# 热致相变分离法制备 PVDF 微孔膜及其性能研究

肖凯军，汤旭，董浩，熊璞
（华南理工大学轻工与食品学院，广东广州 510640）

**摘要：**本以邻苯二甲酸二甲酯（DMP）为稀释剂，聚偏氟乙烯（PVDF）为原料，通过热致相变分离法，制备了 PVDF 微孔膜。采用扫描电镜（SEM）、差示扫描量热法（DSC）、拉伸压缩材料试验机等手段对 PVDF 微孔膜的性能及热力学特征进行了表征。结果表明：DMP 作为稀释剂时与 PVDF 有很好的相容性；铸膜液中 DMP 质量分数由 50%增加到 80%时，PVDF 微孔膜的纯水通量和孔隙率分别由 65 L/($m^2$·h)和 34%增加到 230 L/($m^2$·h)和 77%，分别增加了 135%和 254%；而随着铸膜液中 DMP 含量的上升，PVDF 微孔膜的断裂伸长率以及断裂强度都是逐渐下降的；此外，用有机非溶剂处理微孔膜后，膜通量可以提高 3~4 倍；同时，热力学研究表明当 DMP 含量不断上升时，PVDF 结晶颗粒变得越来越模糊，而且球晶之间的空洞变大，球晶间的结合则更为稀疏，球晶尺寸也呈现出了变小的趋势。

**关键词：**稀释剂；聚偏氟乙烯；热致相变分离法；微孔膜

**文章篇号：**1673-9078(2013)11-2675-2680

# Preparation and Characterization of PVDF Microporous Membrane via Thermally Induced Phase Separation Method

**XIAO Kai-jun, TANG Xu, DONG Hao, XIONG Pu**
(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) microporous membrane was prepared using PVDF as raw material and dimethyl phthalate as diluents through thermally induced phase separation (TIPS) method. The properties and thermodynamic features of PVDF microporous membrane were characterized by scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile strength test. The results indicated that DMP had an excellent compatibility with PVDF. When the DMP contents increased from 50% to 80%, the pure water flux and the porosity of PVDF microporous membrane improved from 65 L/($m^2$·h) and 34% to 230 L/($m^2$·h) and 77%. While the breaking tensile strength and breaking elongation of the microporous membrane decreased gradually along with the increase of DMP content. Moreover, the pure water flux of PVDF membrane improved by 3~4 times in dealing with organic solvents. Meanwhile, thermodynamic study showed that with the DMP contents increased, PVDF crystal grain became more and more fuzzy and the cavity between spherocrystal became bigger, and the spherocrystal size presented a descendant tendency.

**Key words:** diluent; polyvinylidene fluoride; thermally induced phase separation; microporous membrane

膜分离是一门用于物质分离，浓缩和提纯的技术手段，膜分离过程以外界能量作为推动力，借助选择性透过膜对不同物质进行选择性传递，从而实现对多个组分的液体或者气体混合物的分离、富集以及提纯。膜分离技术能够在常温下操作，分离过程也没有发生相变，因此适宜分离以及浓缩具有生物活性或者热敏性的物质；膜分离工艺流程相对简单，污染较小，而且节能，高效。膜分离技术的这些优点使得其被广泛地运用于食品、化工以及水处理等方面[1]。

聚偏氟乙烯（PVDF）具有诸多优点，如机械稳定性，耐热性以及化学稳定性较强，很容易通过相转化来制备膜，正是因为上述特性，其作为了一种性能卓越的新型聚合物材料，在反渗透、超滤、微滤、纳滤膜等制备中得到了广泛运用[2~6]。作为依靠控制相分离来进行微孔膜制备的重要方法之一，热致相分离法具有诸多优点，比如制膜过程控制简易，适用聚合物的材料相当广泛，较易实现制膜过程的连续化，能够对孔隙率以及孔径大小进行调控等等，因此近几年来，诸多科研工作者对其展开了广泛地研究[7~12]。然而，在热致相分离过程中稀释剂的选择对于控制微孔膜的

