http://pmse.scu.edu.cn

绿色制备聚偏氟乙烯/乙烯-乙烯醇共混膜多重孔设计及性能

岳征杰[1]，陈凯凯[1]，王琦铭[1]，代云龙[1]，严海波[1]，张 爽[1]，闫静静[1]，肖长发[1,2]
（1. 上海工程技术大学 纺织服装学院，上海 201620；2. 天津工业大学 材料科学与工程学院，天津 300380）

摘要：为了进一步提高聚偏氟乙烯（PVDF）中空纤维膜的亲水性，采用熔融纺丝拉伸法制备PVDF/乙烯-乙烯醇(EVOH)中空纤维膜，成功制备了多重孔结构PVDF中空纤维膜。将PVDF、EVOH和功能粒子熔融共混制备初生中空纤维膜，利用两相之间的相容性差异，通过后拉伸设计多重孔结构，探究了EVOH及拉伸比对中空纤维膜孔结构及性能的影响。结果表明，EVOH能明显提高膜的亲水性能及孔隙率。当拉伸比达到150%时，水接触角达到61°，纯水通量达到354 L/(m^2·h)。在制备过程中没有使用有机溶剂和有毒试剂，实现了PVDF中空纤维膜的绿色制备。

关键词：聚偏氟乙烯；乙烯-乙烯醇共聚物；中空纤维膜；熔融纺丝拉伸法；多重孔；渗透性
中图分类号：TQ051.8$^+$93　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2025）06-0049-10

水资源污染问题日益严重，膜分离技术被广泛应用于水处理中[1]。当前，膜制备方法主要有热致相分离法、非溶剂致相分离法和熔融纺丝拉伸法等[2]。然而膜制备过程中通常需要添加大量有机溶剂和有毒试剂，会产生污水排放，危害生态环境安全。相较于其他工艺，熔融纺丝拉伸法是一种相对绿色的纺丝工艺[2]。

聚偏氟乙烯(PVDF)是由偏氟乙烯(VDF)经乳化或悬浮聚合而成的中空纤维膜材料，具有氟聚合物和通用型聚合物特性，熔点170～180 °C，热分解温度350 °C左右，具有优良的耐候性、抗污染性和化学稳定性[3~5]，在微滤膜和超滤膜的制备中广泛应用。然而因其具有低表面能这一特性，PVDF膜具有强疏水性，导致膜抗污染性降低，在膜运行过程中，随着运行时间的延长，膜渗透性能降低，膜使用寿命大大缩短。因此，对PVDF膜进行亲水化改性十分必要。常用的亲水改性方法主要有表面改性、共混法和共聚法3种，其中共混法相较于其他方法而言，操作简单、高效、易于操作[4]。李美美等[6]采用静电纺丝法制备了PVDF/聚乙烯醇（PVA）混合纳米纤维膜，获得了较高的亲水性，水滴在1.44 s内完全扩散；申向等[7]通过自由基共聚法合成了聚（甲基丙烯酸甲酯）-共聚（N-丙烯酰吗啉）（PMMA-co-PACMO）两亲性共聚物，并将共聚物与PVDF共混，采用相反相技术制备了平面膜，使膜的水接触角从91°降至62°，有效改善了PVDF膜的亲水性能。

PVDF与两亲性高聚物共混可以显著提高膜的亲水性，因为两亲性高聚物既含有亲水链段又含有疏水链段，亲水链段可以增强膜亲水性，疏水链段可以与PVDF基质相容[4]。乙烯-乙烯醇共聚物（EVOH）作为两亲性聚合物，既有亲水的乙烯醇链段，又有疏水的乙烯链段，具有良好的力学强度和化学稳定性[8~11]。一般选用乙烯醇含量较高的EVOH进行共混改性，以达到改善膜亲水性能的目的，其乙烯含量在27%~44%之间[10]。

为了改善膜的亲水性，本文将EVOH与PVDF共混，通过熔融纺丝拉伸法制备了PVDF/EVOH中空纤维膜。分析探讨了EVOH的加入及不同拉伸比对PVDF中空纤维膜孔结构和膜性能的影响，为后续研发无溶剂绿色环保型亲水超滤膜提

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0104
收稿日期：2024-06-13
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52103035，52173038）
通讯联系人：陈凯凯，主要从事功能性纤维膜材料研究，E-mail: chenkaikai@sues.edu.cn

供了新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚偏氟乙烯：6010，阿科玛（常熟）氟化工有限公司；乙烯-乙烯醇共聚物：H171B，日本可乐丽株式会社；氯化钠（NaCl）：分析纯，生工生物工程（上海）股份有限公司；聚环氧乙烷（PEO）：PEO1000000，上海麦克林生化科技有限公司。

SHJ-20型同向双螺杆挤出机：江苏齐杰机械有限公司；5000N型电子拉力试验机：扬州市精博试验机械有限公司；Gemini300型扫描电子显微镜：德国卡尔蔡司有限公司；Nicolet iS20型傅里叶红外光谱仪：上海艾时微技术开发有限公司；D2 Phaser型X射线衍射仪：德国Bruker公司；ContourX-100型真彩色共聚焦扫描显微镜：德国Bruker公司；BSD-PB型泡压法膜孔径分析仪：北京贝士德科技有限公司；HCT-1型综合热分析仪：北京恒久科学仪器厂。

1.2 PVDF中空纤维膜的制备

1.2.1 *初生PVDF中空纤维膜的制备*：使用熔融纺丝法制备初生中空纤维膜。首先，在40 °C的鼓风干燥箱中将PVDF，NaCl和PEO干燥48 h。随后，将3种粉料按照Tab.1中的比例，在25 °C和100 r/min的条件下在混料机中混合均匀，制成复合粉料并倒入同向双螺杆挤出机中，利用在线切粒机进行造粒，得到纺丝母粒。最后，将得到的母粒加入同向双螺杆挤出机中，利用空气作为纺丝芯液，经喷丝头挤出，在空气中固化成型，经卷绕机卷绕，即获得初生PVDF中空纤维膜（P-0）。

