

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.002

非织造布结构对 PVC-C/PET 复合膜的结构与性能影响

詹晓梅¹,程继锋¹,邵会菊²,秦舒浩^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要:以 PVC-C 为成膜聚合物, *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)为溶剂, 以聚对苯二甲酸乙二酯(PET)非织造布为支撑层, 将凝固涂层工艺与非溶剂诱导相分离法相结合, 制备了 PVC-C/PET 复合多孔膜。通过接触角测量仪、场发射扫描电子显微镜、孔径分布、孔隙率、纯水通量、碳素墨水截留、拉伸试验等系统研究了非织造布结构对 PVC-C/PET 复合膜孔结构和渗透性能的影响。结果表明, 采用密度小、结构疏松的 PET 非织造布作为 PVC-C 微孔膜的支撑材料, 制得的 PVC-C/PET 复合膜表面开口程度增加, 内部海绵状结构更疏松, 孔隙率增大, 降低了跨膜阻力, 纯水通量从 88.49 L/(m²·h) 提高到 186.85 L/(m²·h), 与原膜相比提高了 211.1%。此外, PVC-C/PET 复合膜具有良好的截留性能, 对碳素墨水截留率均保持 99% 以上, 同时复合膜的拉伸强度和断裂伸长率明显增大。

关键词:氯化聚氯乙烯; 非织造布; 非溶剂诱导相分离; 微滤膜; 力学性能

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0006-07

Effect of Non-woven PET Fabrics with Different Microstructure on the Structure and Properties of PVC-C/PET Composite Membranes

Zhan Xiaomei¹, Cheng Jifeng¹, Shao Huiju², Qin Shuhao^{1,2}

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The chlorinated polyvinyl chloride (PVC-C) porous membrane was fabricated on the polyethylene terephthalate (PET) non-woven fabric by non-solvent induced phase separation (NIPS) combined with coagulation coating process. The properties of non-woven fabric and PVC-C/PET composite membranes were evaluated from pure water contact angle, field emission scanning electron microscope (FESEM), pore size distribution, porosity, pure water flux, carbon ink rejection and tensile testing. The forming mechanism of PVC-C/PET composite membranes was investigated according to the effects of non-woven fabric microstructure. The results indicate using PET nonwovens with low density and loose structure as the support material of PVC-C microporous membrane, the surface opening degree of PVC-C/PET composite membrane is increased, the internal sponge structure is more loose, the porosity is increased, and the cross membrane resistance is reduced. The PVC-C/PET composite membranes obviously exhibited higher pure water flux of 186.85 L/(m²·h), which is increased by 211.1% compared with the membrane without support layer [88.49 L/(m²·h)]. The rejection to ink suspension is over 99%. Furthermore, the tensile strength and elongation at break of composite membrane is also greatly improved on account of the special microstructure of non-woven fabric.

Keywords: chlorinated polyvinyl chloride; non-woven fabric; non-solvent induced phase separation; microporous membrane; mechanical property

膜分离是一种绿色高效的分离技术, 广泛应用于水处理、食品工业、生物分离、能量储存、医药除菌等领域^[1-5]。氯化聚氯乙烯(PVC-C)是PVC进一

步氯化改性的产品, PVC-C除了兼有PVC的很多优良性能外, 它的耐酸碱、抗微生物腐蚀、耐热性、可溶性、阻燃性、力学性能等均比PVC有较大的提

基金项目: 贵州省高层次人才项目 ([2015]4014, [2019]5633), 贵州省科技计划项目 ([2019]1422)

通讯作者: 秦舒浩, 博士, 研究员, 主要从事聚合物结构与性能研究 E-mail: qinshgzh@163.com

收稿日期: 2019-12-14

引用格式: 詹晓梅, 程继锋, 邵会菊, 等. 非织造布结构对 PVC-C/PET 复合膜的结构与性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2): 6-12.

Zhan Xiaomei, Cheng Jifeng, Shao Huiju, et al. Effect of non-woven PET fabrics with different microstructure on the structure and properties of PVC-C/PET composite membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 6-12.