收稿日期：2013-04-04
基金项目：国家自然科学基金项目（21176092）；“十二五”国家科技支撑计划课题（2011BAE16B04）；广东省产学研项目（2010B090400512 和粤财教[2011]363 号）
作者简介：肖凯军，男，教授，博导，研究方向：新型膜材料的制备及应用、食品保藏技术

具体结构以及性能有着很大影响。稀释剂的差异或者在铸膜液体系中稀释剂所占的比例的差异都会使得稀释剂和聚合物之间产生不同的作用，如若相互作用大，就会使得稀释剂和聚合物在较低温度形成均匀的溶液，从而易出现固-液相分离；如若相互作用小，那么就会使得必须在较高温度下，稀释剂和聚合物才能形成均匀溶液，此时则较易出现液-液相分离。而且这些不同的相分离状况最终会对膜的结构和性能产生影响，因此，就非常有必要对热致相变法制备 PVDF 膜过程中的稀释剂选择以及热力学特征进行研究。

本文采用 PVDF 为聚合物原料，考察了邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸二甲酯（DMP）等十种不同稀释剂与 PVDF 的相容性。利用热致相分离方法制备了 PVDF 微孔膜，重点探究了稀释剂含量等因素对 PVDF 微孔膜的微观结构以及分离性能的影响，并通过差示扫描量热法对 DMP/PVDF 体系微孔膜的热力学性能进行了研究，为 PVDF 膜的改性以及进一步研究提供了理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

聚偏氟乙烯（PVDF）：FR904，上海有机氟材料厂；异丁醇，无水乙醇，水杨酸甲酯（MS），邻苯二甲酸二辛酯（DOP），邻苯二甲酸二丁酯（DBP），邻苯二甲酸二甲酯（DMP）均为国产分析纯；液体石蜡，聚乙二醇 2000，二苯甲酮（DPK），磷酸三乙酯（TEP），癸二酸二辛酯（DOS），二苯醚（DPE）均为国产化学纯。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器，巩义市英裕予华仪器厂；BS2202S 电子分析天平，Sartorius 公司；150-J 型刮膜机，天津华威机械厂；5565 拉伸压缩材料试验机，美国 Instron 英斯特朗公司；DSC 204C 差示扫描量热分析仪，德国 NETZSCH 公司；NOVA NANOSEM 430 场发射扫描电镜，荷兰 FEI 公司。

### 1.2 PVDF 微孔膜的制备

用电子分析天平准确称取定量的 PVDF 以及稀释剂置于三口烧瓶中，将其移至油浴锅中加热至 180 ℃，启动搅拌器搅拌，等到稀释剂-聚合物充分熔融混合均匀之后关闭搅拌机，抽取真空 40 min，再保温 3 h 左右，充分逸出溶液中气泡之后，将铸膜液置于加热玻璃板上，使用刮膜机刮膜，然后在 20 ℃的温度下水浴淬冷至膜彻底冷却并且固化之后，使用 50%的乙醇水溶液（体积浓度）浸泡 42 h 左右进行萃取，之后再将膜晾干备用。

### 1.3 PVDF 微孔膜的性能表征方法

#### 1.3.1 纯水通量

膜的通量指的是在一定的工作压力之下，单位膜面积以及单位时间内能通过膜的液体或气体体积。本文中使用的介质为纯水，在室温，工作压力为 0.1 MPa 的条件下进行膜纯水通量的测定[13]。把膜样品剪成直径为 9.0 cm 的圆形，置于杯式超滤杯中，启动蠕动泵，把工作压力调到 0.1 MPa，在室温下，让仪器运行 20 min 之后，对 1 min 内透过膜的纯水的量进行测定。测定公式如下：

