宁波材料所开发出超亲/超疏聚偏氟乙烯微孔膜

含氟聚合物树脂具有低表面能、良好的热稳定性、化学稳定性、耐候性等突出特点，广泛应用于高性能防腐、防污涂料、防腐内衬、包装膜以及分离膜材料等领域。特别是聚偏氟乙烯（PVDF）由于良好的加工性能已经被大量用于超、微滤平板及中空纤维膜的制造，在膜生物反应器（MBR）处理市政污水和工业污水方面发挥重要的作用（Journal of Membrane Science,2011, 375, 1-27）。

微、纳多孔结构调控是制备高性能（高通量、窄孔径分布、低污染等）聚偏氟乙烯微孔膜的关键因素。目前，聚偏氟乙烯微孔膜的制备原理主要是非溶剂诱导相分离（Nips）以及热致相分离（Tips），非溶剂诱导相分离方法通常会产生较大的指状孔，而指状孔的存在不利于膜的使用强度，并且指状孔的贯穿增加了膜表面产生缺陷的几率。

热致相分离通过液液分相可以制备出具有高连通孔结构的微孔膜，并通常没有较致密皮层，且由于制备温度较高（通常高于PVDF的熔融温度），亲水化改性较困难，因此该种结构的膜在使用过程中易吸附堵塞污染，造成通量衰减严重。

中科院宁波材料技术与工程研究所功能膜团队发展了一种非溶剂辅助热致相分离的方法（Nat-ips）（Desalination, 2012, 298,99-105），制备出具有互穿网络双连续结构的聚偏氟乙烯微孔膜，即采用聚偏氟乙烯的非优良溶剂、在低于聚偏氟乙烯熔点的温度下得到热力学稳定聚合物溶液，通过降低温度以及采用非溶剂的方法，诱导聚偏氟乙烯发生相分离，并且降低其动力学分相速度，得到孔径分布窄、孔径大小可控调节的微孔膜。

为了改善其亲水性，进一步采用原位聚合的方式，在聚偏氟乙烯相分离过程中，一步法将亲水性聚合物网络固定在膜本体中，得到永久亲水性的聚偏氟乙烯微孔膜，并改善了其抗污染性能（Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 9131-9137）。

基于上述相分离控制及原位改性方式，近期该团队薛立新研究员、刘富副研究员首次提出并发展了一种同时具备水下超疏油以及油下超疏水特性的聚偏氟乙烯微孔膜（接触角均超过150度），并发表于国际材料领域期刊Advanced Materials （影响因子14.892, Adma. 201305112R2，已接受）。该膜在空气当中可转换为超强的亲水及亲油特性（接触角均接近0度）。

课题组主要通过聚合物软模板剥离、非溶剂辅助热致相分离及原位改性的复合方式在微孔膜表面构筑了具有微孔与沟壑、以及微米花瓣和纳米级微纤复合的多层次结构（如图1所示）。该PVDF微孔膜对于化工行业中难分离处理的微米级及纳米级的油包水乳液和水包油乳液均具有良好的分离效果，分离纯度达到99.9%以上，有效分离尺寸达到20纳米（如图2所示）。

该PVDF微孔膜表现出独特的水下超疏油/油下超疏水智能转换特点。经过20个循环的油水分离实验，表现出稳定的运行通量（如图3所示）。该膜可以大面积、连续化制备，重复稳定性好，有望用于钢厂废水除油，油田回注水处理以及多种油性溶剂除水处理等领域。