1.2.2 *PVDF中空纤维膜的制备*：采用冷-热拉伸法制备PVDF中空纤维膜。在拉伸过程中设置固定冷拉比例，通过调整热拉伸比例来调控孔径。首先，在25 ℃下对初生PVDF中空纤维膜进行5%的冷拉伸，随后在100 ℃下进行热拉伸，拉伸比分别为95%（P-1），145%（P-2）和195%（P-3）。将拉伸后的中空纤维膜在80 ℃纯水浴中超声处理48 h，最终制得PVDF

Tab. 1 List of spinning conditions and parameters

Composition w(PVDF)/w(NaCl)/w(PEO) /%	Spinneret temperature/℃	Gradient spinning temperature/℃	Winding speed /(r·min^{-1})	Spinning solution	Coagulation composition
75/20/5	220	150/160/180/200/220/220	10~15	Air	Air

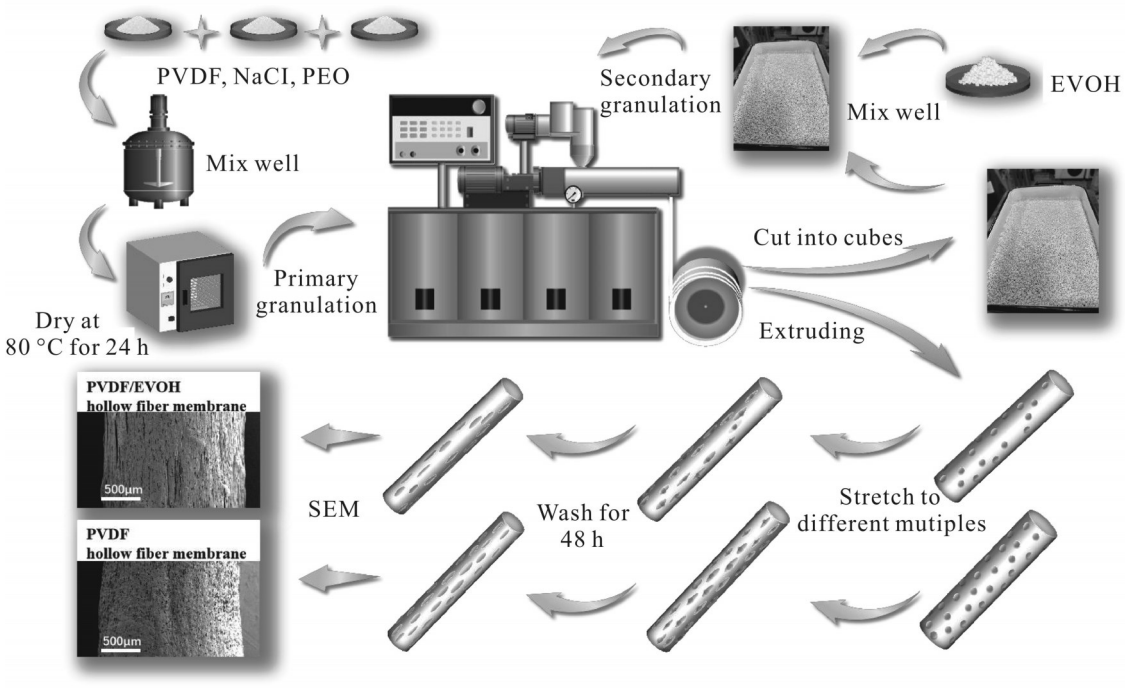


Fig. 1 Flow chart of PVDF/EVOH hollow fiber membrane preparation

中空纤维膜。

1.3 PVDF/EVOH中空纤维膜的制备

1.3.1 初生PVDF/EVOH中空纤维膜的制备:初生PVDF/EVOH中空纤维膜的制备方法同1.2.1节。首先将PVDF,NaCl,PEO和EVOH在40 ℃鼓风干燥箱中干燥48 h,其次,将PVDF,NaCl和PEO 3种母料按Tab.1的比例在高速混料机中均匀混合制成复合粉料,倒入双螺杆挤出机中,通过在线切粒机进行一次造粒,得到母粒。将得到的母粒与EVOH按照Tab.2的比例混合均匀后,再次加入同向双螺杆挤出机中,经线切粒机完成二次造粒,得到复合纺丝母粒。将得到的母粒喂入双螺杆挤出机中,通过喷丝头挤出,在空气浴中固化成型,卷绕机卷绕,得到初生PVDF/EVOH中空纤维膜。

1.3.2 PVDF/EVOH中空纤维膜的制备:PVDF/EVOH中空纤维膜的制备方法同1.2.2节。制备出PVDF/EVOH中空纤维膜(E-0,E-1,E-2,E-3)。

1.4 测试与表征

1.4.1 形貌观察与粗糙度测试:中空纤维膜内外表面及横截面的形貌结构采用扫描电子显微镜观察。先用刀片切断膜样,在样品台上用导电胶固定待测样品,经喷金处理后送扫描电镜观测台观察。

通过使用共聚焦扫描显微镜,在25 ℃下研究了中空纤维膜的三维形态和平均粗糙度(R_a)。随机选择中空纤维膜的一个区域以获得三维形态,粗糙度扫描以2.00 mm/s的速度完成,扫描频率为500.00 Hz,测量范围为5 μm×2 μm,通过算法程序计算R_a。

1.4.2 内部结构表征:中空纤维膜的内部结构使用傅里叶变换红外光谱仪表征。扫描次数为16次,扫描范围为400~4000 cm^{-1},光谱分辨率为4 cm^{-1}。将膜样品放置于差示扫描量热仪中,通入氮气30 min将空气排出,后继续通入氮气,以10 ℃/min的升温速率从25 ℃加热至800 ℃。采用X射线光电子能谱仪测试膜样品的元素含量,在刻蚀电压为3000 eV,束流为1 μA的条件下,使用氩离子枪对样品进行尺寸为1 mm的刻蚀减薄。