$$J = V/(St) \quad (1)$$

注：J-膜的通量，单位 L/(m$^2$·h)；V-一定时间内透过液的体积，单位 L；t-超滤时间，单位 h；S-膜的有效面积，单位 m$^2$。

#### 1.3.2 孔隙率

膜的孔隙率指的是一个膜材料中其空隙体积在膜总体积中所占到的比重。首先切取一小块的膜样品，再准确称其干重（$W_1$）之后放在试管中，然后在异丁醇中浸泡一天，然后取出，于空气中放置30 s后，迅速称重（$W_2$）。则孔隙率$A_k$可通过下式进行计算[14]。

$$A_k = \frac{(W_2 - W_1)\rho_1}{\rho_1 W_2 + (\rho_2 - \rho_1)W_1} \times 100\% \quad (2)$$

注：$\rho_1$-聚偏氟乙烯的密度，1.760 g/cm$^3$；$\rho_2$-异丁醇的密度，0.81 g/cm$^3$。

#### 1.3.3 SEM表征

先将制得的膜试样置于液氮中进行淬断，接着利用高真空喷涂仪在该膜试样表面镀上一层金膜，再使用扫描电镜对制备的PVDF微孔膜其内部结构以及形态进行观察分析。

#### 1.3.4 膜的机械性能表征

把制得的膜剪成长条式的样品，规格为 60 mm×10 mm，将拉伸压缩材料试验机其两端点之间的距离调至 5 cm，把样品固定良好以后进行拉伸，实际拉伸速率定为 100 mm/min，直到膜发生断裂，由此可以计算断裂强度以及断裂伸长率[15]。两者的计算公式如下：

$$\sigma_b = p/(bd) \quad (3)$$

$$\text{断裂伸长率} = (L - L_0)/L \times 100\% \quad (4)$$

注：$\sigma_b$-拉伸强度，单位：MPa；p-最大负荷，单位：N；b-膜试样宽度，单位：mm；d-膜试样厚度，单位：mm；L、$L_0$-拉伸后长度以及原长，单位：mm。

#### 1.3.5 热力学研究

结晶温度和熔点利用DSC进行测定。准确称取混合物样品10 mg于密闭好的坩埚中，再以升温速率为10 ℃/min的速度将体系加热到熔点之上，然后以降温速率为10 ℃/min的速度降温，通过DSC图，就可以读取出结晶热焓，结晶度可按以下公式进行计算：

$$X_C=H_f/(H_f^n\times W) \quad (5)$$

注：$X_C$代表结晶度，%；$H_f$和$H_f^n$则分别代表混合物样品以及纯PVDF的结晶热焓值，J/g；其中$H_f^n$已知为105 J/g；W则代表混合物样品中纯PVDF所占质量百分数，%。

### 1.4 数据统计

每个实验数据重复三次，均采用Origin和Excel 2007统计分析软件进行处理，数据结果采用均值±标准差的形式表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀释剂的筛选

表 1 不同稀释剂与 PVDF 的相容性

**Table 1 The compatibility of PVDF with different diluents**

| 稀释剂 | 溶解状况 | 膜的断裂强度/MPa |
|---|---|---|
| 聚乙二醇 2000 | 不溶 | - |
| 液体石蜡 | 不溶 | - |
| 二苯甲酮 | 相溶 | 4.7±0.3 |
| 癸二酸二辛酯（DOS） | 不溶 | - |
| 磷酸三乙酯（TEP） | 相溶 | 4.9±0.5 |
| 二苯醚（DPE） | 不溶 | - |
| 水杨酸甲酯（MS） | 相溶 | 5.2±0.2 |
| 邻苯二甲酸二辛酯（DOP） | 不溶 | - |
| 邻苯二甲酸二丁酯（DBP） | 相溶 | 6.6±0.6 |
| 邻苯二甲酸二甲酯（DMP） | 相溶 | 14.4±1.2 |