高^[6-8]。因此PVC-C是一种很有发展潜力的分离膜材料,应用前景十分广阔。但将PVC-C作为基膜材料制备膜产品时,存在通量低、力学性能不足等缺点。聚对苯二甲酸乙二酯(PET)非织布具有良好的透气性能和耐老化性能,易与其它滤料复合且其力学性能好,能有效延长使用寿命,减少能耗,降低成本^[9-11]。有研究者为机械地加固膜,先将PVC-C溶于挥发性溶剂中,然后直接把PET非织造布在PVC-C溶液中浸泡,干燥后形成平板膜^[12]。但这种方法制备的膜厚度不均匀,皮层过厚,导致跨膜阻力增大,通量小。笔者将凝固涂层工艺与非溶剂诱导相分离法(NIPS)相结合,制备PVC-C/PET复合多孔膜,显著提高了膜的强度和纯水通量。

为了给膜生物反应器的进一步研发提供数据和材料支撑,要求制备的多孔膜的孔径应该在0.01~0.5 μm之间,因为它们必须能阻拦活性污泥和微生物,但能够使纯水透过,然后被泵吸出来^[13-15]。为尽量减少分离过程的能耗,应尽量扩大膜孔覆盖面积,因为膜的开孔程度和厚度是影响水渗透过程中过滤阻力的因素^[16-17]。同时,要求较窄的孔径分布,以提高膜的过滤精度。在采用非溶剂诱导相分离法(NIPS法)制膜的过程中,膜的微结构受到动力学和热力学的双重影响,如溶剂与非溶剂的交换速率、相分离的动力学、聚合物-溶剂-非溶剂相互作用和界面稳定性等因素^[18-21]。不同结构的非织造布通过影响铸膜液的分相过程,可以控制膜的孔径和孔隙率,充分改善高分子膜材料的分离性能。因此,笔者考察了在PVC-C/PET复合微孔膜的制备过程中非织造布结构对膜结构与性能的影响,以提高复合膜的透水性能与截留的精确度,为PVC-C/PET复合膜在膜生物反应器中的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC-C: 50℃下预先干燥12 h以上,山东旭东新材料股份有限公司;

N, N-二甲基乙酰胺(DMAc): 德国巴斯夫化学公司;

碳素墨水(851): 贵州博士化工有限公司;

PET非织造布: 上海天略纺织新材料有限公司。

1.2 仪器及设备

电动搅拌器: JJ-1型, 上海双捷实验设备有限公司;

数显恒温水浴锅: DRHH-2型, 上海双捷实验

设备有限公司;

台式刮膜机: HGM3125H型, 苏州圣悬自动化科技有限公司;

接触角测量仪: DKSH型, 德国KRUSS公司;

旋转黏度计: NDJ-5S型, 上海昌吉地质仪器有限公司;

浊度仪: 2100Q型, 上海世禄仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): Quanta FEG250型, 美国FEI公司;

衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)仪: 6700型, 美国尼高力仪器公司。

1.3 复合膜的制备

采用凝固涂层工艺和非溶剂诱导相分离法(制备氯化聚氯乙烯(PVC-C)/PET复合微滤膜,其制备工艺如图1所示。以DMAc为溶剂,以质量分数20%的PVC-C为成膜聚合物,制备铸膜液,待铸膜液溶解均匀后,静置脱泡24 h,保持室温25℃和60%相对湿度。先将PET非织造布放置在玻璃板上,用胶带固定,再将铸膜液浇铸在固定了PET非织造板的玻璃板上,用提前设定好程序的自动刮膜机刮膜后,取出玻璃板立即浸入凝固浴(去离子水)中。将制备的非织造布复合膜在纯水中保存2 d,每天更换两次水,以保证膜中残留溶剂的完全去除。



图1 PVC-C/PET复合膜的制备工艺

1.4 测试与表征

非织造布平滑度按照GB/T 456-2002测试。

非织造布水接触角测试: 用接触角测试仪来表征非织造布复合膜的亲水性能, 室温下进行测试, 每个样品测试5次。

微结构表征: 采用FESEM观察复合膜样品的表、截面形貌, 并且根据这些图片在Nano Measurer 1.2软件计算膜的表面孔径及孔径分布。

孔隙率测试: 利用干湿称重法^[22]测量复合膜孔隙率。将充分吸水的样品表面的水分仔细清理干净称湿重, 然后放入50℃的烘箱里烘5 h, 再称干重。用公式(1)计算孔隙率。

$$\varepsilon = \frac{\Delta w_1 - \Delta w_2}{A \times \Delta d \times \rho_w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Δw_1 ——复合膜的含水量, g;

Δw_2 ——非织造布的含水量, g;

Δd ——复合膜的厚度与非织造布厚度的差值, cm;

A ——膜面积, cm^2 ;

ρ_w ——25℃下的水密度, 0.997 g/cm^3 。

纯水通量测试:膜的水通量是指保持测试温度为 25℃,在一定压强下,单位面积的膜在单位时间内通过的被测试溶液的体积,按公式(2)进行计算:

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (2)$$

式中: J ——纯水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

V ——透过液体积, L;

A ——有效膜面积, m^2 ;