1.4.3 力学性能测试:使用电子拉力试验机测试膜的力学性能。在温度为25 ℃,拉伸速度为10 mm/min的条件下,每组试样测试6次取其平均值,经计算得出中空纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率。

1.4.4 渗透性能测试:使用泡点孔径分析仪测定膜样品的平均孔径及孔径分布。先将膜样品浸入乙醇中浸润10 min,后将其置于泡点孔径分析仪中,在氮气状态下进行测定,得到压力-流量变化曲线。经软件分析和计算,得到膜平均孔径及孔径分布情况。

截取一定长度的膜样品,将其置于正丁醇溶液中浸渍24 h,后取出并用滤纸擦拭表面的正丁醇溶液。先在湿态下称量,后将膜样品置于真空干燥箱中干燥48 h,并在干态下称量。孔隙率根据式(1)计算,每种膜取5个样品,计算其平均值。

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{(\frac{\pi}{4})(D^2 - d^2)\rho l} \tag{1}$$

式中:ε——孔隙率,%;m_1——湿态下膜的质量,g;m_2——干态下膜的质量,g;ρ——正丁醇的密度,g/cm^3;D和d——分别为膜的外直径和内直径,cm;l——膜的长度,cm。

膜的水接触角使用光学接触角测量仪测量。水滴的体积固定为0.5 μL,多次测量后取平均值。中空纤维膜的纯水通量采用实验室自制测试装置。在25 ℃下,设置0.1 MPa的工作压力进行纯水通量测定。膜通量由式(2)计算。

$$J = \frac{V}{A \times t} \tag{2}$$

式中:J——纯水通量,L/(m^2·h);V——水溶液透过的体积,L;A——膜面积,m^2;t——过滤时间,h。

采用实验室自制过滤装置测定中空纤维膜的截留率,使用0.1 g/L的牛血清蛋白标准溶液(BSA),在工作压力为0.1 MPa的条件下,对膜样品进行1 h的预压。待出水膜通量稳定后通过紫外分光光度法检

Tab. 2 List of spinning conditions and parameters

Composition *w*(PVDF)/*w*(NaCl)/*w*(PEO)/*w*(EVOH)/%	Spinneret temperature /℃	Gradient spinning temperature /℃	Winding speed /(r·min^{-1})	Spinning solution	Coagulation composition
65/20/5/10	220	150/160/180/200/220/220	10~15	Air	Air

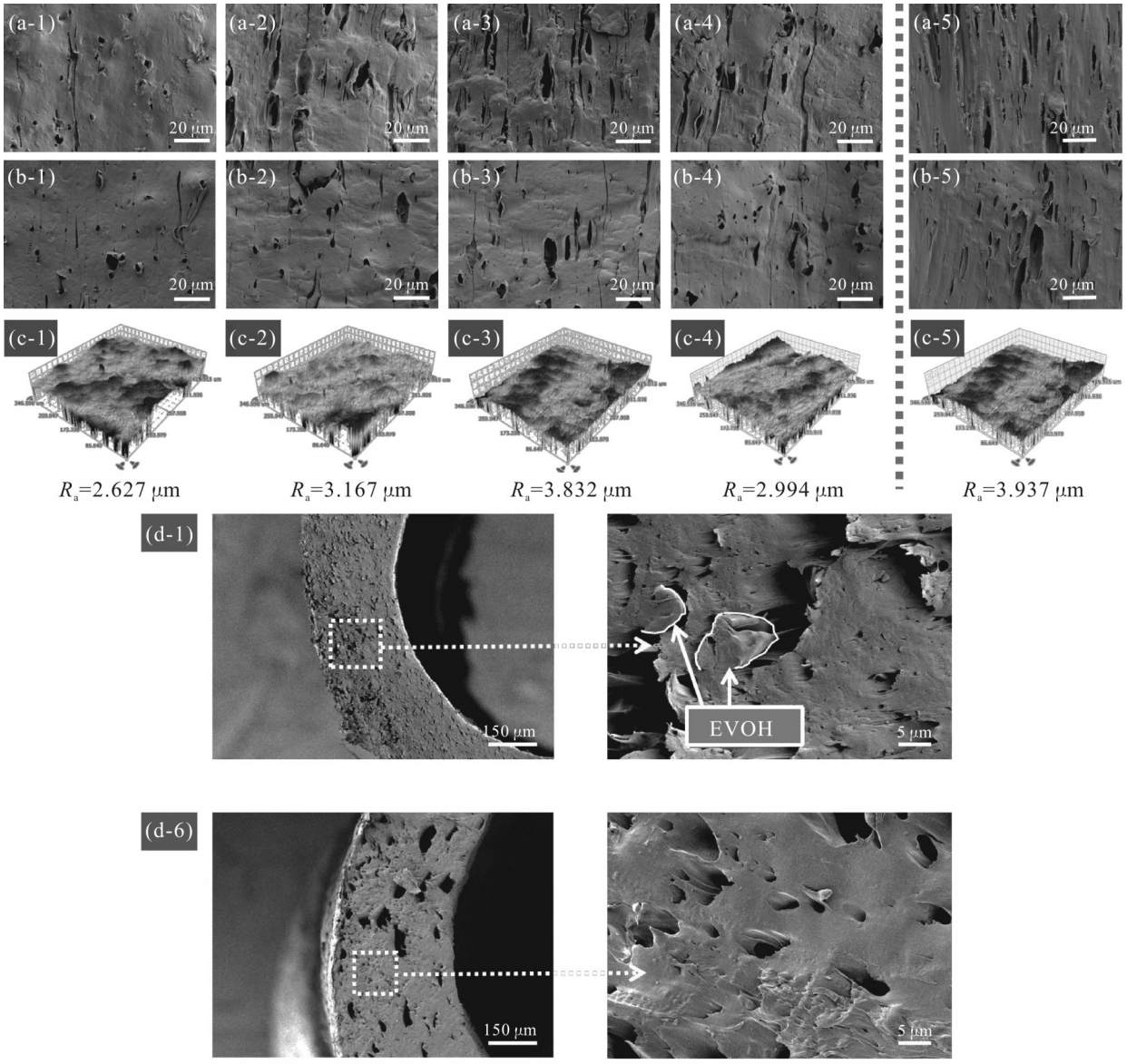


Fig. 2 Scanning electron micrograph of hollow fiber membranes: (1) E-0; (2) E-1; (3) E-2; (4) E-3; (5) P-2; (6) P-0; (a) outer surface; (b) inner surface; (c) outer surface roughness; (d) cross section