注：“-”表示未测量。

将上述十种稀释剂与 PVDF 按 7:3 的质量比分别准确称取，再加入磁拌子在圆底烧瓶中搅拌，在 180 ℃油浴下加热熔融。考察不同稀释剂与 PVDF 的相容性，结果见表 1。从表 1 中可以发现：聚乙二醇 2000、癸二酸二辛酯、液体石蜡、二苯醚、邻苯二甲酸二辛酯在该条件下均不可以与 PVDF 形成均相，稳定溶液；而磷酸三乙酯跟 PVDF 混合升温之后，虽然相溶，但是，通过降温并不能够产生相分离；而二苯甲酮、水杨酸甲酯虽然都可以跟 PVDF 形成一定的均相溶液，但刺激性气味大，毒性高，在均相溶液发生冷却并且固化之后，强度很小，而且表现出显著的团粒状；至于邻苯二甲酸二丁酯，由其制得的膜的强度比较小，并且稀释剂/PVDF 混合物熔点比较高，在均相溶液流延至玻璃板上就马上凝固了，不能进行刮膜。因此，本文筛选出了 DMP 作为 PVDF 的稀释剂。

### 2.2 DMP 含量对 PVDF 微孔膜孔隙率以及水通量的影响

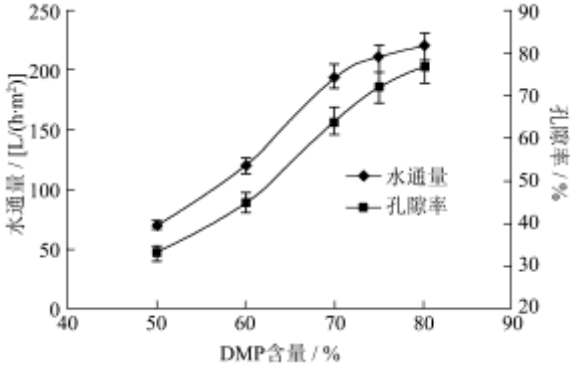



图 1 DMP 含量对 PVDF 微孔膜的孔隙率和水通量的影响

**Fig.1 Effect of DMP content on the porosity and the pure water flux of PVDF microporous membrane**

研究了不同 DMP 含量对 PVDF 膜孔隙率以及水通量的影响，结果见图 1。从图 1 中可以看出，随着 DMP 含量的上升，PVDF 膜的孔隙率以及水通量都表现出了显著上升的趋势，分别从 DMP 含量为 50%时的 34%和 65 L/(m²·h)上升到 DMP 含量为 80%时的 77%以及 230 L/(m²·h)，增幅分别达到了 135%以及 254%。这是因为 DMP 含量下降，聚合物 PVDF 含量增加，使得体系粘度增大，在 20 ℃水浴淬冷条件下，富溶剂的液滴相发生粗化的时间延长，同时溶剂液滴相进行生长的过程还会因为混合物体系的高粘度而受阻；相反的，体系中稀释剂含量越高，混合物体系粘度也就越小，液滴相发生粗化的进程受到的阻碍也就越小。从膜结构来看：随着 DMP 含量的上升，PVDF 分子的数目也就越少，因而结晶密度变小，产生的晶核变大，晶核间间隙增大，而且排列变得更为稀疏，所以孔隙率和水通量都表现出上升的趋势。

### 2.3 DMP 含量对 PVDF 微孔膜的表面形态的影响

聚合物 PVDF 含量过高或者过低，都会影响膜的结构性能。含量太高，铸膜液粘度大最终会影响聚合物的结晶以及刮膜；含量过低，则膜强度低。本文中 PVDF 的含量选择了 20%至 50%的质量分数区间。图 2 即为在不同质量分数的 DMP 稀释剂下制取的 PVDF 微孔膜的断面扫描电镜图。通过观察比较，能够看出其中图 2a 中的膜结构形态表现出了非对称性，也就是