Δt ——运行时间, h。

碳素墨水截留率测试:采用去离子水配制浓度为 0.01 g/L 的碳素墨水悬浮液,测试压强为 0.1 MPa。分别收集原液和透过液,用浊度仪测定原液和透过液的浊度,然后根据浊度和碳素墨水溶液的标准转换曲线计算出透过液的浓度。通过公式(3)计算出复合膜对碳素墨水颗粒的截留率。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_F}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中: R ——截留率, %;

C_p ——透过液浓度, g/L;

C_F ——原液浓度, g/L。

力学性能测试:选择薄膜和薄片按照 GB/T 1040.3-2006 测试拉伸强度,对制备的纯 PVC-C 膜和 PVC-C/PET 复合膜进行测试。拉伸速率为 10 mm/min,按要求将膜片切割成边缘光滑且无缺口的样条,样条宽度为 15 mm,长度为 200 mm。

使用数显千分尺测定样品的厚度,在膜的不同部位测量 5 次取平均值。

化学稳定性测试:分别在 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液中进行化学稳定性试验。PVC-C/PET 复合膜在 HCl 或 NaOH 溶液中浸泡 3 d;后将膜从溶液中取出,用去离子水彻底冲洗,并测量 PVC-C/PET 复合膜的透水性能;之后从膜池中取出膜,浸泡在溶液中 3 d 后再进行透水性能测试。上述试验共重复 5 次。对 PVC-C/PET 复合膜进行酸碱处理后,采用 ATR-FTIR 对复合膜的表面进行分析。

2 结果与讨论

2.1 非织造布结构分析

PET 非织造布中纤维之间相互交错、堆砌,无

规则排列,形成一种杂乱的三维立体网状空间结构。表 1 列出三种不同结构的 PET 非织造布的参数。密度越大的非织造布,厚度越小,表面越光滑,这是因为密度大的非织造布纤维被压得更紧实,纤维之间缠结更多。相反,密度小说明纤维之间的缠结较松。

表 1 三种非织造布的主要参数

非织造布型号	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	厚度 / mm	平滑度 / s
A	0.83	0.094	27.26
B	0.75	0.098	14.16
C	0.61	0.140	1.31

图 2 为三种 PET 非织造布的表面结构及接触角。从图 2a, 2b 和 2c 明显可以看出,密度较大的非织造布 A 和 B 的纤维之间的交联程度大于密度较小的非织造布 C。三种不同结构的 PET 非织造布制得的膜的接触角随时间的变化如图 2a, 2b 和 2c 所示。密度较小的 PET 非织造布的接触角比密度大的 PET 非织造布的接触角小,润湿得更快。这是因为 A 型和 B 型 PET 非织造布纤维交联度高,纤维之间的连接点较紧实,可能导致水滴不容易铺展和润湿^[10]。C 型 PET 非织造布的纤维交联度低,纤维之间的连接点较松,水滴更容易铺展和润湿。非织造布的三维立体网状空间结构有利于加强颗粒的分散、截留与捕集作用,使得非织造布也具有一定的过滤效果,但它并不能截留微米级以下的污染颗粒。

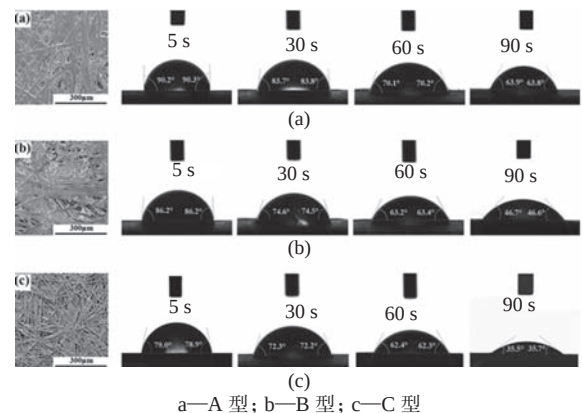


图 2 三种 PET 非织造布的表面结构及接触角

2.2 复合膜结构分析

按照 1.3 所述方法制膜,设置无支撑层的纯 PVC-C 膜作对比实验。以非织造布 A 型号, B 型号, C 型号制得 PVC-C/PET 复合膜分别记为 Ma, Mb, Mc。纯 PVC-C 膜记为 M0。图 3 为纯 PVC-C 膜和采用不同结构的非织造布作支撑层的 PVC-C/PET 复合膜的上表面的 FESEM 图像。纯 PVC-C 膜 M0 的表面比较致密,虽然有孔存在,但是孔是不

