

复合相分离法制备梯度孔聚4-甲基-1-戊烯中空纤维膜

田野^{1,2}, 李沐霏³, 林亚凯^{1,2*}, 唐元晖³, 汪林¹, 王晓琳^{1,4},
赵志杰⁵, 卢瑞瑶⁵, 汤明⁵, 胡声威⁵, 冯可⁵, 张筱帆⁵

- (1. 清华大学 化学工程系 膜材料与工程北京市重点实验室, 北京 100084;
2. 化学工程与低碳技术全国重点实验室, 北京 100084; 3. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院,
北京 100083; 4. 安徽师范大学 化学与材料科学学院, 芜湖 241002;
5. 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司, 北京 102500)

摘要: 本文在聚4-甲基-1-戊烯(PMP)/肉豆蔻酸(MA)体系的基础上, 添加水溶性无毒非溶剂 PolarClean, 使得 PMP/MA/PolarClean 体系发生复合相分离, 成功获得了表面致密、内部具有双连续梯度孔结构的 PMP 中空纤维膜; 系统地探究了 MA/PolarClean 配比, 以及 PMP 质量分数对中空纤维膜的形貌、强度、泡点、透气量等性能的影响。结果表明, 当 MA/PolarClean 质量比为 5:1, 且 PMP 质量分数为 40% 时, PMP 中空纤维膜的综合性能与商品膜相仿, 展现了良好的应用潜力。

关键词: 聚4-甲基-1-戊烯; 中空纤维膜; PolarClean; 复合相分离法; 梯度孔结构

中图分类号: TQ 028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0056-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.007

体外膜肺氧合(Extracorporeal membrane oxygenation, ECMO)是重要的医疗设备, 用于代替无法正常工作的肺氧合血液和呼出二氧化碳^[1-2]。非对称结构的聚4-甲基-1-戊烯[poly(4-methyl-1-pentene), PMP]中空纤维膜, 热稳定性高、耐化学性好、气体渗透性能优异、防血浆渗漏性强, 已成为公认的第三代氧合膜产品, 性能明显优于以聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚丙烯(PP)为代表的前两代氧合器, 市场需求巨大, 但商品化关键技术被美国3M公司垄断^[3-4]。ECMO用PMP中空纤维膜主要采用

热致相分离(Thermally induced phase separation, TIPS)法制备而成^[4-5], 常用的稀释剂包括矿物油^[6]、己二酸二辛酯(DOA)^[7]、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)^[8]、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)^[8]和二苯醚^[9]等。但这些稀释剂都具有一定的毒性^[10]。本课题组于2021年首次利用绿色无毒的肉豆蔻酸(MA)作为稀释剂, 以TIPS法制备PMP中空纤维膜, 在PMP质量分数为30%的条件下, PMP-MA体系降温后能发生液-液(L-L)相分离, 得到具有双连续主体结构的PMP中空纤维膜, 孔隙率、拉伸强度

收稿日期: 2024-10-29; 修改稿收到日期: 2024-12-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22378225); 国家重点研发计划项目(2022YFC2105103); 清华大学与中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司横向合作课题(20212000432)

第一作者简介: 田野(1980-), 男, 重庆忠县人, 博士, 正高级工程师, 主要从事新型膜材料制备工作。* 通讯作者, E-mail: yk_lin@tsinghua.edu.cn

引用本文: 田野, 李沐霏, 林亚凯, 等. 复合相分离法制备梯度孔聚4-甲基-1-戊烯中空纤维膜[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 56-64, 74.

Citation: Tian Y, Li M F, Lin Y K, et al. Preparation of gradient porous poly(4-methyl-1-pentene) hollow fiber membrane by hybrid induced phase separation method[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2025, 45(2): 56-64, 74.