上下结构呈现不均匀的状态，上层表现为致密的皮层，下层为球体结晶。当 DMP 的含量上升时，球晶变得渐渐模糊，球晶尺寸也逐渐变小。当 DMP 的质量分数分别为 60%以及 70%时，制得的膜其断面存在显著的球状结构，球粒大小也比较均匀，分散性好，存在显著的缝隙。结合相图（见图 5），可知当 DMP 质量分数为 70%，混合物体系在其冷却的过程中最初出现的是固-液相分离，在温度进一步降至结晶曲线时，混合物体系会发生分离形成富聚合物相和聚合物贫相，出现更多的结晶。此时，球晶前沿则产生了液-液相分离，球表面的一些多孔结构开始形成，而残留在球晶之间的那些稀释剂经过萃取形成缝隙。此外，由图 2 可知，随着 DMP 含量的上升，球晶之间的结合更为稀疏，空洞也在变大，这是因为在发生相分离的过程中，随着球晶的不断生长会持续挤压并富集稀释剂，而 DMP 含量上升也会使体系的粘度下降，而稀释剂的富集相流动性上升，也就越易发生聚集，球晶间的结合也就变得稀疏，稀释剂萃取过后，球晶之间孔洞也就会越大；此外，DMP 含量的越高，PVDF 就越不易发生聚集，在成膜后，膜结构中的球晶结构之间的结合也就比较稀疏。

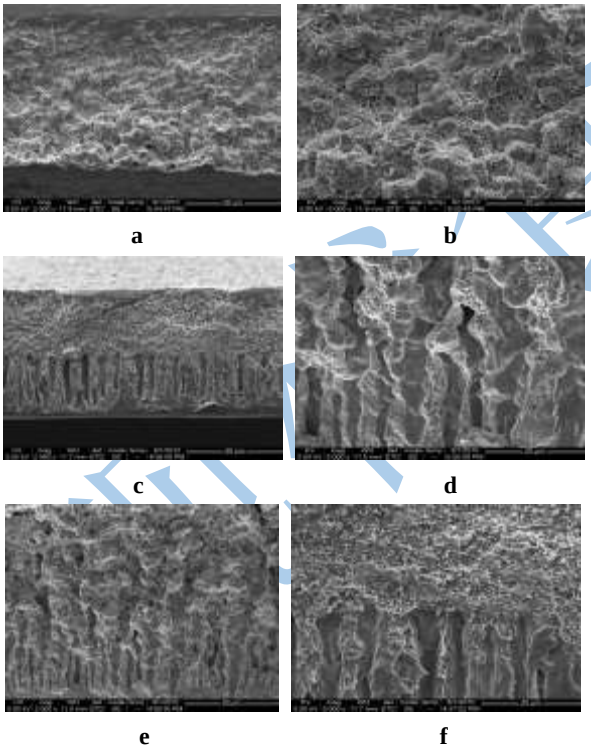



图 2 不同 DMP 质量分数下 PVDF 微孔膜的断面 SEM 图

**Fig.2 SEM images of cross-sectional structures of PVDF microporous membrane with different DMP contents**

注：a-60% DMP（×2000），b-60% DMP（×5000），c-70% DMP（×2000），d-70% DMP（×5000），e-80% DMP（×2000），f-80% DMP（×5000）。