贯通的。而PVC-C/PET复合膜的表面开孔程度增加,这是由于以非织造布作为支撑层,在相分离过程中膜的横向收缩较小,因此表面孔较多。

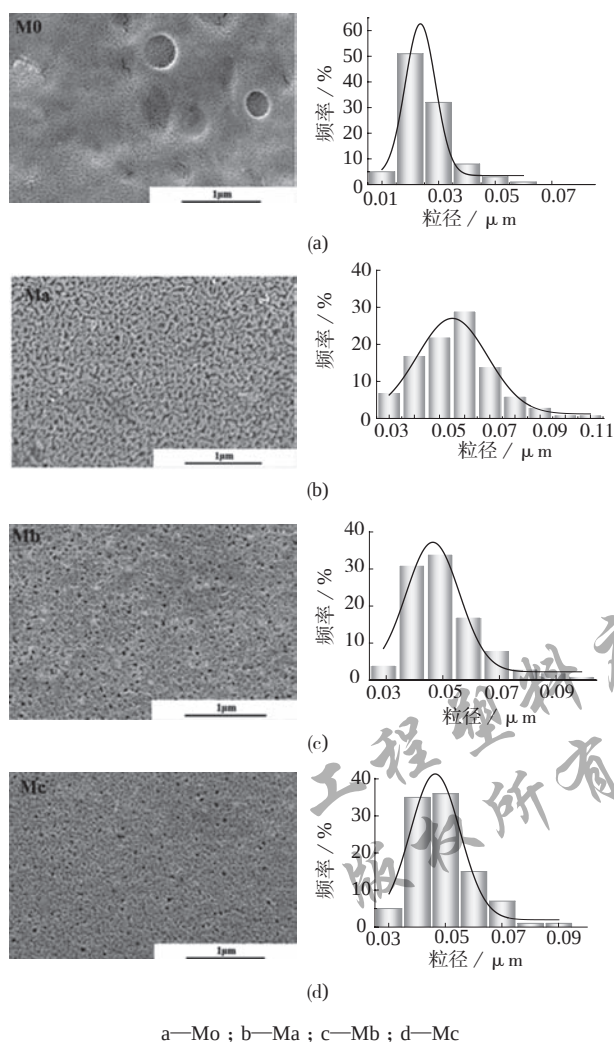


图3 纯PVC-C膜和三种PVC-C/PET复合膜的表面形貌及膜表面孔径分布

表2为制备的膜表面的孔径、孔径分布及孔隙率。

表2 制备的膜表面的孔径、孔径分布及孔隙率

样品编号	最小孔径/ μm	最大孔径/ μm	平均孔径/ μm	孔隙率/%
M0	0.01	0.06	0.03	19.95
Ma	0.03	0.11	0.06	28.83
Mb	0.03	0.10	0.05	30.37
Mc	0.03	0.09	0.05	35.12

从膜的表面孔径分布情况可以看出, M0膜的孔径分布较窄, 采用非织造布作支撑层后孔径分布变宽, 但随着支撑层非织造布密度的降低, PVC-C/PET复合膜的孔径分布逐渐变窄, 说明C型非织造布作支撑层制备的PVC-C/PET复合膜的表面孔径大小更均匀, 过滤精度更高。由表2可知, Ma

膜具有相对较大的平均孔径($0.06\ \mu\text{m}$)和最大孔径($0.11\ \mu\text{m}$), 其孔径分布比Mc膜更宽; 因此, 虽然它可能促进较高的透水性, 但膜的截留的精确度也相对较低。PVC-C/PET复合膜的孔隙率都有所增加(见表2), 其中膜Mc的孔隙率最大为35.12%。这是因为以非织造布为支撑层, 在相分离过程中横向收缩较小, 因此孔隙率增大。此外, 密度较小的非织造布能被快速润湿, 导致聚合物浓度降低, 这也可能会使孔隙率增加。图4为纯PVC-C膜和PVC-C/PET复合膜截面的FESEM图像。由图4看出, 几个样品的截面形貌主体都是海绵状结构, 但也有差异。PVC-C/PET复合膜Ma, Mb和Mc的海绵状结构更疏松。纯膜M0的截面有一些不贯通的细长孔; PVC-C/PET复合膜Ma和Mb的截面是完全的海绵状结构, 这是由于以非织造布为支撑层, 底部与水的交换速度变慢, 阻碍了大孔的形成。而膜Mc出现了一些不贯通的梨形大孔, 这是由于C型非织造布在凝固浴中更容易被水润湿, 加快了溶剂和非溶剂的传质速度, 导致了梨型大孔的形成。

