PVDF 的特征吸收峰 (1073cm^{-1}) 重合。

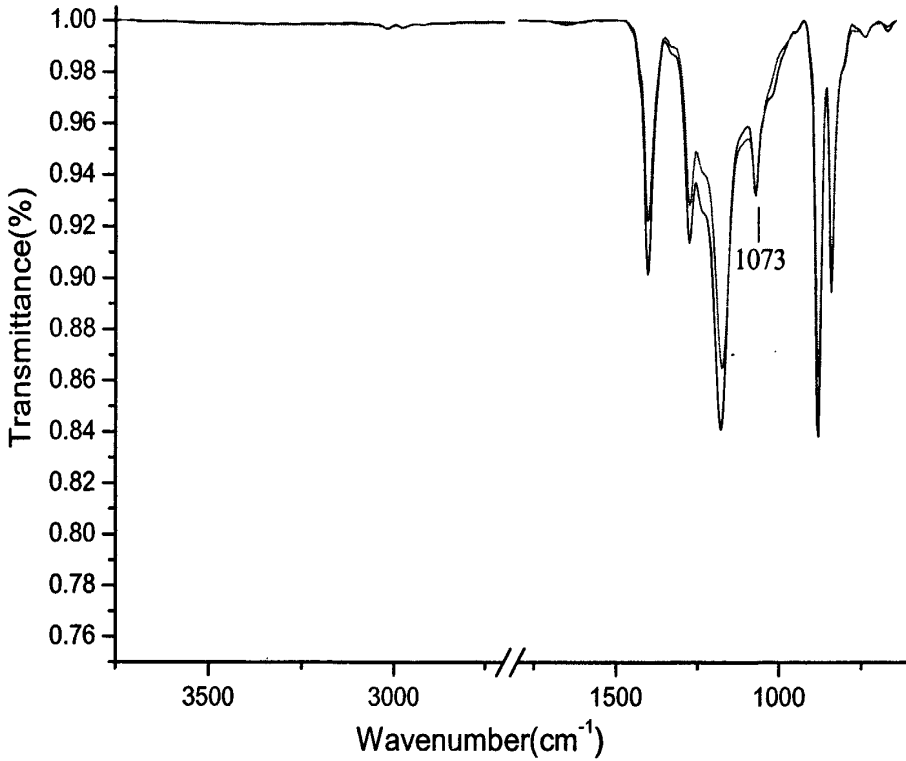


图 4-4 膜 A 和 E 上表面的全反射红外光谱图

Fig.4-4 FT-IR IR spectra of top surface of membrane A and E

4.4.4 能谱分析

为了进一步验证 TEOS 的水解聚合物在 PVDF 改性膜中是否存在, 本论文对改性膜表面的球状颗粒进行了能谱分析。图 4-6 是对球状颗粒(如图 4-5)进行的能谱分析谱图。

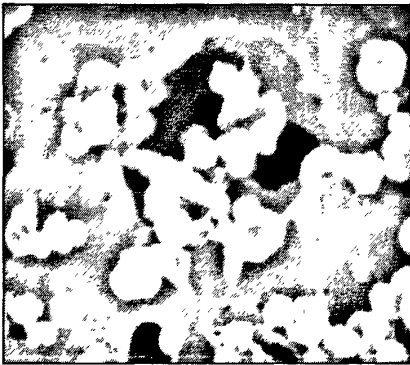


图 4-5 颗粒电镜照片

Fig.4-5 SEM pictures of particles

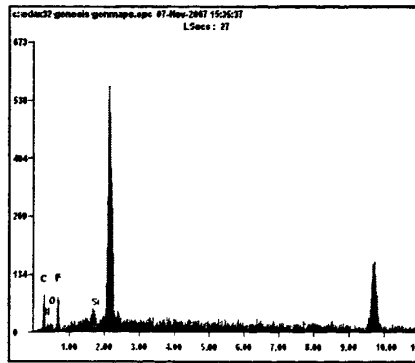


图 4-6 X 射线能谱分析

Fig.4-6 EDS Analysis

由 EDS 谱图可知, 球状颗粒中含有 Si 元素。该图证明了在制膜液中加入的

TEOS 经水解聚合后, 其产物存在于改性膜中, 得到的改性膜是一种 PVDF/Si 杂化膜。

4.5 本章小结

本章采用改进的水蒸汽诱导成膜的方法制备强疏水性的聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜, 得到如下结论:

1. 在制膜液中添加了正硅酸乙酯(TEOS), 水蒸汽中添加了碱后, 制备的 PVDF/Si 杂化微孔膜的疏水性更强, 水接触角得到较大提高。该成膜方法简单方便, 成本也低, 能显著提高聚偏氟乙烯膜的疏水性。

2. 通过对制膜条件的研究发现, TEOS 和蒸汽凝胶是接触角提高的主要原因。研究表明, 在一定范围内, 膜上表面的接触角随 TEOS 的含量、相对湿度和蒸汽中凝胶时间的增加而增大。

3. 扫描电镜照片显示, 改进的蒸汽诱导法形成的杂化膜上表面无致密皮层, 呈网状多孔结构并附着微米级的球形颗粒, 且蒸汽中适宜的碱浓度有利于球状颗粒的形成和长大; 断面呈对称的海绵状结构; 能谱分析证明, TEOS 的水解聚合产物存在于改性膜中。而且原子力显微镜表明膜表面的粗糙度增加了 5 倍。

4. 分析认为, 蒸汽预凝胶和 TEOS 同时起到减慢膜凝胶速度的作用, 而且 TEOS 能在成膜过程中发生水解聚合反应, 生成无机高分子, 并与 PVDF 链形成互穿网络, 促进 PVDF 的结晶, 从而在膜的表面形成更多的球状颗粒, 改善膜面的粗糙度。

5. 改进的水蒸汽诱导法成膜能显著提高膜表面的疏水性, 当环境湿度为 85%、制膜液中 TEOS 含量为 20%、液态膜首先在碱蒸汽 E(碱含量 0.05%)中凝胶 4min 时, 制得的膜表面与水的接触角最高达 141.4° , 平均达到 138.8° 。

结论

本论文根据浸润性的基本原理,采用两种不同的方法对膜表面进行亲、疏水改性。

首先采用界面聚合法,用PVA和TDI对聚砜中空纤维膜进行交联改性,改变膜表面化学组成,改善了基膜的亲水性,使得改性复合膜具有较好的耐污染性能。研究表明,当0.25%(wt)的PVA死端过滤30min,挥发20min,然后与0.5%(vol)的TDI反应60s时,制备的复合膜具有较好的性能,通量达到 $180 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右,对胰岛素的截留率达到84%;死端过滤的方式使制备的复合层比较牢固,不易脱落;复合膜用于处理含油废水的性能较好,其含油废水稳定通量为 $66 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,对油的截留率为95%;而且耐污染性能较好,用碱清洗后通量恢复率达到82%。红外谱图证明,复合层的吸收光谱表现为氨基甲酸酯基(-NH-COO-)的特征峰,原子力显微镜表明改性膜内表面的粗糙度有稍微的降低,表面变得光滑。分析认为,膜亲水性改变的主要原因是改性后膜表面化学组成的变化即引入的亲水性官能团起了主要作用。

论文还采用改进的水蒸汽诱导法制备聚偏氟乙烯疏水膜,考察了构造粗糙结构对聚偏氟乙烯膜表面的润湿性能的影响。通过在制膜液中添加正硅酸乙酯(TEOS),水蒸汽中添加碱后,制备的PVDF/Si杂化微孔膜的疏水性较强。研究表明,当环境湿度为85%、制膜液中TEOS含量为20%、液态膜首先在碱蒸汽(碱含量0.05%)中凝胶4min时,制得的膜表面与水的接触角高达 140° ;而且在一定范围内,膜上表面的接触角随TEOS的含量、相对湿度和蒸汽中凝胶时间的增加而增大;扫描电镜照片显示,改进的蒸汽诱导法形成的杂化膜上表面无致密皮层,呈网状多孔结构并附着微米级的球形颗粒,断面呈对称的海绵状结构;而且原子力显微镜表明膜表面的粗糙度增加了5倍;红外显示膜表面没有新官能团生成。因此分析认为,膜表面粗糙度的变化是导致膜疏水性发生较大变化的主要原因。