## 2.4 DMP 含量对 PVDF 微孔膜力学性能的影响

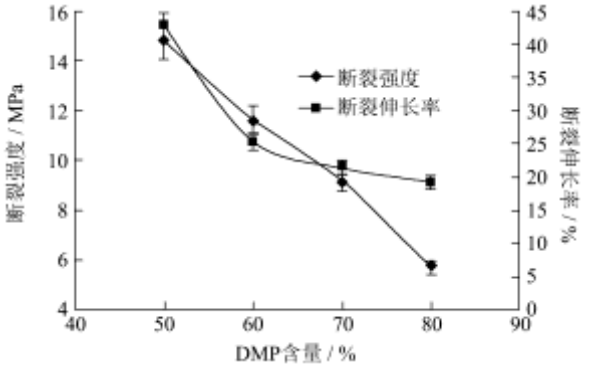



图 3 DMP 含量对膜力学性能的影响

**Fig.3 Effect of DMP content on the mechanical properties of PVDF microporous membrane**

DMP-PVDF 二元混合物体系中，稀释剂 DMP 含量对制得的 PVDF 微孔膜的断裂强度以及断裂伸长率的影响见图 3。从图 3 中可以看出，随着 DMP 含量的上升，PVDF 微孔膜的断裂伸长率以及断裂强度都是逐渐下降的，两者分别从 DMP 含量为 50%时的 14.7 MPa 和 42%减小到 DMP 含量达到 80%时的 5.5 MPa 以及 19%，而且当 DMP 的质量分数在 60%至 80%范围内时，呈现出的下降幅度要比质量分数低于 60%时小。这是因为随着 DMP 含量的上升，PVDF 浓度越来越低，因此在结晶的时候球晶之间会聚集更多的稀释剂 DMP，使膜的结构变得松散，此时制得的膜，其断裂伸长率以及断裂强度必然会下降，而随着 DMP 含量的进一步上升，因为 PVDF 含量下降给结晶过程带来的影响也会越来越低，因此膜强度参数的下降趋势也会随之有所减小。

## 2.5 后处理对 PVDF 微孔膜纯水通量的影响

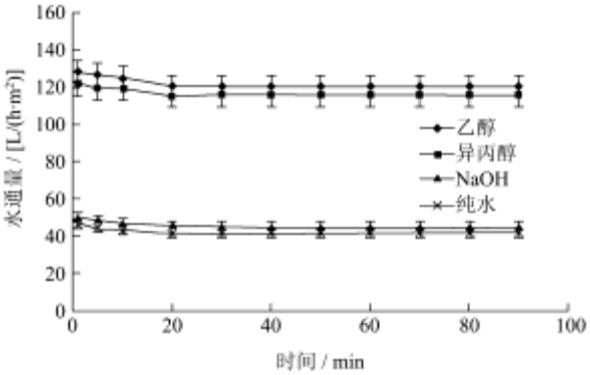



图 4 不同预处理过程对水通量的影响

**Fig.4 Effect of different pretreatments on the pure water flux of PVDF microporous membrane**

为使膜的性能得到进一步提升，使用了不同溶液进行了后处理。将制得的膜分别浸没到 NaOH（0.1 mol/L）、异丙醇、水溶液以及乙醇中处理 24 h，再取出进行水通量测量，结果如图 4。从图 4 中能够知道，不同溶液后处理得到的膜，水通量存在较大差异，通过乙醇处理之后的膜，其水通量最大，而且经过乙醇以及异丙醇处理之后的膜，其水通量要远远高于 NaOH 溶液以及纯水溶液处理得到的膜。由此，不难发现，通过有机溶剂的浸泡得到的膜，其水通量能够提升 3~4 倍，这主要又是由孔隙率的上升而引起的。通过热致相变法制成的膜，其孔径中残留的大部分为水，而经过悬挂晾干的干燥过程，极易引起毛细管坍塌，从而引起孔隙率的下降，使得膜的性能大大下降，而经过有机溶剂的处理，就能够很好地将膜孔径中的水分置换出来，使膜的有效孔隙率提升，改善膜的性能，这个结果跟 Wang 等[15]的研究结论相同。

