

# 不同添加剂对PVDF高度疏水微孔膜结构和性能的影响

张国兴<sup>1</sup>, 王永辉<sup>2</sup>, 李金瑞<sup>2\*</sup>

(1. 河北省市场监督管理局发展研究中心, 河北 石家庄 050000; 2. 廊坊市产品质量监督检验所, 河北 廊坊 065000)

**摘要:** 以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂、聚偏氟乙烯(PVDF)为聚合物, 添加质量分数为8%的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙二醇丁醚(EB)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 采用浸没凝胶法制备高度疏水微孔膜, 研究添加剂对相分离行为、膜结构与性能的影响。研究发现, 只有在添加DOP时, 铸膜液中形成的混合溶剂与凝固浴、聚合物相容性变差, 铸膜液体系易形成预晶核, S-L相分离占优势, 粒子结构和孔结构更明显, 使膜底面的粗糙度最大, 疏水性最好, 接触角最高达142°。同时, 膜的透过性能提高, 机械拉伸性能略有下降。

**关键词:** 聚偏氟乙烯; 添加剂; 微孔膜; 浸没凝胶法; 高度疏水

中图分类号: TQ325.4

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0130-04

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.023

## Effect of Different Additives on Structure and Property of PVDF High Hydrophobic Microporous Membranes

ZHANG Guoxing<sup>1</sup>, WANG Yonghui<sup>2</sup>, LI Jinrui<sup>2\*</sup>

(1. Research and Development Center of Hebei Provincial Administration for Market Regulation, Shijiazhuang 050000, China;

2. Langfang Product Quality Supervision and Inspection Institution, Langfang 065000, China)

**Abstract:** Highly hydrophobic microporous membranes were prepared by the immersion gelation method using N-methylpyrrolidone (NMP) as the solvent and polyvinylidene fluoride (PVDF) as the polymer, with the addition of N,N-dimethylformamide (DMF), ethylene glycol butyl ether (EB), and dioctyl phthalate (DOP) at a mass fraction of 8%. The effects of additives on phase separation behavior, membrane structure, and performance were investigated. It was found that only when DOP was added, the compatibility of the mixed solvent formed in the casting solution with the coagulation bath and the polymer became worse, and the casting solution system was more likely to form pre-crystallization nuclei. The S-L phase separation dominated, resulting in more distinct particle and pore structures. This led to the highest roughness on the membrane surface and the best hydrophobicity, with a maximum contact angle of 142°. Meanwhile, the permeability of the membrane was improved, while the mechanical tensile properties slightly decreased.

**Keywords:** PVDF; Additives; Microporous membranes; Immersion precipitation method; High hydrophobic

目前, 制备高度疏水(超疏水)微孔膜的方法较多<sup>[1-5]</sup>, 其中浸没凝胶法因操作简便而备受关注。采用该方法制备高度疏水微孔膜时, 影响因素众多, 包括聚合物浓度、聚合物分子量、制膜基底、铸膜液的熟化时间、溶剂、凝固浴、添加剂等, 相关研究在文献[6-14]中均有详细阐述。其中, 添加剂对膜结构与性能的影响尤为显著且易于调节。常用添加剂主要包括无机盐类<sup>[15-16]</sup>、水溶性高分子类<sup>[17]</sup>、非溶

剂<sup>[18]</sup>等, 其种类和用量均会影响膜的相分离方式, 进而改善膜的综合性能。黄师荣等<sup>[16]</sup>研究发现, 以无机盐LiCl作为添加剂可使聚偏氟乙烯(PVDF)膜形成大孔结构; 吴琼等<sup>[18]</sup>研究表明, 水溶性高分子三乙二醇(TEG)作为添加剂能显著改善膜结构和气通量; 吕龙柱等<sup>[19]</sup>则发现, 向铸膜液中添加一定量的凝固浴水(H<sub>2</sub>O), 会使PVDF疏水微孔膜的疏水性随H<sub>2</sub>O含量的增加而大幅降低。N,N-二甲基

收稿日期 Submitted date 2025-02-11; 修回日期 Revised date 2025-03-15; 录用日期 Accepted date 2025-04-02

\*联系人, 15122265673@163.com

引用本文: 张国兴, 王永辉, 李金瑞. 不同添加剂对PVDF高度疏水微孔膜结构和性能的影响[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 130-133.