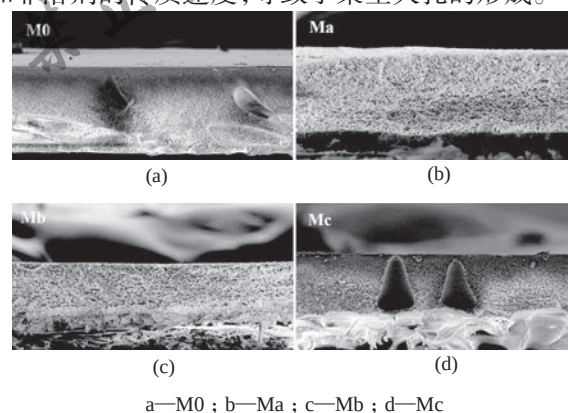


图4 纯PVC-C膜和PVC-C/PET复合膜的横截面形貌

图5为纯PVC-C膜和PVC-C/PET复合膜的形成示意图。在NIPS法成膜过程中, 铸膜液中的溶剂分子和凝固浴中非溶剂互相扩散, 发生相分离。在相分离过程中, 聚合物-溶剂-非溶剂三元体系处于热力学不稳定状态, 铸膜液中的溶剂分子扩散进凝固浴后, 聚合物链自发收缩趋向于热力学稳定

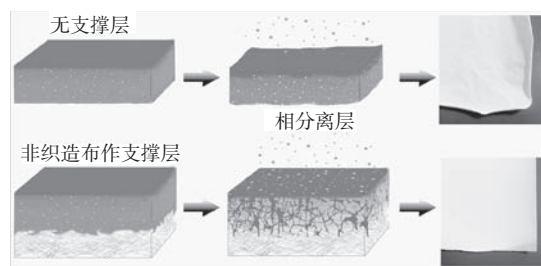


图5 纯PVC-C膜和PVC-C/PET复合膜的形成原理图

状态^[23]。因此,纯膜的厚度和面积都会收缩,出现“卷边”和“褶皱”。但在非织造布的支撑下,聚合物链的横向收缩受阻,只能纵向收缩。因此,制备的PVC-C/PET复合膜只在厚度上有所减小,其表面平整,上表面开孔程度增加,内部海绵状结构疏松,孔隙率大,在一定程度上间接提高了膜制品的产量和质量。

2.3 复合膜性能分析

图6为在0.1 MPa压力下,PVC-C膜和PVC-C/PET复合膜的纯水通量和碳素墨水颗粒截留率。由图6a可见,纯PVC-C膜M0运行2 h的稳定纯水通量为 $88.49 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而PVC-C/PET复合膜Ma、Mb和Mc运行2 h的稳定纯水通量分别为 $128.38, 139.84, 186.85 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。PVC-C/PET复合膜纯水通量的增加是由于孔隙率增加所致,同时采用非织造布作为支撑层极大提高了复合膜的耐压性能,从而膜运行的稳定性也有所提高。其中复合膜Mc具有最高的纯水通量和最好的运行稳定性,与纯膜M0相比纯水通量从 $88.49 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提高到 $186.85 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,提高了211.1%,这是因为膜内部梨形大孔的形成减小了跨膜阻力。对碳素墨水悬浮液截留的分析结果表明,以PET非织造布为支撑层对PVC-C/PET复合膜的截留性能影响不大,截留率都保持在99%以上(见图6b)。

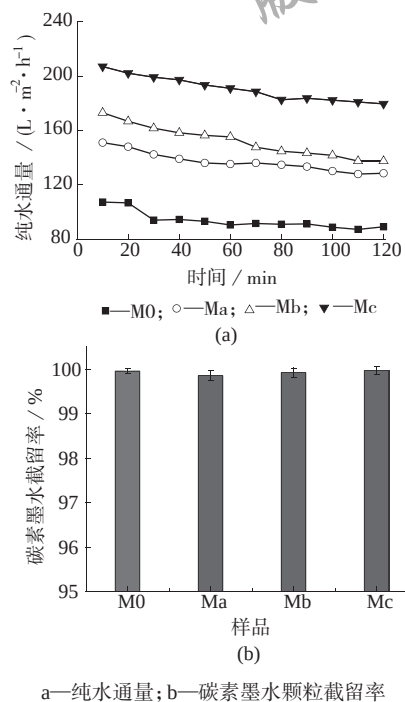


图6 PVC-C膜和PVC-C/PET复合膜的纯水通量、碳素墨水颗粒截留率

一般情况下,膜的孔隙率越大,力学性能越差^[24-25]。但在非织造布的支撑下,一方面膜的横向收缩减少,孔隙率增大,导致较大的通量;另一方面显著提高了膜的力学性能。图7为纯PVC-C膜和PVC-C/PET复合膜的拉伸性能。由图7可知,膜M0的拉伸强度为9.76 MPa,断裂伸长率为12.45%;膜Mc的拉伸强度为36.63 MPa,断裂伸长率为18.74%。与纯PVC-C膜相比,有非织造布作为支撑层的PVC-C/PET非织造布复合膜的拉伸强度和断裂伸长率明显增大。