## 2.6 DMP-PVDF 体系热力学相图

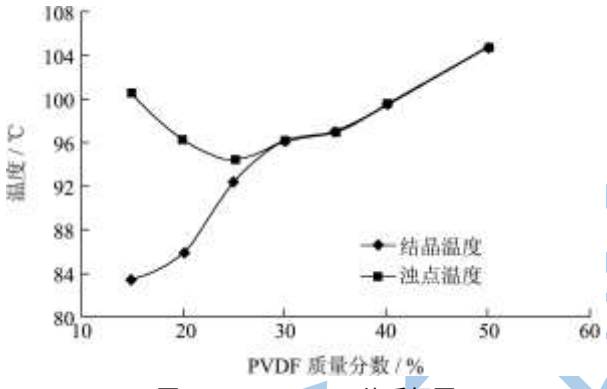



图 5 DMP-PVDF 二元体系相图

**Fig.5 The thermodynamic phase diagram of DMP-PVDF binary system**

DMP-PVDF 二元混合物体系的热力学相图见图 5。此图为很具代表性的半结晶型稀释剂-聚合物体系相图[16]，随着 PVDF 的含量的上升，混合物体系的结晶温度和浊点温度逐渐上升，当 PVDF 的质量分数在 25%至 30%范围时，存在一个偏晶点 $\Phi_m$。在其质量分数小于 $\Phi_m$，而且位于结晶温度之上，双结点线之下之时，DMP-PVDF 混合物体系处在液-液相的分离区。在此时体系的变化可以利用 Spinadol 分离机理、成核和生长理论来进行解释。在 Spinadol 线以内，该混合体系会进行 Spinadol 分解，而该过程无需生成晶核，在将稀释剂萃取完以后一般都会产生一些花边状的结构。在质量分数在 $\Phi_m$ 以上时，混合物体系将会产生固-液相分离，那么聚合物就会首先从二元混合物体系之中结晶析出，此时由于聚合物发生结晶而使液滴的生长受到较大阻碍，如此稀释剂就被截留至球晶与片晶之中，经过萃取后产生球晶缝隙状[17]。另外，高温下的二元体系在经过逐渐冷却之后，溶液会经由 Binadol 线而进入亚稳区，在该区域之内将发生成核与生长，富聚合物相之中的聚合物会发生结晶并且生成球晶，而贫聚合物相则会被诱补至聚合物球晶之间或球晶以内，在经过萃取后，便形成了孔状结构。

## 3 结论

以邻苯二甲酸二甲酯（DMP）为稀释剂，聚偏氟乙烯（PVDF）为原料，通过热致相变分离法，制备了 PVDF 微孔膜。研究了聚乙二醇 2000、DBP、DMP 等十种试剂为稀释剂与 PVDF 的相容性，筛选出 DMP 为合适的稀释剂。当铸膜液中 DMP 质量分数由 50%增加到 80%时，PVDF 微孔膜的纯水通量和孔隙率分别增加了 135%和 254%；而其断裂伸长率以及断裂强度都是逐渐下降的。用有机溶剂比如乙醇或者异丙醇等对微孔膜进行处理之后，膜通量能够上升 3~4 倍。热力学研究发现当 DMP 含量不断上升时，PVDF 结晶颗粒变得越来越模糊，而且球晶之间的空洞变得越来越大，球晶间进行的结合则更为稀疏，球晶尺寸也呈现出了变小的趋势。当 DMP 的质量分数达到 60%以及 70%时，制得的膜，其断面产生了比较显著的球状结构，而且球粒间发生相互分散的状况比较明显，存在较显著的缝隙，实际的球粒尺寸也相对均匀，制备得到的 PVDF 微孔膜，其结构也表现出了非对称性。

## 参考文献

[1] 王志斌,杨宗伟,邢晓林,等.膜分离技术应用的研究进展[J].过滤与分离,2008,2:19-23
Wang Z B, Yang Z W, Xing X L, et al. Development and application of membrane separation technology [J]. Journal of Filtration & Separation, 2008, 2: 19-23

[2] 李香莉,肖凯军,郭祀远.PVDF/$Al_2O_3$ 杂化膜的制备与性能表征[J].华南理工大学学报(自然科学版),2010,38(7): 112-116
Li X L, Xiao K J, Guo S Y. Preparation and characterization of hybrid PVDF/$Al_2O_3$ membrane[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science), 2010, 38 (7): 112-116