测出水的BSA浓度。膜的截留率计算公式为：

$$R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \tag{3}$$

式中：R——截留率，%；C_1——原液浓度，g/L[10]；C_2——透过液浓度，g/L[10]。

2 结果与讨论

2.1 EVOH和拉伸比对膜结构的影响

2.1.1 *形貌分析*：Fig.2为不同拉伸比的中空纤维膜形貌图及膜表面粗糙度。Fig.2(a)和Fig.2(b)分别表示膜外表面和内表面形貌。从图中可以观察到，膜内外表面均较为粗糙，这是由于喷丝板与熔体在纺丝过程中存在剪切应力，导致了鲨鱼皮现象[10]。而内表面的粗糙度相对较低。这是因为N_2作为孔流体可以降低喷丝板与熔体内表面之间的剪应力。

Fig.2(d)是PVDF/EVOH中空纤维膜和PVDF中空纤维膜的截面形貌图。观察可知，E-0膜孔相对P-膜较为均匀致密，且其中存在明显EVOH与基质相产生的界面形态，这表明EVOH的加入有效缩小了膜孔径。另外，从膜截面形态可以看出，P-0膜截面孔完整的暴露于表面，而E-0膜截面存在部分孔被遮掩的情况，这使EVOH/PVDF中空纤维膜应力较大，

不易切断。

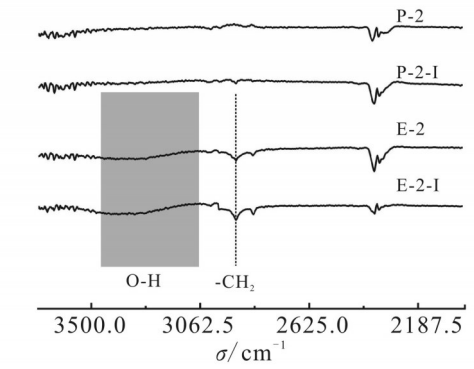
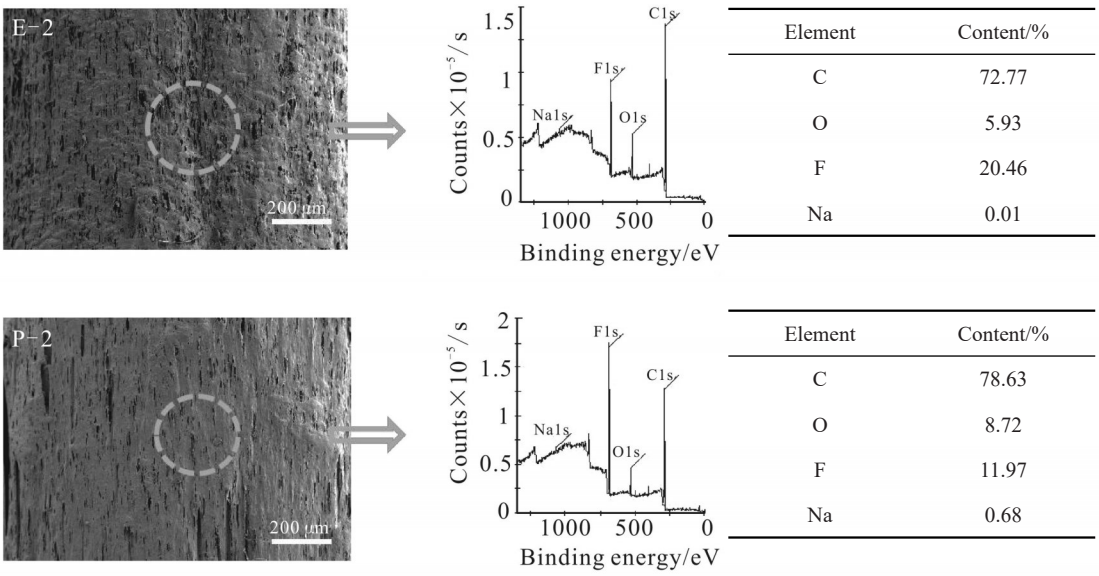


Fig. 3 FT-IR spectra of hollow fiber membrane
where P-2-I is PVDF hollow fiber membrane before extraction; E-2-I is PVDF/EVOH hollow fiber membrane before extraction

无论是中空纤维膜形貌还是粗糙度,后拉伸处理对其都有重要影响。从Fig.2(a)可观察到,随着拉伸比的增加,中空纤维膜表面孔变得细长,单位面积孔道数变多。这主要是因为功能性粒子与PVDF之间相容性较差,在外力作用下,膜内外表面都发生了一定的界面分离,形成中空纤维膜的界面孔。随着拉伸过程的进行,孔隙沿径向变长。特别是,在拉伸150%或200%后,界面层几乎完全分离,形成了足够的界面孔隙(Fig.2(a))。另一方面,功能性粒子在后拉伸结束后的萃洗过程也会形成一部分溶出孔。中空纤维膜的多重孔结构促进了孔隙间的连接贯通,提高了PVDF/EVOH中空纤维膜的渗透性能。从Fig.2(c)可观察到,膜表面粗糙度随拉伸比的增加呈先增大后减小的趋势,从2.627 μm增至3.167 μm后又降至2.994 μm,这与外表面形貌图的变化趋势吻合。这是因为拉伸倍数过大时,中空纤维膜孔会出现细颈现象。中空纤维膜内部的大分子链段无序缠绕,随着分子链段的运动,向有序的伸长状态转变,而中空纤维膜表面粗糙度随着膜内部结构转变为有序状态时逐渐降低[10]。Tab.2为不同拉伸比中空纤维