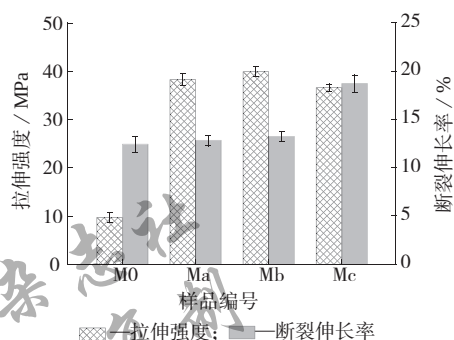


图7 纯PVC-C膜和PVC-C/PET复合膜的拉伸性能

复合膜Mc在拉伸断裂前存在屈服,其断口形貌如图8所示,其韧性明显优于膜Ma和Mb,这是因为复合膜Mc的支撑层C型非织造布的密度小,纤维间的交联点较松,受力时纤维间能发生滑移,不易突然断裂,间接延长了复合膜的使用寿命。

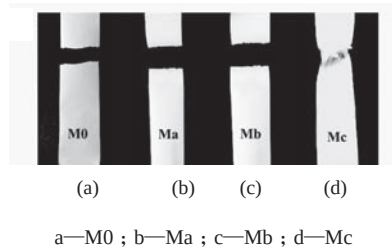
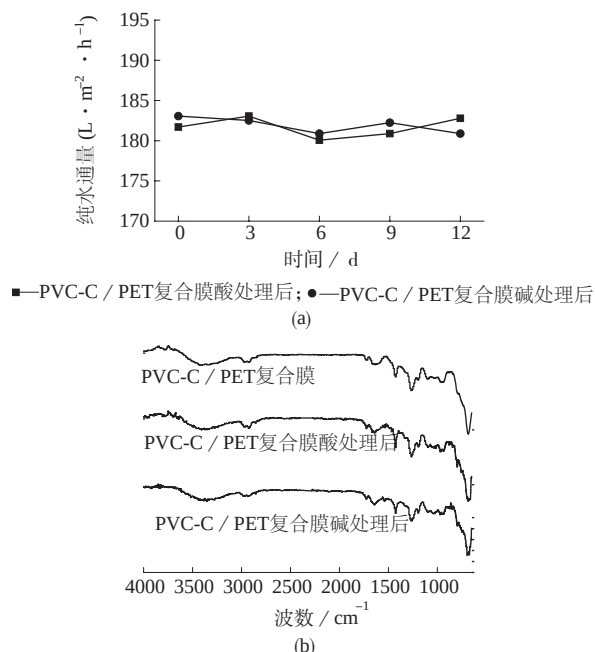


图8 纯PVC-C膜和PVC-C/PET复合膜的断口形貌

图9为PVC-C/PET复合膜Mc的化学稳定性以及ATR-FTIR谱图。由图9a可以看出,长期浸泡在酸性、碱性环境下,复合膜Mc的纯水通量变化不大。这说明PVC-C/PET复合膜在酸性或者碱性环境中具有很高的耐用性。图9b为复合膜Mc在酸/碱腐蚀15 d后的ATR-FTIR谱图,由图9b可以看出,复合膜Mc的特征吸收峰没有明显变化。可以合理地得出结论,复合膜Mc具有很好的化学稳定性,说明PVC-C/PET复合膜具有良好的水处理实际应用前景。

3 结论

采用凝固涂层工艺和非溶剂诱导相分离法相



a—复合膜 Mc 的化学稳定性; b—复合膜 Mc 的 ATR-FTIR 光谱图

图9 复合膜 Mc 的化学稳定性及 ATR-FT-IR 光谱图

结合的方法,以 PET 非织造布为支撑材料,制备 PVC-C/PET 复合微孔膜,简化了制膜过程,降低了成本。在相分离过程中主要考察了非织造布的结构对 PVC-C/PET 复合膜结构及性能的影响,结果表明:采用密度较小、结构疏松的 PET 非织造布作为 PVC-C 微孔膜的支撑材料,由于其纤维间的交联度小,纤维之间的缠结相对较松,亲水性能较好,能快速被凝固浴中的水润湿,因此在制膜过程可以加快相分离;制得的 PVC-C/PET 复合膜表面开孔度增加,截面出现梨形大孔,孔隙率增大,纯水通量与原膜相比提高了 211.1%,对碳素墨水截留率保持在 99% 以上。此外, PVC-C/PET 复合膜的拉伸性能相对于纯 PVC-C 膜明显增加,且非织造布独特的结构赋予其优良的韧性,使 PVC-C/PET 复合膜更加适应大型水处理时的压力条件。在长期的化学稳定性试验中, PVC-C/PET 复合膜的纯水通量基本不变,且表面化学组分未发生变化,说明 PVC-C/PET 复合膜 Mc 在酸性或者碱性环境中具有很高的耐用性。