Citation: ZHANG G X, WANG Y H, LI J R. Effect of different additives on structure and property of PVDF high hydrophobic microporous membranes[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 130-133.

甲酰胺(DMF)被称为“万能溶剂”,其沸点较高,对聚乙烯、聚氯乙烯等多种高聚物具有良好的溶解性,常用于塑料制膜。乙二醇一丁醚(EB)是一种常用的优良溶剂,可溶于20倍的水,且能溶于大多数有机溶剂及矿物油。邻苯二甲酸二辛酯(DOP)是一种有机酯类化合物,不溶于水,常作为塑化剂使用,其增塑效率高且挥发性较低。代国亮等<sup>[20]</sup>在水系凝固浴中添加钠盐和DMF,制得的聚氨酯微孔膜形成了相对致密的“皮膜层”,从而提高了聚氨酯微孔膜的力学性能。吴艳等<sup>[21]</sup>以PVDF为基体、DMF为溶剂,采用超临界CO<sub>2</sub>诱导相转化法制备微孔膜,成功改变了孔径粗糙度,并提高了膜的亲水性能。杨振生等<sup>[22]</sup>以等规聚丙烯(iPP)/邻苯二甲酸二丁酯(DBP)/DOP/纳米二氧化硅(Nano-SiO<sub>2</sub>)为铸膜液体系,发现添加Nano-SiO<sub>2</sub>后,膜的透过性能得到改善。杨永强等<sup>[23]</sup>研究一缩二乙二醇、乙二醇甲醚和丁酮作为添加剂对中空纤维非对称超滤膜水通量的影响,但未对膜疏水性的提高或降低进行分析。

本文在前人的研究基础上,采用的铸膜液体系为聚偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮(PVDF-NMP),凝固浴为H<sub>2</sub>O,考察铸膜液体系中添加质量分数为8%的DMF、DOP和EB对微孔膜疏水性提高或降低的影响,并从制膜机理角度对膜的结构和性能进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PVDF,FR904-1,上海三爱富新材料股份有限公司;NMP、DOP、DMF、EB,质量分数99.5%,天津市博迪化工有限公司产品;无水乙醇,质量分数99.5%,天津大学科威公司;去离子水,天津大学科威公司。

### 1.2 仪器与设备

场发射扫描电子显微镜(SEM),NanoSEM-450,荷兰FEI公司;接触角测定仪,DSA30,德国KRUSS公司;电热真空干燥箱,DZG-D-1,天津市天宇实验仪器有限公司;超声波清洗器,HU-3120B,天津市恒奥科技发展有限公司;超级恒温水浴,501A,杭州蓝天仪器有限公司;杯式超滤器,SCM-30,中国科学院上海物理研究所;广角X射线衍射仪(WAXD),D8FOCUS,德国布鲁克AXS有限公司;电子天平,JF2004,余姚金诺天平仪器有限公司;螺旋测微仪,天津市量具厂;电子单纱强力仪,HD01NS,南通宏大实验仪器有限公司;模板,320#,天津黔丰喷砂机械有限公司;转子流量计,型号与厂家不详。

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 微结构喷砂模板的制备

将200 mm×200 mm×5 mm的铝合金板去油清洗干净,晾干后将其送入工作箱内,在0.3~0.5 MPa压力下进行喷砂。喷砂时采用约为45 μm的棕刚玉石英砂喷出320#的模板,倾斜喷头30°~40°,喷嘴距铝板30 mm,使去均匀喷射于铝板表面,喷砂时间2 min左右。喷完后用气枪把附在金属板表面的沙粒吹扫干净,表面形成冠形凹坑结构,