Tab. 3 Outer diameter, inner diameter and wall thickness of PVDF/EVOH hollow fiber membranes with different stretch ratios

Sample	*OD*/mm	*ID*/mm	Wall thickness/mm
E-0	1.96+0.22	1.30+0.12	0.33+0.06
E-1	1.79+0.16	1.27±0.09	0.26+0.03
E-2	1.72+0.15	1.24+0.12	0.24±0.04
E-3	1.66+0.20	1.22+0.14	0.22±0.03
P-2	1.90±0.05	0.99±0.07	0.54±0.21



Element	Content/%
C	72.77
O	5.93
F	20.46
Na	0.01

Element	Content/%
C	78.63
O	8.72
F	11.97
Na	0.68

Fig. 4 XPS scan and elemental content table of hollow fiber membranes

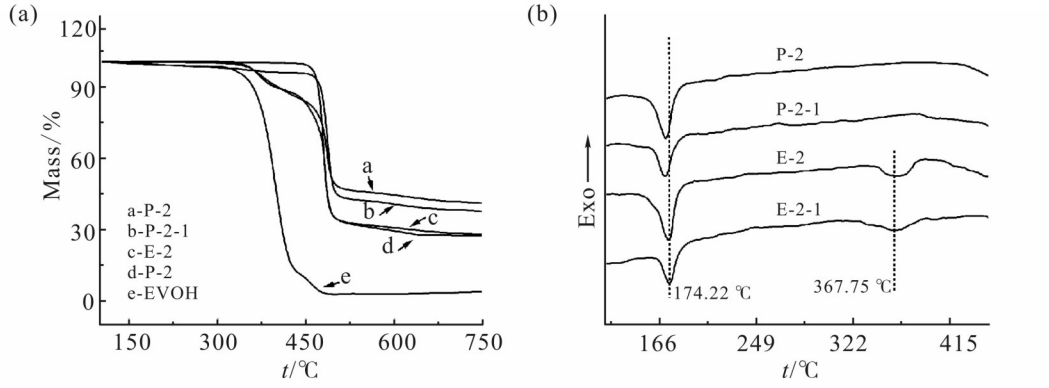


Fig. 5 (a) TGA profile of hollow fiber membranes and functional energy particles; (b) DSC profile of hollow fiber membranes

膜的内外径及壁厚参数，由表可知，膜的内外径及壁厚随拉伸比的增加而降低。

2.1.2 FT-IR和XPS分析：不同官能团的分子振动特性不同，其在红外吸收光谱上会表现出明显的差异。Fig.3为制备膜的FT-IR谱。与PVDF膜（P-2，P-2-I）相比，PVDF/EVOH中空纤维膜在3000~3500 cm^{-1}和2944 cm^{-1}出现特征峰，分别对应—OH伸缩振动和—CH_2反对称伸缩振动，结果表明，EVOH成功地引入到膜中。

为了进一步验证EVOH与PVDF的共混情况及膜萃洗情况，对膜样品进行XPS扫描测试。由Fig.4可知，PVDF/EVOH中空纤维膜表面F元素含量为11.97%，明显少于原膜，这与膜制备原料的配比基本吻合。由于EVOH的加入，C和O元素占比明显增大，这在XPS的表征结果得到进一步印证，而水洗后的P-2也含O元素，考虑是膜表面暴露在空气中，吸附大量O_2导致，而水洗后的膜E-2，P-2残留极少Na元素，这说明膜中致孔剂基本被超声洗出。

2.1.3 热分析：Fig.5(a)为中空纤维膜和EVOH的TGA曲线。由图中可以看出，EVOH的初始分解温度为310 ℃，PVDF中空纤维膜的初始分解温度为438.1 ℃，而PVDF/EVOH中空纤维膜的初始温度约为310 ℃。从Fig.5(a)中可以观察到，温度到达500 ℃时，EVOH基本完全分解，而中空纤维膜均未完全分解，有一定的质量保留率。一方面，水洗前后的中空纤维膜存在质量保留率差异，Fig.5（a）可以观察到，水洗前后中空纤维膜质量保留率差值约为20%，NaCl在N_2气氛下的热分解温度为1400 ℃，熔点801 ℃，这表明中空纤维膜中的NaCl和PEO被超声洗出。另一方面，水洗后的中空纤维膜E-0，P-0均未完全分解，可能存在部分致孔剂残留，基质PVDF与部分致孔剂NaCl等未完全分解。由以上分析可知，纺丝温度和实际应用温度远远达不到膜组分的分解温度。因此，PVDF/EVOH膜表现出良好的热稳定性。

Fig.5(b)为膜的DSC曲线。从图中可以观察到，PVDF/EVOH膜在367.75 ℃处出现独立峰，表明此次制备是物理共混[11]，膜组分之间产生了界面层[3]。EVOH的加入使膜的熔融温度升高，EVOH中的羟基会诱导PVDF发生结晶，从而提高PVDF的结晶度[12, 13]。

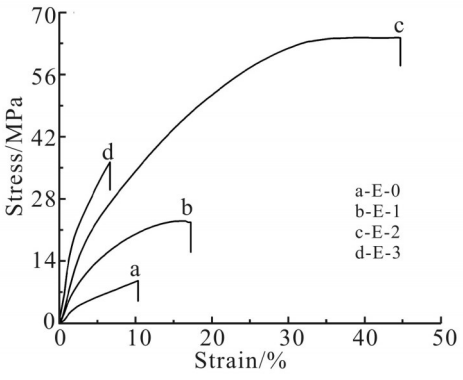


Fig. 6 Stress-strain curves of hollow fiber membranes

2.2 EVOH和拉伸比对膜性能的影响

2.2.1 拉伸强度：膜性能的重要指标之一是膜的力学性能。Fig.6为不同拉伸倍数的PVDF/EVOH中空纤维膜与PVDF中空纤维膜的应力-应变曲线。从图中可以看出，膜的拉伸强度随着拉伸比的增大先升高后降低。其中，E-2膜的拉伸强度可达64.3 MPa，说明拉伸比的增加在一定范围内能增强中空纤维膜的力学性能，随着拉伸比的进一步提高，膜的力学性