参考文献

- [1] Werber J R, Osuji C O, Elimelech M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes[J]. Nat Rev Mater, 2016, 1(5).DOI:10.1038 / natrevmats.2016.18.
- [2] Ghalloussi R, Chaabane L, Larchet C, et al. Structural and physicochemical investigation of ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis for food industry[J]. Sep Purif Technol, 2014, 123:229-234.
- [3] Li Ying, Borujeni E E, Zydney A L. Use of preconditioning to control membrane fouling and enhance performance during ultrafiltration of plasmid DNA[J]. J Membr Sci, 2015, 479:117-122.
- [4] Herigstad M O, Gurgel P V, Carbonell R G. Transport and binding characterization of a novel hybrid particle impregnated membrane material for bioseparations[J]. Biotechnol Prog, 2011, 27(1):129-139.
- [5] Luo Dajun, Wei Fujian, Shao Huiju, et al. Shape stabilization, thermal energy storage behavior and thermal conductivity enhancement of flexible paraffin / MWCNTs / PP hollow fiber membrane composite phase change materials[J]. J Mater Res, 2018, 53(22):15 500-15 513.
- [6] Liu Jiazhen, Su Yanlei, Peng Jinming, et al. Preparation and performance of antifouling PVC / PVC-C blend ultrafiltration membranes[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(24):8 308-8 314.
- [7] Kang J S, Kim K Y, Lee Y M. Preparation of PVP immobilized microporous chlorinated polyvinyl chloride membranes on fabric and their hydraulic permeation behavior[J]. J Membr Sci, 2003, 214(2):311-321.
- [8] Zhang Chunfang, Min Ying, Bai Yunxiang, et al. Fabrication and characterization of chlorinated polyvinyl chloride microporous membranes via thermally induced phase separation process[J]. J Appl Polym Sci, 2017, 134(4).DOI:10.1002 / app.44346.
- [9] She Qianhong, Wei Jing, Ma Ning, et al. Fabrication and characterization of fabric-reinforced pressure retarded osmosis membranes for osmotic power harvesting[J]. J Membr Sci, 2016, 504:75-88.
- [10] Wang Shuai, Li Tong, Chen Chen, et al. Non-woven PET fabric reinforced and enhanced the performance of ultrafiltration membranes composed of PVDF blended with PVDF-g-PEGMA for industrial applications[J]. Appl Surf Sci, 2018, 435:1 072-1 079.
- [11] 马攀龙, 张忠厚, 韩琳, 等. 交联剂和无纺布增强聚丙烯腈凝胶聚合物电解质膜的研究 [J]. 材料导报, 2019, 33(Z1):457-461. Ma Panlong, Zhang Zhonghou, Han Lin, et al. Study on polyacrylonitrile gel polymer electrolyte films reinforced by crosslinking agent and non-woven fabrics[J]. Materials Reports, 2019, 33(Z1):457-461.
- [12] Fan Zuwei, Xiao Changfa, Liu Hailiang, et al. Structure design and performance study on braid-reinforced cellulose acetate hollow fiber membranes[J]. J Membr Sci, 2015, 486:248-256.
- [13] Hernandez S, Lei S, Rong W, et al. Functionalization of flat sheet and hollow fiber microfiltration membranes for water applications[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(3):907-918.
- [14] Guan Dao, Dai Ji, Ahmar S M, et al. Comparison of different chemical cleaning reagents on fouling recovery in a self-forming dynamic membrane bioreactor (SFDMBR)[J]. Sep Purif Technol, 2018, 206:158-165.