该工作已经申请中国国家发明专利4项，并得到国家自然科学基金、“ 863 ”计划及国际合作项目的支持。

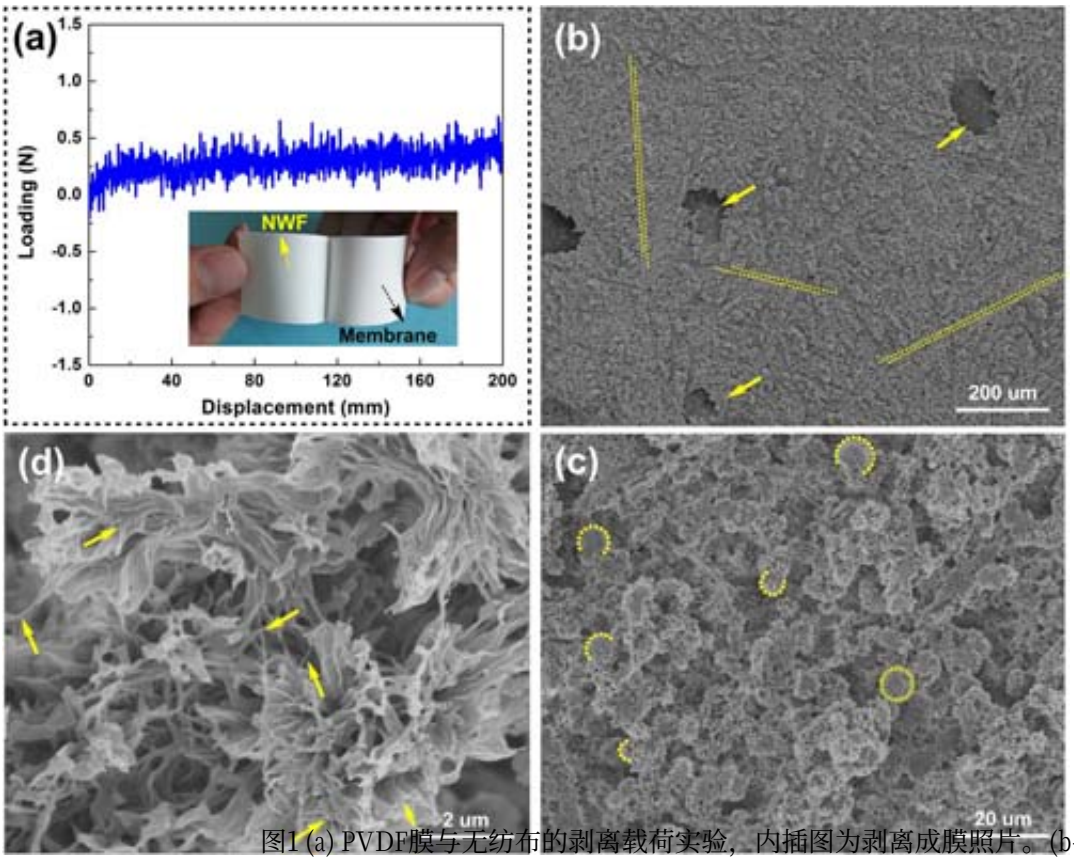

图1 (a) PVDF膜与无纺布的剥离载荷实验，内插图为剥离成膜照片。(b-d) 膜表面电镜照片（尺度分别为200微米，20微米，2微米）

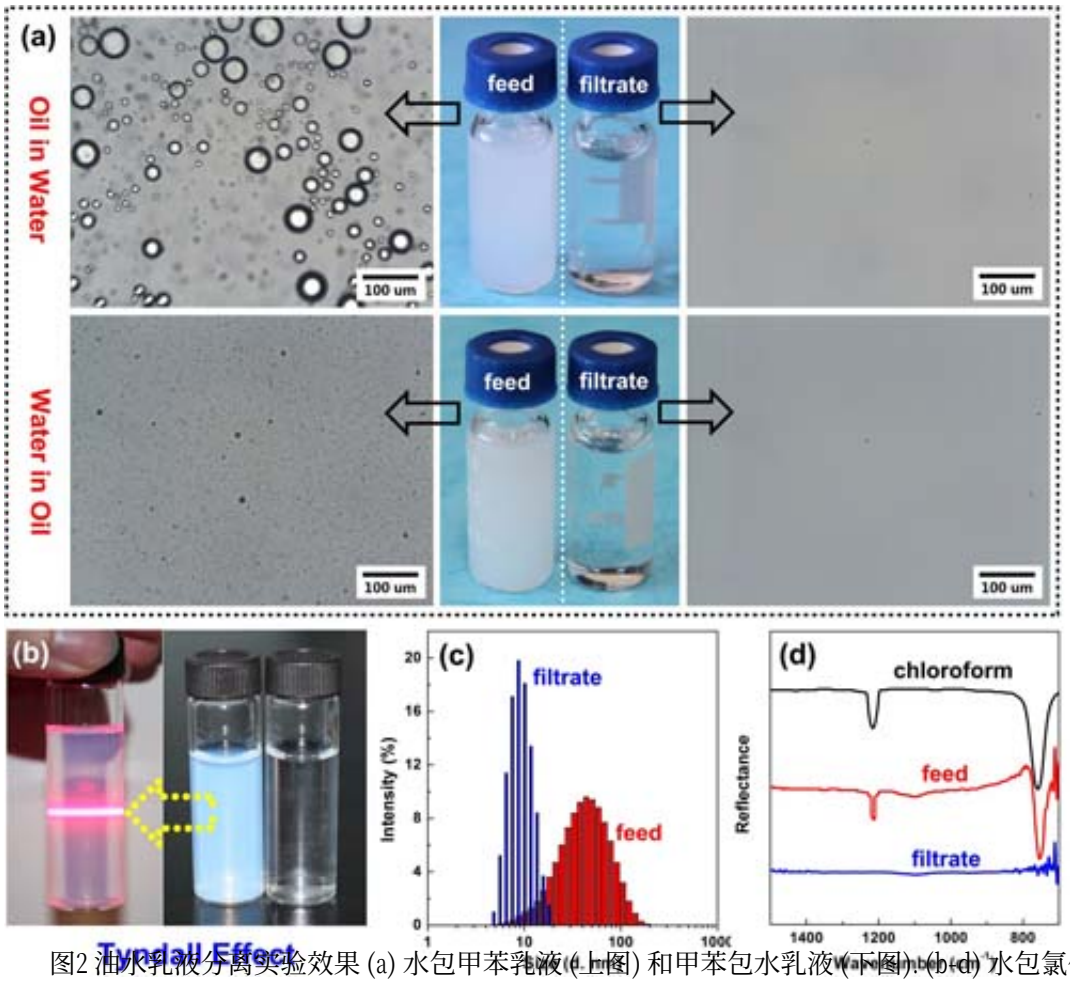