参考文献

1. 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料. 化学工业出版社, 2007: 92-99
2. 黄征青. 聚丙烯中空纤维膜亲水化的研究[J]. 膜科学与技术. 2000, 20 (6): 33-35
3. A. Akthakul, R. F. Salinaro, A. M. Mayes. Antifouling Polymer Membranes with Subnanometer Size Selectivity[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 7663-7668
4. 刘贯一. 聚丙烯中空纤维膜表面亲水改性试验[J]. 河北理工学院学报. 2000, 22 (4): 80-85
5. 陆晓峰, 陈仕意, 李存珍. 表面活性剂对超滤膜表面改性的研究[J]. 膜科学与技术. 1997, 17(4): 36~44
6. 吕晓龙, 韩殉, 马世虎. 聚偏氟乙烯中空纤维膜的改性研究[J]. 天津工业大学学报. 2004, 23 (4): 24
7. 高瀚文, 杨荣杰, 何吉宇, 聚乙烯醇水凝胶与聚乙烯薄膜的表面粘接[J]. 高分子材料科学与工程. 2008, 24 (11): 75-96
8. S. Belfer, R. Fainchtain, Y. Purinson. Surface Characterization by FTIR - ATR Spectroscopy of Polyethersulfone Membranes-unmodified, Modified and Protein Fouled[J]. *J Membr Sci*. 2000, 172 (1 - 2):113-124
9. 邢丹敏. 改性聚氯乙烯超滤膜的研究(II)-共混改性膜性能的研究[J]. 膜科学与技术. 1996, 16(6): 45-50
10. M. Ulbricht, Belfort G. Surface Modification of Ultrafiltration Membranes by Low Temperature Plasma. II, Graft polymerization onto Polyacrylonitrile and Polysulfone[J]. *J Membr Sci*. 1996, 111(2):193-215
11. K. Jokela. Temperature-dependent X-ray Scattering Studies on Radiation Grafted and Sulfonated Poly(vinylidene fluoride)[J]. *Mater Sci Forum* 2000:321-324
12. M. Rafik, A. Mas, A. Elharfi. Modification de PVDF Membrane Parplasma Dacide Acrylique et de Nanofluorobutylethylene[J]. *Eur Polym J*, 2000, 36 : 1911-1915
13. 徐丽, 许颖, 杜春慧, 徐又一. 聚醚砜微孔膜的疏水改性及其在膜蒸馏中的应用[J]. 功能材料. 2007, 4(38): 579-573
14. M. Nystrom. Interaction of modified, self-rejecting polysulfone ultrafiltration membrane with BSA[J]. *Recents Prog Cenie Proceedess*. 1992, 6: 257-262
15. 宋婷, 孙玉凤, 杨万泰. [J]. 高分子学报. 2002, (5): 632-635
16. A. M. Mika, R. F. Childs, J. M. Dickson. Chemical Valves Based on Poly(4-vinylpyridine)-filled Microporous Membranes[J]. *J Membr Sci*. 1999,