[3] SS Madaeni, S Zinadini, V Vatanpour. A new approach toimprove antifouling property of PVDF membrane using in situ polymerization of PAA functionalized $TiO_2$ nanoparticles [J]. J. Membr. Sci., 2011, 380: 155-162

[4] 肖凯军,雷鸣,李凤庭.介孔 $SiO_2$ 膜的制备和性能研究[J].现代食品科技,2009,25(2):168-171

Xiao K J, Lei M, Li F T. Preparation of mesoporous membranes and its separating performance [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25 (2): 168-171

[5] E Yuliwati, AF Ismail, T Matsuura, et al. Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery waste water treatment [J]. Desalination, 2011, 283: 214-220

[6] B Deng, M Yu, X Yang, et al. Antifouling microfiltration membranes prepared from acrylic acid or methacrylic acid grafted poly (vinylidene fluoride) powder synthesized viapre-irradiation induced graft polymerization [J]. J. Membr. Sci, 2010, 350: 252-258

[7] 顾明浩,张军,王晓琳.聚偏氟乙烯微孔膜制备方法研究进展[J].工业水处理,2006,2:5-9
Gu M H, Zhang J, Wang X L. Development of preparation techniques for polyvinylidene fluoride (PVDF) microporous membranes [J]. Industrial Water Treatment, 2006, 2: 5-9

[8] D L Wang, K Li, W K Teo. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes [J]. J. Membr. Sci, 1999, 163: 211-220

[9] 操建华,朱宝库,左丹英,等.热诱导相分离法制备聚合物微孔膜研究进展[J].高分子材料科学与工程,2004,20(5):10-14
Cao J H, Zhu B K, Zuo D Y. Research development of polymer microporous membrane prepared [J]. Polymeric materials science & engineering, 2004, 20 (5): 10-14

[10] Minghao Gu, Jun Zhang, Xiaolin Wang, et al. Formation of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes via thermally induced phase separation [J]. Desalination, 2006, 192: 160-167

[11] Bong Jun Cha, Jung Mok Yang. Preparation of poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for microfiltration using modified TIPS process [J]. J. Membr. Sci., 2007, 291 (1-2): 191-198.

[12] 张炯.聚偏氟乙烯膜性能影响因素探讨[J].化工新型材料,2006, 12 (34): 83-88
Zhang J. The influencing factors of the polyvinylidene fluoride membrane performance [J]. New chemical materials, 2006, 12 (34): 83-88

[13] 肖凯军,郭丹丹.光照溴化诱导接枝聚合两步法对 PAN/PSU 共混膜的表面改性[J].塑料工业,2009,37(8): 70-73
Xiao K J, Guo D D. Surface modification of PAN/PSU composite membranes by bromination and acrylic acid treatment induced by ultraviolet light [J]. China plastics industry, 2009, 37 (8): 70-73

[14] 骆峰,张军,王晓琳,等.热诱导相分离法制备亲水性乙烯-丙烯酸共聚物微孔膜[J].高分子学报,2002,5:566-571
Luo F, Zhang J, Wang X L, et al. Formation of hydrophilic ethylene-acrylic acid copolymer microporous membranes via thermally induced phase separation [J]. Acta Polymerica Sinica, 2002, 5: 566-571

[15] Wang D L, Li K, Ten W K. Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives [J]. J. Membr. Sci., 2000, 178: 13-23.

[16] A E 涅斯捷罗夫.聚合物物理化学手册,第一卷,聚合物溶液与聚合物的性质(闰家宾译)[M].北京:中国石化出版社,1995
A E Nesterov. Polymer physical chemistry handbook [M]. Beijing: China petrochemical press, 1995

[17] Zhen-Yu Cui, You-Yi Xu, Li-Ping Zhu, et al. Preparation of PVDF-HFP microporous membranes via the thermally induced phase separation process [J]. Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics, 2009: 48