- [15] Hernández S, Lei S, Rong W, et al. Functionalization of flat sheet and hollow fiber microfiltration membranes for water applications[J]. *Acs Sustain Chem Eng*, 2015, 4(3):907–918.
- [16] Arthanareeswaran G, Mohan D, Raajenthiren M. Preparation, characterization and performance studies of ultrafiltration membranes with polymeric additive[J]. *J Membr Sci*, 2010, 350(1–2):130–138.
- [17] He Mingrui, Zhang Shiyu, Su Yanlei, et al. Manipulating membrane surface porosity and pore size by in-situ assembly of Pluronic F127 and tannin[J]. *J Membr Sci*, 2018, 556:285–292.
- [18] Jung J T, Kim J F, Wang H H, et al. Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS)[J]. *J Membr Sci*, 2016, 514:250–263.
- [19] 徐林, 张欢欢, 石彤非. 非溶剂诱导聚苯乙烯超薄膜去润湿过程中不同有序表面形貌的形成 [J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(1):174–179.
- Xu Lin, Zhang Huanhuan, Shi Tongfei. Morphology evolution of thin polystyrene film during the non-solvent driven dewetting process[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2016, 37(1):174–179.
- [20] Zhan Xiaoli, Zhang Guangfa, Chen Xi, et al. Improvement of antifouling and antibacterial properties of poly(ether sulfone) UF membrane by blending with a multifunctional comb copolymer[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(45):11 312–11 318.
- [21] Fan Xiaochen, Su Yanlei, Zhao Xueting, et al. Manipulating the segregation behavior of polyethylene glycol by hydrogen bonding interaction to endow ultrafiltration membranes with enhanced antifouling performance[J]. *J Membr Sci*, 2016, 499:56–64.
- [22] Zhang Lei, Cui Zhenyu, Hu Mengyang, et al. Microstructure construction of polypropylene-based hollow fiber membranes with bimodal microporous structure for water flux enhancement and rejection performance retention[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 213:328–338.
- [23] Enayatzadeh M, Mohammadi T. Morphology and performance of poly(vinylidene fluoride) flat sheet membranes: Thermodynamic and kinetic aspects[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(27). DOI:10.1002/app.46419.
- [24] 郑秋光, 刘海亮, 肖长发. 热致相分离法偏二氯乙烯-氯乙烯共聚物多孔膜的制备及性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(4):235–242.
- Zheng Qiuguang, Liu Hailiang, Xiao Changfa. Preparation and performance of poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) porous membranes via thermally induced phase separation[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2019, 40(4):235–242.
- [25] Fadaei A, Salimi A, Mirzataheri M. Structural elucidation of morphology and performance of the PVDF / PEG membrane[J]. *J Polym Res*, 2014, 21(9):1–8.

(上接第5页)

- [8] Yuan Hua, Wang Chengao, Lu Wenbo, et al. Preparation and tribological behavior of carbon fiber reinforced pantograph slide plate[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 432:378–382.
- [9] 李金羽, 宋桂珍, 程建明, 等. 聚四氟乙烯基导电均质复合材料的研究 [J]. *塑料工业*, 2018, 46(5):162–165.
- Li Jinyu, Song Guizhen, Cheng Jianming, et al. Study on PTFE based conductive homogeneous composites[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(5):162–165.
- [10] Kalina M, Zalaznika M, Novakb S. Wear and friction behavior of poly-ether-ether-ketone (PEEK) filled with grapheme WS2 and CNT nanoparticles[J]. *Wear*, 2015, 332:855–862.
- [11] 文怀兴, 刘杏, 陈威. 聚醚醚酮复合材料的改性研究及应用进展 [J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(1):123–127.
- Wen Huaixing, Liu Xing, Chen Wei. Review on modification research and application of peek composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(1):123–127.
- [12] Xu Ruidong, Chang Shiyang, Guo Zhongcheng. Study on process and performance of ultrafine copper powder prepared by electrolytic method[J]. *Electronics Process Technology*, 2006, 27(6):355–358.
- [13] 王雅珍, 张雪泽, 狄语韬. 近年硅烷偶联剂在聚合物改性中的研究进展及应用 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(11):5–7.
- Wang Yazhen, Zhang Xueze, Di Yutao. Research progress and application of silane coupling agent in polymer modification[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(11):5–7.
- [14] Wang Ying, Yao Rongxing, Yue Tongjian, et al. Surface modification of superfine tourmaline powder with titanate coupling agent[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2006, 284(12):1 465–1 470.
- [15] 李红玲, 董斌, 韩延安, 等. 钛酸酯偶联剂的偶联机理及研究进展 [J]. *表面技术*, 2012, 41(4):99–102.
- Li Hongling, Dong Bin, Han Yanan, et al. The coupling mechanism and research progress on titanate coupling agents[J]. *Surface Technology*, 2012, 41(4):99–102.
- [16] Zhou Jingxuan, Sun Haibin, Zheng Xin, et al. Conductive mechanism of particle-filled conductive composites[J]. *Journal of Ceramics*, 2009, 30(3):281–285.