和氮气通量分别为 70%、96 cN 和 (8.20 ± 0.10) mL/(0.1 MPa · cm² · min)^[10]。

偏晶点为聚合物-稀释剂二元相图中浊点线与结晶温度线的交点,偏晶点处的浓度决定了 L-L 相分离区的宽度。当铸膜液浓度低于偏晶点,聚合物溶液体系在淬冷时会在聚合物结晶之前先发生聚合物与稀释剂之间的 L-L 相分离,得到连续多孔的断面微结构,膜的渗透和机械性能相对较好;而与之对应的,当铸膜液浓度高于偏晶点时,聚合物溶液在降温过程中只发生聚合物结晶(可称为 S-L 相分离),得到断面为球晶堆积结构的膜,其孔隙率和韧性相对较低。PMP-MA 体系偏晶点的 PMP 质量分数仅为 34.89%,导致该体系的最优浓度只能在 30% (质量分数)左右,但该浓度下膜强度与商品膜仍存在一定的差距^[11]且已无明显的改进空间。

本文在上述研究的基础上,在铸膜液中加入了一种水溶性无毒溶剂 PolarClean^[12],采用复合相分离(Hybrid induced phase separation, HIPS)法制备出具有梯度孔结构的 PMP 中空纤维膜。一方面,PolarClean 是水溶性的,根据 HIPS 原理^[13-14],在铸膜液与凝固浴(水)接触时,膜表面会发生 PolarClean 与水之间的双扩散(或传质行为),从而制得薄的致密表层结构,最终制得双连续主体结构 and 薄致密表层梯度孔结构的 PMP 中空纤维膜。另一方面,PolarClean 是 PMP 的非溶剂,它的加入使得体系的相容性变差,能够在更高的 PMP 质量分数下依然发生 L-L 相分离而得到双连续主体结构,从而提高膜的强度。因此,可通过改变 MA/PolarClean 的比例以及 PMP 的质量分数,实现对 PMP 膜结构与性能的调控。结果表明,当 MA/PolarClean 质量比为 5 : 1 且 PMP 质量分数为 40%时,所制得的 PMP 中空纤维膜的综合性能接近商品膜的水平。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

PMP(RT18)来自日本三井化学公司;肉豆蔻酸(十四酸、MA),分析纯,来自北京谨明生物科技有限公司;PolarClean®, 5-(二甲氨基)-2-甲基-5-氧代戊酸甲酯,分析纯,购自比利时索尔维集团;无水乙醇,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司。

JSM7401 扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司;Q200 差示扫描量热仪(DSC),德国 TA Instru-

ments 公司;MultiMode 8HR 原子力学显微镜,德国 Bruker AXS 公司;DGX-9143 BC-1 恒温干燥箱,上海福玛实验设备有限公司;BT224s 电子天平,德国 Sartorius 公司;万能材料试验机,AGS-J 200N,日本岛津公司;ULTnanoTW05 微型双螺杆挤出机,日本科创公司;KZW15TW 双螺杆挤出机,日本科创公司。

1.2 PMP 膜的制备

1.2.1 PMP-稀释剂体系混合物样品的制备

使用微型双螺杆挤出机将 PMP 和 MA、PolarClean 进行熔混,然后在冷水浴中进行淬冷。用无水乙醇萃取稀释剂,烘干后得到片膜样品。挤出机螺杆转速和温度分别设置为 300 r/min 和 240 °C。

1.2.2 PMP 中空纤维膜的制备

采用双螺杆挤出机制备 PMP 中空纤维膜,PMP 与稀释剂形成的高温铸膜液(PMP 与稀释剂的配比如表 1 所示)从喷丝头中挤出,淬入到冷水浴中,并由卷取辊缠绕。将芯液引入到铸膜液内腔中,形成中空纤维状。凝固浴和芯液分别为水和甘油。挤出机螺杆转速设置为 300 r/min,进料量为 15.0 g/min。喷丝头、凝固浴、芯液的温度分别设置为 210~230 °C、40 °C 和 180 °C。喷丝头与冷水浴之间的空气间隙为 5 mm。用无水乙醇萃取稀释剂,乙醇挥发后得到干燥的 PMP 中空纤维膜。

表 1 PMP、MA 与 PolarClean 的配比

Table 1 Quality ratio of PMP, MA and PolarClean
%(质量分数)

序号	PMP	MA	PolarClean
1	30	58.3	11.7
2	35	54.2	10.8
3	40	50	10

1.3 PMP 膜的表征

1.3.1 膜形态研究

使用扫描电子显微镜观察 PMP 膜的形态。将 PMP 膜样品在液氮中断裂,并喷金。采用加速电压为 3 kV 的扫描电镜对膜的断面和表面形貌进行了观察。采用原子力显微镜测定了 PMP 中空纤维膜的表面粗糙度。