153 (1): 45-56

17. M. J. Swanson. A Unique Photochemical Approach for Polym Surfmodif [J]. *Polymer Surface Interfaces*. 1995, (1) :19
18. 陆晓峰, 汪庚华, 梁国明. 聚偏氟乙烯超滤膜的辐照接改性研究[J]. *膜科学与技术*. 1998, 18(6): 54-57
19. 李晓, 陆晓峰, 段伟. 射线辐照接枝丙烯酸改性PVDF 超滤膜[J]. *膜科学与技术*. 2007, 27 (2): 49-52
20. 左丹英, 刘富, 朱宝库. 聚偏氟乙烯微孔膜一步法亲水化改性研究[J]. *膜科学与技术*. 2006, 26 (3): 41-45
21. S. X. Liu, J. T. Kim, S. Kim. Effect of Polymer Surface Modification on Polymer-protein Interaction via Hydrophilic Polymer Grafting[J]. *Journal of food science*. 2008. 73(3): 143-150
22. M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. 李琳译. 第2版. 清华大学出版社, 1999: 54-60
23. 吴春金, 张龙, 李磊, 王辉, 李爱民. 聚乙烯醇复合超滤膜的研制及其耐污染性能[J]. *水处理技术*. 2008, 34 (4): 40-43
24. Y. Zhou, S. C. Yu, M. H. Liu. Effect of Mixed Crosslinking Agents on Performance of Thin Film Composite Membranes [J]. *Desalination*. 2006, 192: 182-189
25. L. F. Liu, S. C. Yu, Y. Zhou. Study on a Novel Polyamideurea Reverse Osmosis Composite Membrane (ICIC-MPD)(I): Preparation and Characterization of ICIC-MPD[J]. *J Membr Sci*. 2006, 281: 88-94
26. 周勇, 俞三传, 高从堦. 反渗透复合膜-结构与性能[J]. *化工学报*. 2006, 57(6): 1370-1373
27. 邱实, 吴礼光, 张林, 陈欢林, 高从堦. 界面聚合工艺条件对反渗透复合膜性能的影响[J]. *化工学报*. 2008, 59(8): 2027-2034
28. Y. Shang, Y. L. Peng. UF membrane of PVA Modified with TDI [J]. *Desalination*. 2008, 221: 324-330
29. Y. Shang, Y. L. Peng. Research of a PVA Composite Ultrafiltration Membrane Used in Oil-in-water[J]. *Desalination*. 2007, 204: 322-327
30. X. L. Ma, Y. L. Su, Q. Sun, Y. Q. Wang, Z. Y. Jiang. Enhancing the Antifouling Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes through Surface Adsorption-crosslinking of Poly(vinyl alcohol) [J]. *J Membr Sci*. 2007, 300: 71-78
31. C. H. Zhang, F. L. Yang, W. J. Wang, B. Chen. Preparation and Characterization of

- Hydrophilic Modification of Polypropylene Non-woven Fabric by Dip-coating PVA (polyvinyl alcohol)[J]. Separation and Purification Technology. 2008, 61: 276-286
32. 高爱环, 刘金盾, 张浩勤. 聚哌嗪酰胺复合纳滤膜制备及其性能表征[J]. 高校化学工程学报. 2004, 18(1): 28-32
33. K. B. Hvid, P. S. Nielsen, F. F. Stengaarg. Preparation and Characterization of a New Ultrafiltration Membrane[J]. J Membr Sci. 1990, 53 (3):189 - 202
34. 高雪峰, 江雷. 天然超疏水生物表面研究的新进展[J]. 物理. 2006.7(35): 559-564
35. A. Lafuma, D. Quere. Superhydrophobic States[J]. Nature Materials. 2003, 2: 457-460
36. Feng L, Li S, Li Y, etal. Super-hydrophobic surfaces: From Natural to artificial. Adv Mater. 2002, 14: 1857-1860
37. D. Nagaraja, A. Hegde, R. Venkateswara. Physical properties of Methylt Rimethoxy-silane Based Elastic Silica aero Gel Sprepared by the Two-stage Sol-gel Process[J]. J Mater Sci. 2007, 42: 6965-6970
38. 曲爱兰, 文秀芳, 皮王辉. 复合SiO₂ 粒子涂膜表面的超疏水性研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23 (2): 373-378
39. B. H. Zhong, Z. Ying, H. Z. Ji. Stable Biomimetic Super-hydrophobicity and Magnetization Film with Cu-ferrite Nano-rods[J]. Phys Chem, 2007,111 (18): 6821-6826
40. H. M. Shang, Y. Wang, S. J. Limmer. Optically transparent superhydrophobic silica-based films[J]. Thin Solid Films, 2005, 472: 37-43
41. 郭志光, 周峰, 刘维民. 溶胶-凝胶法制备仿生超疏水性薄膜[J]. 化学学报. 2006, 8 (64): 761-766
42. 段辉, 汪厚植, 赵雷. 氟化丙烯酸/二氧化硅杂化超疏水涂层的性能研究[J]. 涂料工业. 2006, (12): 1-4
43. L. Feng, L. Jiang. Preparation and Investigation of Super-hydrophobic Nanoscale Interfacial Materials[J]. J Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2005, 22 (1): 106-110
44. 刘斌, 阮维青, 亚宁. 利用软模板和紫外光固化技术制备超疏水表面[J]. 高分子学报. 2008, 2: 155-160
45. 金美花, 冯琳, 封心建. 阵列聚合物纳米柱膜的超疏水性研究[J]. 高等学校化学学报. 2004, 25:1375-1377
46. 刘斌, 傅叶, 阮维青, 亚宁, 王晓工. 利用软模板和紫外光固化技术制备超疏