Tab. 4 Pore characterization of PVDF/EVOH hollow fiber membranes

Sample	*OD*/mm	*ID*/mm	Porosity/%
E-0	1.96±0.22	1.30±0.12	22.24±2.13
E-1	1.79±0.16	1.27±0.09	35.71±2.63
E-2	1.72±0.15	1.24±0.12	43.15±1.89
E-3	1.66±0.20	1.22±0.14	48.52±1.32
P-2	1.90±0.05	0.99±0.07	37.76±0.78

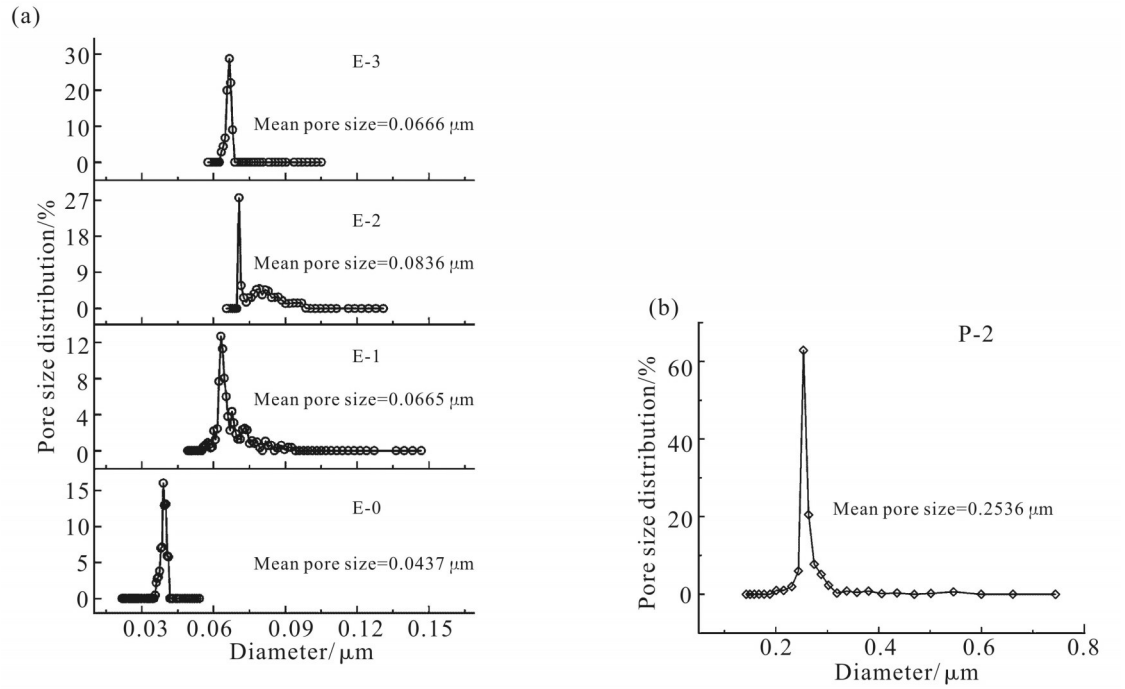


Fig. 7 (a) Pore size distribution of PVDF/EVOH hollow fiber membranes; (b) pore size distribution of PVDF hollow fiber membrane

能反而会降低。这可能是由于PVDF分子链在拉伸力的作用下,取向增加,拉伸力增强;而在拉伸比过大的情况下,加剧了膜的纤化现象,膜容易被拉断,所以膜的拉伸强度下降,且断裂伸长率减小。

由上文分析得知,E-2膜在不同拉伸比例的膜中力学性能最强,因此,将其与PVDF中空纤维膜在相同拉伸比例下(P-2)进行性能比较分析,从而探讨EVOH加入对膜的作用。从图中可以观察到,无论是拉伸强度还是断裂伸长率,E-2膜都优于P-2膜。

这是因为在共混体系中,EVOH本身含有分子内氢键和分子间氢键,使大分子链段运动受阻,膜强度急剧增加,从而在应力作用下,EVOH形成纤维状横晶[4]。另外,虽然PVDF与EVOH的相容性较差,但由于相对于致孔剂与基质相容性较差的薄弱界面而言,EVOH的加入反而在一定程度上减弱了基质与分散相容性差的程度,从而增强了共混膜的韧性。

2.2.2 孔径分布和孔隙率:为了进一步探究和比较EVOH的添加及拉伸比对中空纤维膜的影响,先后测试了不同拉伸比的PVDF/EVOH中空纤维膜和PVDF中空纤维膜的孔隙率、孔径大小及分布等。如Tab.4所示,与前面分析的形貌图相符合,中空纤维膜内、外径随拉伸比的增加而减小,孔隙率逐渐增大。Fig.7是2种膜不同拉伸比下的孔径分布、平均孔径图。