1.3.2 孔隙率

测定 PMP 中空纤维膜的干重 M_d 后,将其浸泡在异丁醇中 48 h。然后除去膜表面的异丁醇,测定 PMP 中空纤维膜的湿重 M_w 。PMP 中空纤维膜的孔隙率 ϵ 计算公式如下:

$$\epsilon = \frac{\frac{M_w - M_d}{\rho_k} + \frac{M_d}{\rho_p}}{M_w - M_d + M_d} \times 100\%$$

(1)

式中： M_w 和 M_d 分别为湿膜和干膜的质量； ρ_k 和 ρ_p 分别为异丁醇和 PMP 的密度，分别为 0.81 g/cm³ 和 0.83 g/cm³。

1.3.3 泡点

用热熔胶密封 PMP 中空纤维膜的一端，并将其浸入乙醇溶液中。将一端连接氮气瓶的针插入中空纤维的另一端，随后用热熔胶确保密封牢固。逐渐增加 N₂ 压力，直到膜表面出现第一个气泡，该压力即为膜泡点，每个样品重复 3 次取平均值。

1.3.4 膜的氮气流量

用图 1 所示装置测定 PMP 中空纤维膜的氮气流量。将 10 根 15 cm 长的 PMP 中空纤维膜两端用热熔胶密封后，用环氧树脂胶将其固定于塑胶管中，干燥后得到 PMP 中空纤维膜组件。

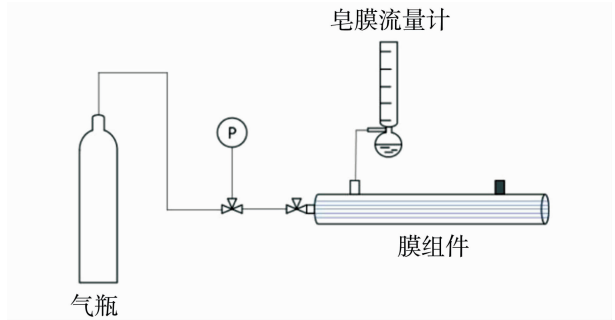


图 1 氮气流量测定装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of nitrogen flux measuring device

在室温下，在 0.1 MPa 压力下，将氮气注入到 PMP 中空纤维膜中，用皂膜流量计测量氮气流量 F 。氮气流量计算公式如下：

$$F = \frac{V}{p \times A \times t}$$

(2)

式中： V 为皂泡在皂膜流量计中流动的体积，mL； p 为流动过程中的压力，MPa； A 为流经 PMP 中空纤维膜的有效膜面积，cm²； t 为皂泡流过一定体积的皂膜流量计的时间，min。

1.3.5 机械性能

采用万能材料试验机对室温下的 PMP 中空纤维膜的力学性能进行了评估。将 PMP 中空纤维膜垂直固定在两对长度为 50 mm 的镊子之间，以 50 mm/min 的恒定伸长速率拉伸至膜断裂的状态。拉伸强度是用中空纤维膜的单位横截面积来计算

的。使用至少 5 根中空纤维膜数据，报告平均力学性能。

2 结果与讨论

2.1 二元稀释剂对比对结晶行为的影响

Hansen 溶解度参数 (HSP) 是决定聚合物与稀释剂相容性的主要理论依据。 R_a 参数通常称为聚合物与稀释剂的 Hansen 溶解度参数距离，这代表了两种组分的相容性， R_a 参数越大，体系相互作用力越小，相容性越弱。

$$R_a^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2$$

(3)

式中： δ_d 为色散溶解度参数； δ_p 为极性溶解度参数； δ_h 为氢键溶解度参数。

研究表明，当稀释剂与 PMP 的 R_a 为 2.6 时，容易发生 S-L 相分离，得到片晶结构；当 $R_a > 3.7$ 时，更容易得到腔胞状或双连续结构^[10]。查阅参数^[10,15]并计算 R_a 值(如表 2 所示)，PMP 与 MA 的 R_a 值为 2.7，与 PolarClean 的 R_a 值为 7.2。很显然，随着 PolarClean 含量的增加，MA/PolarClean 二元稀释剂与 PMP 的相容性会逐渐变差。