- 水表面[J]. 高分子学报. 2008, 2: 155-160
47. 谢永元, 周勇亮, 俞小春, 夏海平. 以砂纸为模板制作聚合物超疏水表面[J]. 高等学校化学学报. 2008, 28: 1577-1580
48. 陈新华, 马永梅. 微米/纳米结构对氟硅烷修饰氧化铝表面疏水性能的影响[J]. 高等学校化学学报. 2004, 125: 2304-2307
49. Q. Wang, B. Zhang, M. Qu. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Material Surfaces with Stearic Acid[J]. Surf Sci. 2007, 8: 3920-3923
50. 李艳峰, 于志家, 于跃飞. 铝合金基体上超疏水表面的制备[J]. 高校化学工程学报. 2008, 22 (1): 6-10
51. B. T. Qian, Z. Q. Shen. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates[J]. Langmuir. 2005, 21(20): 9007-9009
52. M. N. Qu, B. W. Zhang, S. Y. Song. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-immersion Process[J]. Advanced Functional Materials. 2007, 17(4): 593-596
53. S. T. Wang, L. Feng, L. Jiang. One-step Solution-immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces[J]. Advanced Materials. 2006, 18(6): 767-770
54. 田辉, 杨泰生, 陈玉清. SiO₂ 超疏水薄膜的制备和性能表征[J]. 化工进展. 2008, 27(9): 1435-1438
55. 薛再兰, 杨武, 郭昊, 成莉燕, 张爱菊, 高锦章. 溶胶-凝胶法制备超疏水性 OTS-SiO₂复合薄膜[J]. 西北师范大学学报. 2008, 44(2): 65-73
56. 魏海洋, 王康, 粟小理, 李欣欣, 韩哲文. 用含氟丙烯酸酯无规共聚物制备超疏水膜[J]. 高分子学报. 2008, 1: 6-13
57. P. Mao, H.B. Li, L. J. Wu. Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane with Highly Hydrophobic Surface[J]. Applied Polymer Science. 2005, 98: 1358-1363
58. L. L. Yan, K. Wang, L. Ye. Super Hydrophobic Property of PVDF/CaCO₃ Nanocomposite Coatings[J]. J Mater Sci Lett. 2003, 22(23): 1713-1717
59. 李欢军. 超疏水多孔阵列碳纳米管薄膜[J]. 高等化学学报. 2001, 122: 759-761
60. C. P. Hyun, P. K. Yoon, Y. K. Hwa, S. K. Yong Membrane formation by Water Vapor Induced Phase Inversion [J] J. Membr Sci. 1999, 156: 169-178
61. M. Hideto, T. Masaaki, N. Ryo. Membrane Formation via Phase Separation Induced by Penetration of Nonsolvent from Vapor Phase. II. Membrane Morphology [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 159~170
62. 黄小壁, 邓兆勇. 紫外分光光度法测定注射用胰岛素含量方法的探讨[J]. 中