得到不同微米尺度的喷砂模板。

#### 1.3.2 添加剂的选择

溶解度手册和聚合物参数常用 $D_{12}$ 和 $D_{23}$ 表示非溶剂(凝固浴)与溶剂、溶剂与聚合物的不同相容程度<sup>[24-25]</sup>,进而影响成膜路径和相分离方式,表现出不同的膜结构和性能。 $D_{12}$ 越大,非溶剂与溶剂的相容性越差; $D_{23}$ 同理。 $D_{12}$ 和 $D_{23}$ 的计算公式为:

$$D_{12} = \sqrt{(\delta_{a1}^2 - \delta_{a2}^2) + (\delta_{p1}^2 - \delta_{p2}^2) + (\delta_{h1}^2 - \delta_{h2}^2)} \quad (1)$$

$$D_{23} = \sqrt{4(\delta_{d2}^2 - \delta_{d3}^2) + (\delta_{p2}^2 - \delta_{p3}^2) + (\delta_{h2}^2 - \delta_{h3}^2)} \quad (2)$$

$$\delta_{x,m} = \varphi_1 \delta_{x,1} + \varphi_2 \delta_{x,2} \quad (3)$$

式(1)~式(3)中: $D_{ij}$ 为*i*与*j*的相容程度,MPa<sup>1/2</sup>;D的下标中,1为非溶剂,2为溶剂,3为聚合物; $\delta_{ds}$ 为三维溶解度参数色散分量,MPa<sup>1/2</sup>;  $\delta_{ps}$ 为三维溶解度参数偶极分量,MPa<sup>1/2</sup>;  $\delta_{hs}$ 为三维溶解度参数氢键分量,MPa<sup>1/2</sup>;  $\varphi_1$ 和 $\varphi_2$ 分别为混合溶剂中溶剂与非溶剂添加剂的体积分数,%; $\delta$ 的下标中,m为混合溶剂,1为非溶剂,2为溶剂;x为d、p、h、d、p、h分别为色散分量、偶极分量、氢键分量。

实验采用铸膜液体系PVDF-NMP,非溶剂H<sub>2</sub>O,计算得到 $D_{12}=35.37$ , $D_{23}=2.57$ 。添加剂与NMP按式(3)混合后,计算出混合溶剂 $D_{12}$ 、 $D_{23}$ ,共选出4种添加剂: $D_{12}<35.37$ , $D_{23}>2.57$ ,选择H<sub>2</sub>O; $D_{12}<35.37$ , $D_{23}<2.57$ ,选择DMF; $D_{12}>35.37$ , $D_{23}<2.57$ ,选择EB; $D_{12}>35.37$ , $D_{23}>2.57$ ,选择DOP。本文仅分析DMF、EB、DOP对微孔膜结构和性能的分析。

#### 1.3.3 PVDF疏水微孔膜的制备

按比例称取PVDF、NMP、添加剂(EB、DOP、DMF)于广口瓶中,配制PVDF质量分数为12%、NMP质量分数为80%、添加剂质量分数为8%的铸膜液体系,于70 °C干燥箱中完全溶解,并摇匀。完全溶解后,将干燥箱温度调至35 °C脱泡。以微结构喷砂铝合金板为制膜基底,刮制200 μm左右厚的膜,然后将液态膜置于温度为35 °C的水浴中进行凝胶固化。完全固化后从基底上取下,放入无水乙醇中浸泡24 h后室温下自然晾干备用。

#### 1.4 性能测试与表征

WAXD测试:对膜样品的结晶状况进行广角X射线衍射分析,测试范围5°~35°,扫描速度4 (°)/min。结晶度用WAXD曲线根据分峰程序进行分析计算。

SEM测试:制备断面样品时将膜浸入液氮中脆断。将表面、底面和断面用导电胶固定在样品台上,一起经真空喷金处理后送入扫描电镜样品观测室观测其微观结构。

疏水性能测试:PVDF微孔膜的疏水性用水在膜上的接触角表示。剪取适当大小的膜样品固定在光学动/静态接触角仪的样品台上,用微量进样器抽取2 μL去离子水,滴至膜上,调节焦距,拍得液滴图像,然后用分析软件对接角进行分析。每张膜片上取5个测试点,取平均值。