表 2 PMP、MA 与 PolarClean 的 Hansen 溶解度参数

Table 2 Hansen solubility parameters of PMP, MA and PolarClean

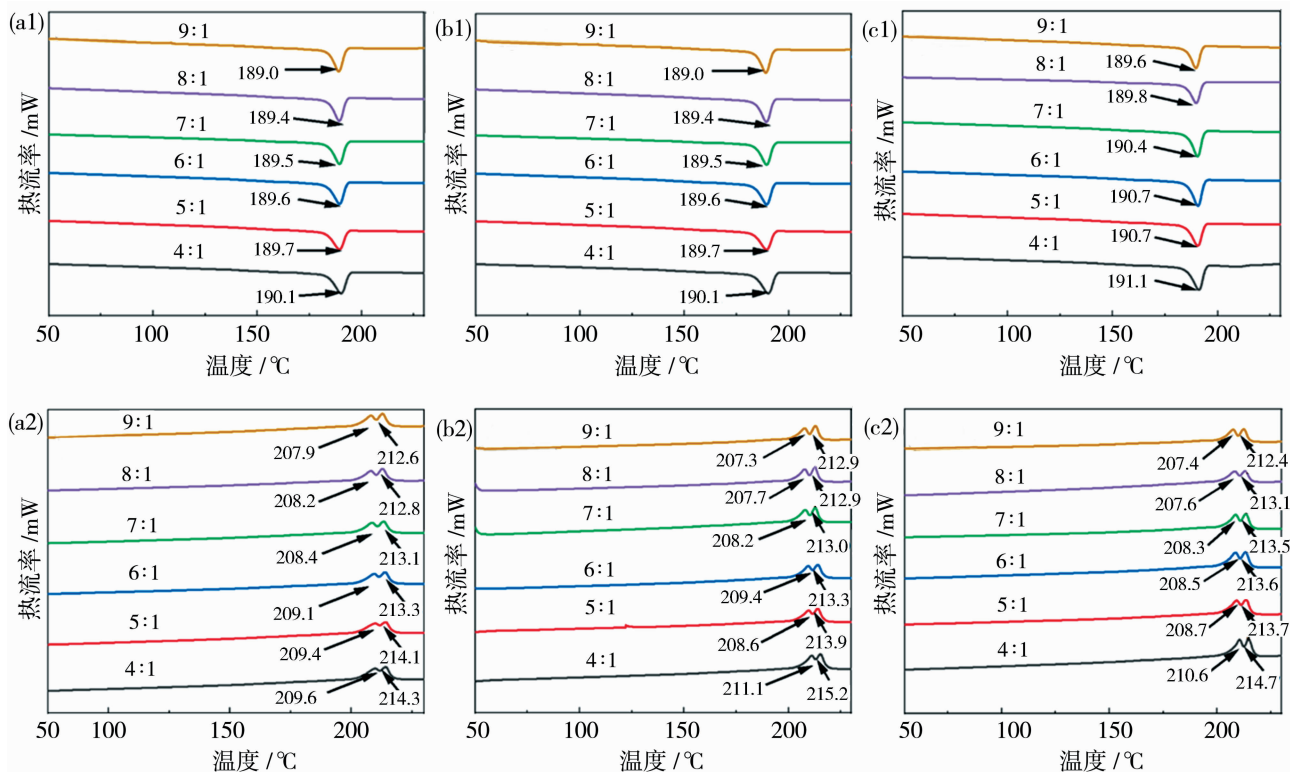
聚合物或稀释剂	δ_d /MPa ^{1/2}	δ_p /MPa ^{1/2}	δ_h /MPa ^{1/2}	R_a
PMP	16.6	4.8	5.2	—
MA	15.7	3.0	6.0	2.7
PolarClean*	15.8	10.7	9.6	7.2

* 数据来自于文献[15]，其余数据来自于文献[10]。

配制 MA/PolarClean 质量比例分别为 4 : 1、5 : 1、6 : 1、7 : 1、8 : 1、9 : 1 的铸膜液。用 DSC 分别测试 PMP/MA/PolarClean 体系的熔融与结晶情况。图 2 列举了不同 PMP 质量分数、不同 MA/PolarClean 质量配比的熔融与结晶峰出现的温度值。可以发现，体系的结晶峰均为单峰，熔融峰均为双峰。当 PMP 质量分数不变时，随着二元稀释剂中 PolarClean 含量逐渐增大，吸热峰逐渐向较高温度移动，熔融峰增大。由于 PMP 与 PolarClean 之间的相容性比 PMP 与 MA 之间的更差，故此推测当二元稀释剂中的 PolarClean 含量增大时，体系需要更多的能量来将这些物质进行熔化，所以吸热峰会向高温移动。体系在熔融过程中出现了特殊的双