图2 油水乳液分离实验效果 (a) 水包甲苯乳液（上图）和甲苯包水乳液（下图）；(b-d) 水包氯仿微乳液（b）Tyndall 效应（c）动态光散射检测液滴尺寸分布（d）过滤前后溶液红外谱图

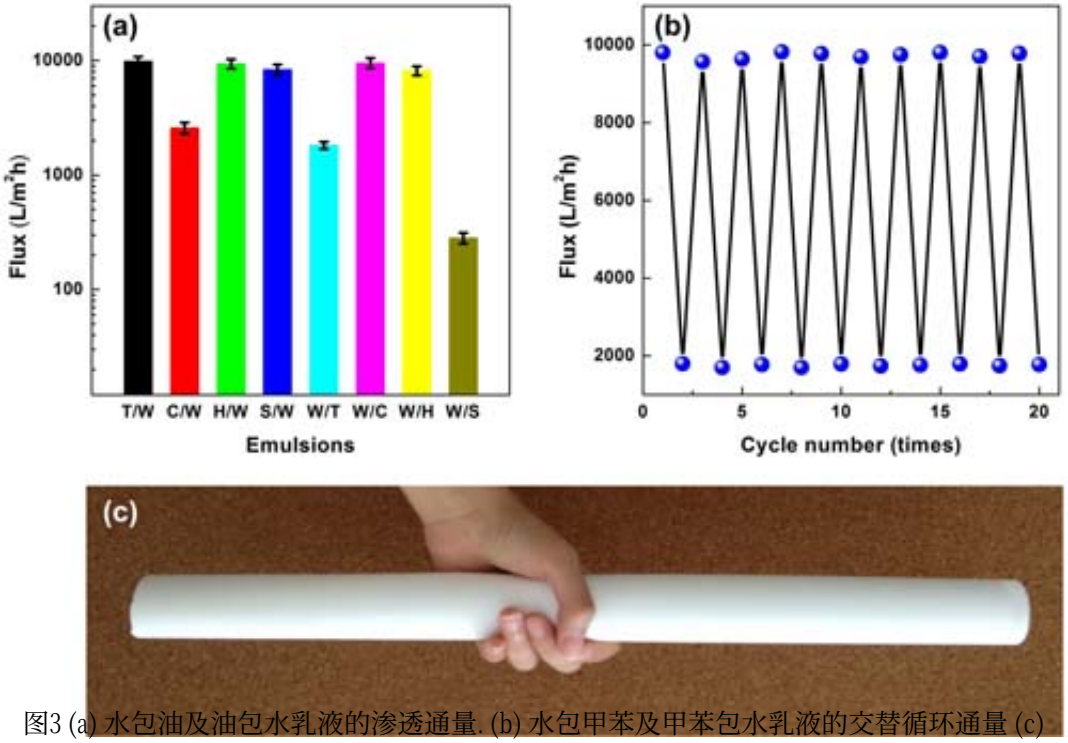

图3 (a) 水包油及油包水乳液的渗透通量. (b) 水包甲苯及甲苯包水乳液的交替循环通量 (c) 大面积高强度超亲/超疏转换特性聚偏氟乙烯微孔膜

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/55928.html