透过性能测试:将圆形膜片放入超滤杯中,底面迎对氮气,调节气动定值器阀门使氮气压力稳定,用转子流量

计测量并记录不同压力下氮气通量。

拉伸性能测试:膜样品规格 100 mm×15 mm,拉伸速度 50 mm/min,当样品断裂时,记录拉伸断裂负荷  $F$  和断裂伸长率,并计算拉伸强度,测 3 次取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVDF 膜的 WAXD 分析

图 1 为 PVDF 膜的 WAXD 谱图。从图 1 可以看出, PVDF 膜在  $2\theta$  为  $18.48^\circ$ 、 $20.2^\circ$ 、 $20.3^\circ$  和  $26.86^\circ$  处一直有峰出现,所以  $\alpha$  和  $\gamma$  晶型一直存在<sup>[26-27]</sup>,且没有晶型转换。添加 DMF、DOP 后,微孔膜在  $28.67^\circ$ 、 $29.3^\circ$ 、 $30.9^\circ$ 、 $32.67^\circ$  处有峰出现,且添加 DOP 的强度比添加 DMF 的峰强度大,而添加 EB 没有出现任何峰。基于衍射图谱计算结晶度结果,无添加剂和添加 DMF、DOP、EB 制得的 PVDF 微孔膜的结晶度分别为 58.69%、55.02%、68.32% 和 65.97%。铸膜液在无添加剂时,  $D_{12}=35.37$ ,  $D_{23}=2.57$ , 浸入凝固浴时优先发生 L-L 相分离,不利于聚合物结晶,导致结晶度低。铸膜液中添加 DMF 后,体系  $D_{12}<35.37$ ,  $D_{23}<2.57$ , 表示混合溶剂与  $H_2O$  的相容性更好,与聚合物的溶解性好,更会加快溶剂与凝固浴的交换速率,加速 L-L 相分离,结晶度更低。铸膜液中添加 EB 后,体系  $D_{23}<2.57$  (与添加 DMF 相同),  $D_{12}>35.37$ , 表示聚合物链舒展性变好,不易形成预晶核,但是混合溶剂与  $H_2O$  相容性变差,在微孔膜成形时减弱了溶剂与  $H_2O$  的交换速率,向 S-L 相分离转变,所以结晶度高于没有添加剂的情况。向铸膜液中添加 DOP 后,体系  $D_{12}>35.37$ , 与添加 EB 相同,减弱了溶剂与  $H_2O$  的交换速率,向 S-L 相分离转变;而体系  $D_{23}>2.57$  表示 PVDF 在混合溶剂中的溶解性变差,原来舒展性良好的聚合物大分子聚拢,又因为 PVDF 是结晶形聚合物<sup>[28]</sup>,铸膜液中出现大量预晶核,在 S-L 相分离过程中会出现更多结晶粒子,使结晶度增大。

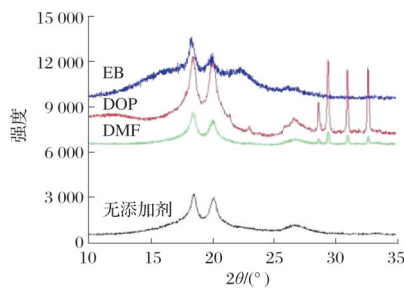


图 1 PVDF 膜的 WAXD 谱图

Fig.1 WAXD patterns of PVDF membranes

### 2.2 PVDF 膜的 SEM 分析

图 2 为 PVDF 膜的 SEM 照片。从图 a1~图 a4 可以看出,微孔膜上表面均为致密结构,形貌受添加剂的种类变化不大。从图 b1~图 b4 可以看出,膜底面低倍数下,底面斜条纹变密。从图 c1~图 c4 可以看出,膜底面高倍数下,图 c1 表现胞腔结构;图 c2 表现带条纹的致密结构;图 c3 和图 c4 均表现粒子结构和小孔结构。从图 d1~图 d4 可以看出,膜断面中柱状孔转变为海绵孔,且表皮下方平行柱状孔逐渐变短。因为