一方面可观察到,膜孔平均孔径随拉伸比增加先增大后减小,孔径分布也呈增大趋势,拉伸至

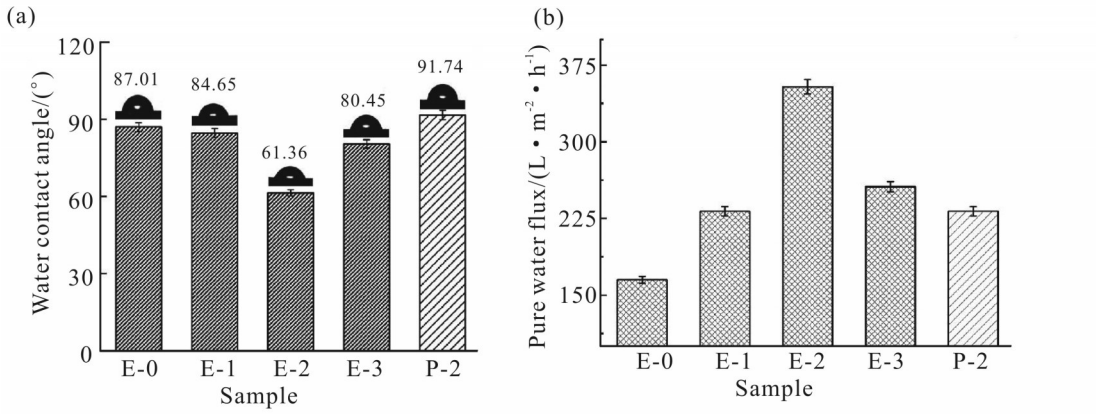


Fig. 8 (a) Water contact angle and (b) pure water flux of hollow fiber membranes

150%时，膜孔径达到0.0836 μm，此时基质相和分散相已完全分离，孔径达到最大，进一步拉伸会使孔形变细，从而使孔径变小[3]。另一方面，PVDF/EVOH中空纤维膜的孔径比PVDF中空纤维膜小，其最大孔径为0.08 μm，比PVDF膜的0.2536 μm小，说明EVOH的分子间作用力更强，所以比PVDF的密实度更强，进一步提高了分离精度，更利于截污。这与前文中的形貌图测试分析结果相吻合，说明对分离精度较高的中空纤维膜进行了多重孔设计，通过添加EVOH有效调控了膜孔结构。

2.2.3 渗透性能：PVDF本身是疏水性材料，EVOH的加入可以提高膜抗污染性[14]。膜的亲水性如Fig.8(a)所示，随着拉伸倍数的增加，水接触角明显下降后缓慢回升。从图中可知，一方面，PVDF/EVOH膜从原膜87.01°降低至61.36°后又增大至80.45°，对比PVDF中空纤维膜，其疏水性大大降低。这是由于膜表面的树皮结构粗糙多孔，随着拉伸的进行，膜表面孔径结构也发生改变，呈现伸长状态，当水滴落在膜表面时，水滴与膜表面的有效接触面积减小，部分水分子从膜表面的大孔中迅速渗入，这相对降低了水分子与膜之间的黏附力，故水接触角测量值偏小。另一方面，共混膜的水接触角较原膜明显减小，表明膜的亲水性得到了改善，这与前面的FT-IR分析结果是吻合的。EVOH与PVDF的共混有效改善了膜的亲水性。这是由于共混膜表面含有较多羟基，较好的结合大量水分子，使膜的亲水性得到了提高。

Fig.9表示了PVDF/EVOH中空纤维膜截留性能受到不同拉伸倍数的影响。膜纯水通量随拉伸倍数增大先增大后减小，BSA截留率则略有浮动。这是由于中空纤维膜的膜孔先增大后缩小，纯水通量增加，即提高其通透性。但增大的膜孔会使牛血蛋白的大分子物质不会被膜截留，也就是说，膜的截留作用变差[15]。其中，E-2膜的孔径最大，但其截留率并未显著降低，仍保持在80%以上，这主要是由于它的糙度也达到了最大（如Fig.2所示），而糙度的增加使膜的截留率得到了一定的改善，从而使E-2膜的截留率保持在稳定状态。这也说明该膜属于超滤膜的范畴。

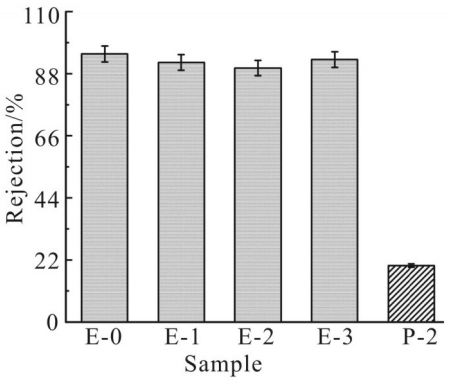


Fig. 9 BSA retention rate of hollow fiber membranes

从Fig.9可以观察到，PVDF/EVOH中空纤维膜的BSA截留率明显优于原膜，这主要是因为：一方面，随着EVOH的加入，膜孔径明显变小，分离精度进一步提高；另一方面，EVOH的加入导致基质相PVDF与分散相PEO及NaCl之间形成了多重界面层，经后拉伸形成多重界面孔[16,17]。当BSA分子经过膜通道时，易被吸附或沉积于膜孔之中，截留率进一步提高。而P-2膜的孔径较大，由于其表面粗糙且疏水，在加压一段时间后，表面易形成一层致密滤层[18]，可以截住少部分BSA分子，但截留率仍

远小于E-2。这说明EVOH的加入显著提高了膜的分离精度。

3　结论

本文采用熔融纺丝拉伸法成功制备了具有多重孔结构的无溶剂PVDF/EVOH中空纤维膜。利用EVOH的亲水性和相容性差异,通过共混和后拉伸使得基质相与分散相产生明显的界面孔隙。当拉伸比为150%时,由于EVOH分子间作用力强,拉伸强度达64.3 MPa;亲水性显著改善,水接触角为61.36°,孔径精确控制在0.03~0.09 μm之间,纯水通量明显提高,BSA截留率保持在80%以上。PVDF/EVOH制备工艺绿色环保,性能优异,具有高强度高通量,为制备高性能亲水性超滤膜提供了思路。

参考文献:

[1] 孙汇莲, 孙灵杰, 赵杨, 等. 水合物法处理实际复杂废水及高盐废水[J]. 化工进展, 2022, 41(12): 6672-6679.
Sun H L, Sun L J, Zhao Y, *et al*. Research on the application of hydrate- based method in the treatment of actual complex wastewater and high salt wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(12): 6672-6679.

[2] 肖长发, 何本桥, 武春瑞, 等. 我国中空纤维膜技术与产业发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2021, 23(2): 153-160.
Xiao C F, He B Q, Wu C R, *et al*. Development strategy of hollow fiber membrane technology and industry in China[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(2): 153-160.