熔融峰,这与之前研究的规律一致^[10], PolarClean 的增加会导致双熔融峰整体向高温偏移,但是不会

破坏双熔融峰的规律,证明 PolarClean 的含量变化对结晶和熔融过程的影响较小。



(a1) 30%PMP 结晶曲线;(a2) 30%PMP 熔融曲线;(b1) 35%PMP 结晶曲线;

(b2) 35%PMP 熔融曲线 ;(c1) 40%PMP 结晶曲线;(c2) 40%PMP 熔融曲线

图2 不同PMP质量分数、不同MA/PolarClean质量比的PMP/MA/PolarClean体系的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of PMP/MA/PolarClean system with different PMP mass fractions and MA/PolarClean mass ratios

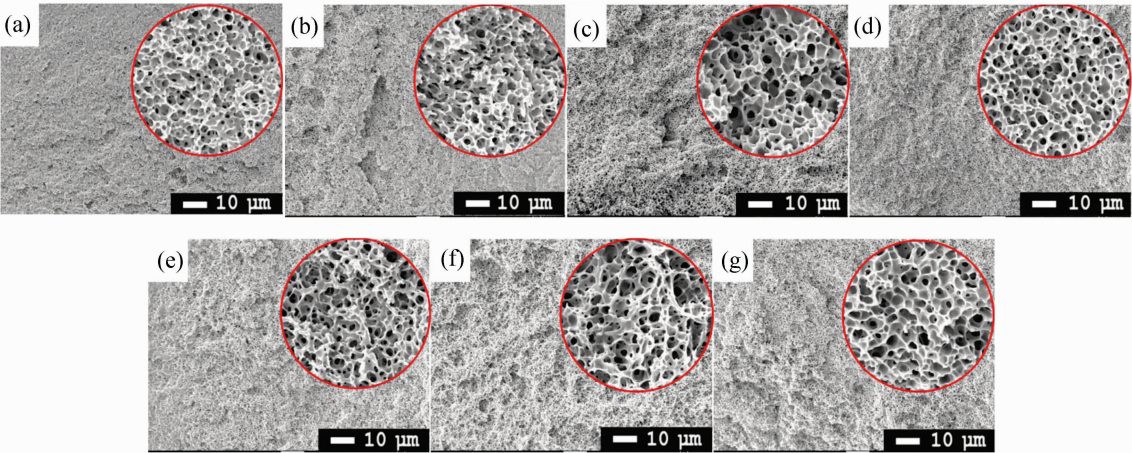
2.2 二元稀释剂配比对孔结构的影响

图3、图4和图5展示了PMP质量分数分别为30%、35%、40%时,不含PolarClean和MA/PolarClean质量比分别为9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4:1的混合物样品的断面结构。从图3可以看出,当PMP质量分数为30%时,无论PolarClean含量如何变化,膜结构仍然保持双连续结构,变化趋势不明显。这说明当原体系处于L-L相过程,PolarClean的加入对于原TIPS过程无明显影响。但同时通过比较局部放大图可见,当PolarClean含量增大后,孔径大小有增大的趋势,通透性加强。这是因为MA/PolarClean二元稀释剂与PMP的相容性变弱,在降温的时候更早出现分相,孔结构的粗化生长时间更长,从而得到了更大的孔结构。这一变化,有利于提高膜的孔隙率,从而提高气体渗透率。

当PMP质量分数为35%,MA质量分数为65%时,PMP浓度略大于偏晶点,不含PolarClean的PMP-MA体系在降温时以S-L相分离为主,孔

结构易形成结晶结构,从图4(a)可见,未添加PolarClean的膜的断面确实是由许多小球晶结构紧密堆积而成,这样的结构显然会导致膜强度偏低^[10],放大后可见球晶上为细小的腔胞孔结构。从图4(b)~4(d)可见,随着PolarClean含量逐步增加,膜断面结构中的球晶堆积结构逐步减少且变得疏松,更主要的是双连续通透结构。当MA/PolarClean质量比为6:1时,如图4(e)所示,膜结构已经完全转变为双连续结构,这证明了随着PolarClean含量的增加,体系从S-L相分离过程转变至L-L相分离过程。从图4的局部放大图也不难发现,体系加入PolarClean之后,膜孔径变大,通透性加强。由于35%的PMP孔径比30%的PMP孔径更小,所以加入PolarClean之后,这种对比更明显。