无添加剂时铸膜液中只有纯溶剂 NMP 与水进行介质交换, L-L 相分离占优势,聚合物贫相核优先成核生长得到疏松的胞腔结构<sup>[29]</sup>。添加 DMF,混合溶剂与水相容性变好,加速扩散速率, L-L 相分离速度加快,造成致密表皮出现,导致膜内部溶剂向外扩散的速率降低,使膜的下表面有海绵孔出现<sup>[29]</sup>。添加 EB、DOP 后,混合溶剂与水的相容性变差,降低介质交换速率,向 S-L 相分离转化<sup>[29]</sup>。而 EB 属于醇类,与水易形成氢键,易扩散,故 DOP 形成的混合溶剂固化更慢。故图 c4 比图 c3 更粗糙,图 d4 比图 d3 结晶粒子更明显。

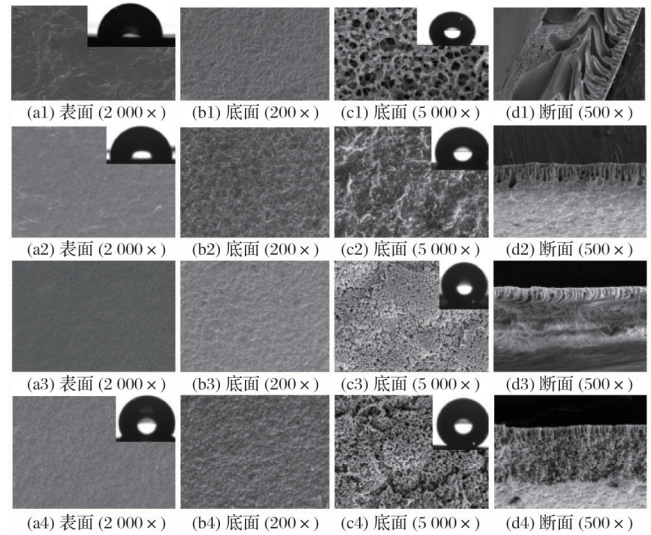


图 2 PVDF 膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of PVDF membranes

### 2.3 PVDF 膜的疏水性能分析

图 3 为 PVDF 膜的疏水性。从图 3 可以看出,无添加剂和添加剂 DMF、EB、DOP 膜底面接触角分别为  $126^\circ$ 、 $115^\circ$ 、 $137^\circ$  和  $142^\circ$ ,膜表面的接触角分别为  $98^\circ$ 、 $95^\circ$ 、 $108^\circ$  和  $116^\circ$ 。由 WAXD 和 SEM 图可知,添加 EB、DOP 时,结晶度增大,晶粒增加, Cassie 模式下<sup>[30-31]</sup>,气液接触面积增大,凹槽能驻留更多的空气,疏水性提高,接触角增大。添加 DOP 时微孔膜的粗糙度最大,故接触角最大。而添加 DMF 时,疏水性减小,主要是因为与无添加剂相比,更加速了 L-L 相分离,不利于晶粒形成,结晶度降低,使凹槽能驻留的空气减少,接触角下降。