- 国生化药物杂志. 1986, 2: 61-64
63. Yutaka Sakurada, Akinori Sueoka, Masaru Kawahashi. Blood Purification Device Using Membranes Derived From Poly(vinyl alcohol) and Copolymer of Ethylene and Vinyl Alcohol. Polym J. 1987, 19(5):501~503
64. B. Stephen. Depyrogenation of Pharmaceutical Solutions Using Submicron and Ultrafiltrer. J Parenteral Sci Technol. 1993, 47(6):285~288
65. 山西化工研究所编. 聚氨酯弹性体手册. 北京: 化学工业出版社. 2001: 77-78
66. 左晓兵, 蒋锡群, 杨昌正. 多异氰脲酸酯及其应用[J]. 聚氨酯工业. 2001, 16(2): 9~12
67. 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002:23
68. 高爱环. 聚哌嗪酰胺复合纳滤膜制备及性能表征[J]. 郑州大学硕士学位论文优秀论文, 2002: 66-67
- 69 J. Y. Ying, J. B. Benziger, A. Navrotsky. The Structural Evolution of Alkoxide Silica Gels to Glass: Effect of Catalyst pH [J]. J Am Ceram Soc. 1993, 76(10): 2571-2582
- 70 余锡宾, 吴虹. 正硅酸乙酯的水解、缩合过程研究[J]. 无机材料学报. 1996, 4(11): 703-707。
- 71 林健. 催化剂对正硅酸乙酯水解-聚合机理的影响[J].无机材料学报. 1997,3(12): 363-369。
- 72 时钧, 袁泉, 高从塔. 膜技术手册. 北京: 化学工业出版社. 2001: 43-44

攻读硕士期间所发表的学术论文

- 1 彭跃莲, 韩华. 聚偏氟乙烯疏水微孔膜的制备方法. 200810056018.8.(实审)
- 2 韩华, 彭跃莲. 聚偏氟乙烯杂化微孔膜的疏水性研究[J]. 膜科学与技术.(接收)
- 3 韩华, 彭跃莲. 水蒸汽诱导法制备聚偏氟乙烯疏水膜.第六届全国膜与膜过程学术报告会

致谢

本论文是在彭跃莲副教授的悉心指导下完成的。彭老师开阔的思维、清晰的思路、辩证的方法、深厚的理论基础、丰富的知识和经验、严谨的治学态度、一丝不苟的优良学风等等这所有的一切不仅使我的知识水平和研究能力大有提高，也使我养成良好的学习和生活习惯。彭老师对我的悉心指导和用心关怀使我受益终生，在我内心充满了感激，在此论文完成之际，谨向彭老师致以崇高的敬意和深深的感谢！

在实验和论文完成过程中，中科院生态中心的刘忠洲研究员给予了我悉心指导和帮助，刘老师渊博的知识、谦和平易近人的作风、客观科学严谨的治学态度、启发性引导性的指导、研究细节的精益求精和完美的工作风格都使我受益匪浅，使我深深明了自己的不足和缺点，对我以后的学问研究和为人处事都有很大的模范引导作用，在此，我衷心地向您表示感谢，谢谢您！让我学到许多！

在实验过程中，纪树兰教授、王湛教授、张国俊副教授、秦振平副教授均给予了我大力的指导和帮助，诸位老师丰富的学识、严谨的工作作风、对科学研究的热情以及平易近人和蔼亲切的态度都给我留下了很深的印象，我不仅学到了很多专业知识，也学到了如何做学问和为人处事，对我以后的成长和工作和生活都有很大的帮助，在此一并表示感谢！

此外已经毕业的师姐商盈和刘晓娟对我的学习和生活都曾经给予了无私的关怀和帮助，师妹宋艳娜在日常的学习和生活中也给予我很重要的帮助。

借此机会，向以上各位老师 and 同学表示我最衷心的感谢！谢谢你们在这三年研究生学习中给予我的关心、帮助、支持和鼓励，因为有了你们，我才有了成长和进步，我的三年生活才变得丰富而有意义！

最后，我要深深的感谢我的家人和朋友，因为有你们对我的爱、支持和鼓励，我才能够坚持走到今天，才能够有现在的我！

谨将此文献给所有曾经给予我关怀和帮助的人，献给所有经过我生命的人！