[3] 冀大伟. 熔融纺丝-热拉伸法PVDF中空纤维膜结构设计与性能优化[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
Ji D W. Structural design and performance optimization of PVDF hollow fiber membranes via melt spinning and hot stretching method [D]. Tianjin: Tiangong University, 2021.

[4] 汤秀秀. TIPS法制备PVDF/EVOH共混微滤膜及结构调控[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
Tang X X. Preparation of PVDF/EVOH blend microfiltration membranes and structural regulation via the TIPS method. [D]. Tianjin: Tiangong University, 2018.

[5] Yan J J, Xiao C F, Huang Y, *et al.* Study of crystal structure and properties of poly (vinylidene fluoride)/graphene composite fibers [J]. Polymer International, 2022, 71: 26-37.

[6] Li M, Li J, Zhou M, *et al*. Super-hydrophilic electrospun PVDF/PVA- blended nanofiber membrane for microfiltration with ultrahigh water flux[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48416.

[7] Shen X, Xie T, Wang J, *et al*. Improved fouling resistance of poly (vinylidene fluoride) membrane modified with poly (acryloyl morpholine)- based amphiphilic copolymer[J]. Colloid and Polymer Science, 2017, 295: 1211-1221.

[8] Chen L, Cui R, Pan W, *et al*. Role of natural deep eutectic solvents (NADESs) in coagulation bath for PVDF- based membranes on enhanced permeation and separation of rare earth ions[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 683: 121836.

[9] 成功. EVOH和EVOH/PVDF改性膜的制备及抗污染性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
Cheng G. Preparation and anti- fouling performance study of EVOH and EVOH/PVDF modified membranes[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2018.

[10] 蔡巧云. PVDF/EVOH和PET/EVOH超滤膜制备及其抗污染性能的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
Cai Q Y. Preparation of PVDF/EVOH and PET/EVOH ultrafiltration membranes and their anti- fouling performance study [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.

[11] Xiang S, Tang X X, Rajabzadeh S, *et al.* Fabrication of PVDF/EVOH blend hollow fiber membranes with hydrophilic property via thermally induced phase process[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 301: 122031.

[12] 王思思, 赵洋, 程羽君, 等. 耐有机溶剂型分离膜的制备及应用研究进展[J]. 高分子材料程, 2024, 40(1): 159-167.
Wang S S, Zhao Y, Cheng Y J, *et al.* Progress in research of preparation and application of organic solvent resistant separation membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 159-167.

[13] 陈嘉智, 孟晓荣, 朱俊锋, 等. 一锅法制备高亲水聚偏氟乙烯-g-聚丙烯酸钠超滤膜及其抗蛋白质污染性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(5): 79-86.
Chen J Z, Meng X R, Zhu J F, *et al.* Preparation and protein anti-fouling properties of high hydrophilic polyvinylidene fluoride graft sodium polyacrylic acid ultrafiltration membranes by one-pot method[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(5): 79-86.

[14] 蔡巧云, 王磊, 苗瑞, 等. PVDF/EVOH共混膜制备及其抗污染特性的分析[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(1): 28-34.
Cai Q Y, Wang L, Miao R, *et al*. Preparation of PVDF/EVOH

blend membranes and analysis of its antifouling ability[J]. Membrane Science and Technology, 2015, 35(1): 28-34.

[15] 康冬冬, 邵会菊, 陈贵靖, 等. 聚偏氟乙烯/苯乙烯-马来酸酐共聚物复合膜中的偏析行为及膜性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 85-92.
Kang D D, Shao H J, Chen G J, *et at.* Segregation behavior and membrane properties of polyvinylidene fluoride/styrene- maleic anhydride composite membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 85-92.

[16] Ji D W, Xiao C F, Chen K K, *et al.* Solvent-free green fabrication of PVDF hollow fiber MF membranes with controlled pore structure via melt- spinning and stretching[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 621: 118953.

[17] Guo H, Zhang Z, Zhu Y. Study on the effect of stretching behavior on the properties of PVDF films and mechanism[J]. Polymer, 2024, 297: 126884.

[18] 吴公政, 王磊, 王珮, 等. 超滤膜材料对SiO_2-有机物膜污染行为的影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 1511-1515.
Wu G Z, Wang L, Wang P, *et al*. The effect of ultrafiltration membrane materials on the combined fouling behavior of SiO_2-organic coexist foulants[J]. China Environmental Science, 2019, 39(4): 1511-1515.

Green Preparation of Poly(vinylidene fluoride)/Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer Blended Membranes with Multiple Pore Designs and Performance

Zhengjie Yue[1], Kaikai Chen[1], Qiming Wang[1], Yunlong Dai[1], Haibo Yan[1], Shuang Zhang[1]
Jingjing Yan[1], Changfa Xiao[1,2]
(*1. School of Textiles and Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300380, China*)

ABSTRACT: In order to further improve the permeability of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) hollow fiber membranes, PVDF/ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) hollow fiber membranes were prepared by melt-spinning and stretching method, and multiple pore structure PVDF hollow fiber membranes were successfully prepared. Primary hollow fiber membranes were prepared by melt blending PVDF, EVOH and functional particles, and the compatibility difference between the two phases was utilized to explore the effects of different stretching ratios on the pore structure as well as the performance of hollow fiber membranes by designing the multiple pore structure through post-stretching. The results show that EVOH can significantly improve the hydrophilicity and porosity of the prepared membranes. When the stretch ratio reaches 150%, the water contact angle reaches 61°, and the pure water flux reaches 354 L/($m^2 \cdot h$). Meanwhile, no organic solvent and toxic reagent were used in the preparation process, which realizes the green preparation of PVDF hollow fiber membrane.

Keywords: poly(vinylidene fluoride); ethylene vinyl alcohol copolymer; hollow fiber membrane; melt-spinning and stretching method; multiple pores; permeability