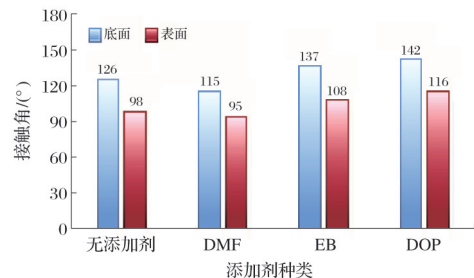


图 3 PVDF 膜的疏水性

Fig.3 Hydrophobicity of PVDF membranes

### 2.4 PVDF 膜的透过性能和拉伸性能分析

表 1 为 PVDF 膜的透过性能和拉伸性能。从表 1 可以

看出,铸膜液中添加DOP时,微孔膜的氮气通量最大,添加EB次之,添加DMF的最小,甚至小于无添加剂的情况。由WXR D和SEM结果可知,添加EB、DOP时,S-L相分离占优势,最初致密胞腔壁、闭合胞腔孔,转变为带间隙、纵横交织的结晶粒子,并能将源于L-L相分离形成的胞腔孔连接起来,使膜的连通性变好,气通量增大。DOP比EB更易形成粒子,氮气通量比EB大。添加DMF时,微孔膜的氮气通量最小,是因为添加DMF,加速L-L相分离,加快了更致密表皮生成,孔减少,氮气通量下降。铸膜液中添加DMF时,微孔膜力学性能最佳,添加EB、DOP时力学性能较差。因为添加DMF时L-L相分离占优势,形成致密的皮层;PVDF在混合溶剂中的溶解更舒展,成膜后聚合物分散均匀,各向同性,使拉伸强度和断裂伸长率最大。添加EB、DOP时,S-L相分离占优势,使聚合物富相成核,拉伸强度下降;致密表皮变薄甚至消失,微孔膜变软,塑性增强,断裂伸长率下降。添加DOP的铸膜液形成预晶核,慢过程和预晶核的双重作用使S-L相分离更明显,力学性能下降得更快。

表1 PVDF膜的透过性能和拉伸性能

Tab.1 Permeability and tensile properties of PVDF membranes

添加剂	氮气通量 $[m^3/(s \cdot 100 \text{ kPa})^{-1}]$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
无添加剂	0.406	4.90	61.87
DMF	0.388	4.95	62.42
EB	0.487	3.67	61.47
DOP	0.533	3.41	60.75

### 3 结论

在铸膜液中加入添加剂形成的混合溶剂与非溶剂的相容性比NMP与非溶剂的相容性好时,即 $D_{12} < 35.37$ ,加快NMP与非溶剂的交换速率,有利于L-L相分离发生;当形成的混合溶剂与非溶剂的相容性比NMP与非溶剂的相容性差时,即 $D_{12} > 35.37$ ,NMP向非溶剂扩散的速率减慢,有利于聚合物结晶;当混合溶剂与PVDF的溶解性好时,即 $D_{23} < 2.57$ ,聚合物大分子链在铸膜液能很好地舒展,不利于产生预晶核;当混合溶剂与PVDF的溶解性比溶剂与PVDF的溶解性差时,即 $D_{23} > 2.57$ ,在纯溶剂中舒展的聚合物大分子收缩靠拢,又因为PVDF是结晶形聚合物,铸膜液中易出现预晶核。

铸膜液中无添加剂或添加DMF,以L-L相分离为主,膜底面分别为胞腔孔结构、致密条纹结构;铸膜液中添加EB或DOP,以S-L相分离为主,膜底面分别为粒子结构和孔结构。铸膜液中添加质量分数8%的DMF时,形成的微孔膜疏水性能最差,但是力学性能最佳;添加质量分数8% DOP时疏水性能最佳,接触角达到 $142^\circ$ ,力学性能较差。

### 参考文献

- [1] 张天琪,贾志谦. 低温热致相分离制膜方法研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(5): 202-209.
- [2] 徐小洁,于孟超,王钰,等. NIPS法疏水PVDF膜的结构与性能调控研究进展[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(1): 147-156.
- [3] 刘卷,于慧芳,谭晶晶,等. 热致相分离法制备非晶态聚合物多孔膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(5): 179-189.
- [4] 燕国飞,杨振生,李春辉,等. 溶胀辊轧法PVDF膜表面的疏水强化: 溶胀剂的影响[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6270-6277.
- [5] 徐瑾,于银瑞,何燕. 蒸发诱导相分离对聚砜膜结构及性能的调控[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 104-111.
- [6] 刘敏,贺兵,姜馨淳,等. NIPS法一步制备PVDF疏水分离膜的研究进展[J]. 净水技术, 2020, 39(7): 77-83.
- [7] 杨晓娟,苑会林,韩娟娟,等. 熔融物挤压拉伸法制备UHMWPE微孔膜微观结构及性能研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(增刊1): 106-109.
- [8] 王许云,张林,陈欢林,等. 铸膜液熟化时间对制备PVDF微孔膜结构与结晶的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(7): 57-60.
- [9] 李金瑞. 微模塑协同浸没凝胶法PVDF高度疏水微孔膜: 添加剂的影响[J]. 天津化工, 2024, 38(3): 38-40.
- [10] 周扬,袁怡,邹意义,等. PVDF复合膜的制备及其在水处理中的应用研究进展[J]. 化工环保, 2023, 43(1): 18-24.
- [11] 颜丽娟,荀亚静,马坤茹,等. PVDF改性硼、铝含能材料的制备方法研究进展[J]. 河北科技大学学报, 2025, 46(1): 77-90.
- [12] 杨振生,李金瑞,任艳娜,等. 凝固浴组成对PVDF高度疏水微孔膜结构和性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2016, 35(3): 10-15.
- [13] 陈铭,杨淑娟,张勇. 不同凝固浴对再生纤维素超滤膜结构和性能的影响[J]. 丝绸, 2024, 61(12): 79-87.
- [14] 张仁伟,刘四华,汤超,等. PVDF超疏水微孔膜调控研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 7-13, 21.
- [15] 孙国鑫,荀萌莹,周诚,等. 高浓度 $\text{Na}^+/\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液的膜蒸馏结晶耦合过程调控[J]. 化工学报, 2022, 73(7): 3078-3089.
- [16] 黄师荣,吴国忠,曾虹燕. LiCl添加剂对超临界 $\text{CO}_2$ 诱导相转化所形成的PVDF膜结构的影响[J]. 膜科学与技术, 2009, 29(2): 28-33.
- [17] 吴宇,侯珊珊,由福昌. 高分子纳米复合材料在水基钻井液中的研究进展[J]. 油田化学, 2024, 41(3): 543-552.
- [18] 吴琼,叶平伟,杨博,等. 非溶剂添加剂对聚醚醚复合膜分离性能的影响[J]. 防化研究, 2023, 2(1): 33-38.
- [19] 吕龙柱,杨振生,王志英,等. 模板辅助浸没凝胶法PVDF疏水微孔膜的制备与性能[J]. 天津工业大学学报, 2011, 30(4): 6-10.
- [20] 代国亮,郭羽晴,王刚,等. 凝固浴对湿法制备聚氨酯微孔膜结构和性能的影响[J]. 纺织高校基础科学学报, 2024, 37(1): 19-25.
- [21] 吴艳,向艳慧,徐意,等. 超临界 $\text{CO}_2$ 诱导相分离法制备石墨烯改性PVDF膜的研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(6): 56-62.
- [22] 杨振生,范丽菲,崔东胜,等. 热致相分离法iPP/Nano-SiO<sub>2</sub>共混微孔膜的结构与透过性能[J]. 天津工业大学学报, 2010, 29(3): 1-5.
- [23] 杨永强,杨大令,张守海,等. 高性能中空纤维超滤膜结构和性能研究[J]. 现代化工, 2005, 25(5): 44-47.
- [24] HANSEN C M. Hansen solubility parameters: A user's handbook[M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [25] BRANDRUP J, IMMERGUT E H, GRULKE E A. Polymer handbook [M]. 3ed. New York, USA: John Wiley & Sons Inc, 1989.
- [26] 王维,冯冠超,毕蕊,等. PVDF分子 $\alpha$ 晶体结构及热稳定性三级中红外光谱研究[J]. 合成纤维工业, 2022, 45(6): 83-89.
- [27] 张研,王佳耀,叶翠翠,等. PVDF球晶的分离与形貌研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2018, 17(2): 113-117.
- [28] 梁爽,郑茂梅,孙平,等. 聚偏氟乙烯结晶结构及其 $\beta$ 相制备方法的研究[J]. 压电与声光, 2013, 35(5): 719-723.
- [29] 杨振生,李凭力,常贺英,等. 热致相分离法聚合物膜形成机理与形貌控制[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(2): 68-74.
- [30] 张春来,张丽霞,王潇,等. 沟槽型微纳复合结构表面的制备与减阻性能研究[J]. 材料导报, 2023, 37(12): 235-239.
- [31] 周漪,胡淋,赵兴旺,等. 镁合金表面自清洁、耐高温复合膜层的制备与表征[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 298-305.