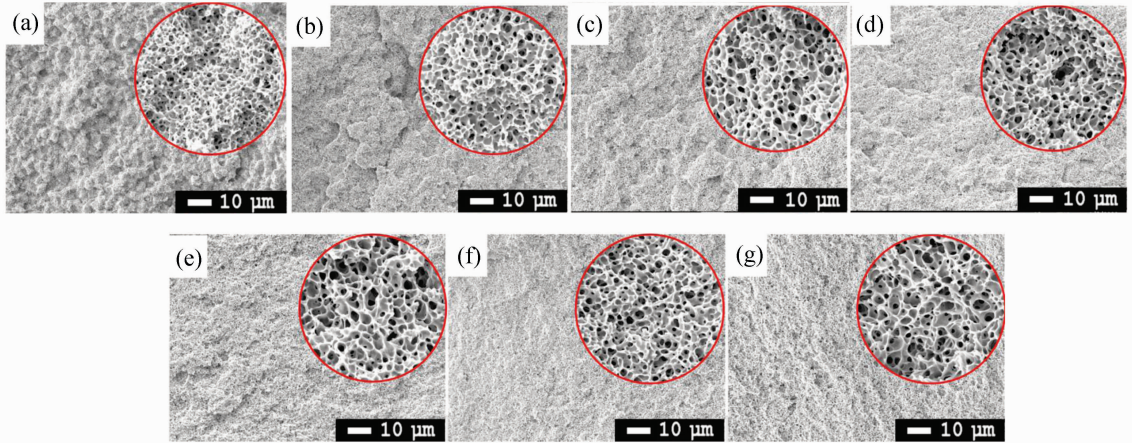
当PMP质量分数为40%时,PMP-MA体系的PMP浓度已明显超过偏晶点,此时体系在分相时以S-L相分离为主,孔结构更易形成球晶堆积结构,从图5(a)可见,膜结构为明显的球晶结构,且孔径



MA/PolarClean 质量比分别为: (a) 10:0;(b) 9:1;(c) 8:1;(d)7:1;(e)6:1;(f)5:1;(g)4:1[(a)~(g)的局部放大倍数均为 10 000 倍]

图 3 PMP 质量分数为 30%时膜断面结构图

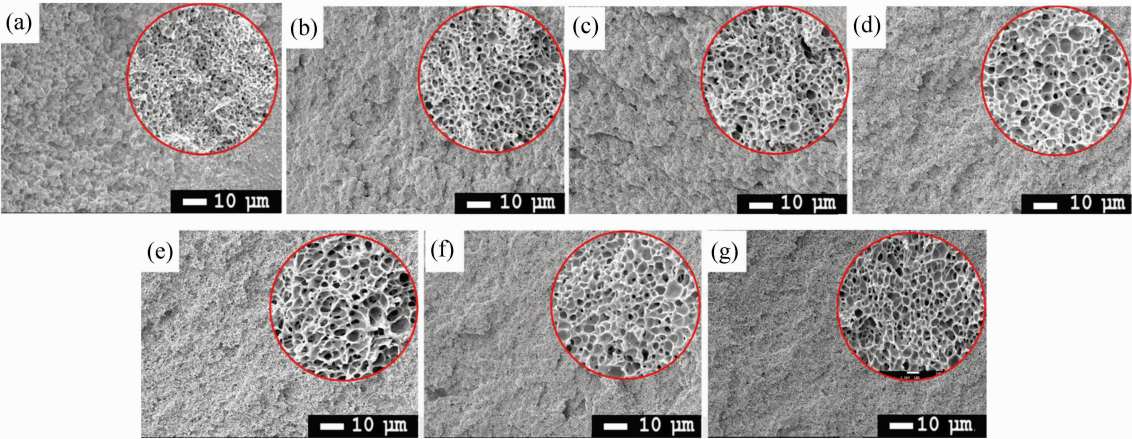
Fig. 3 The cross-section structure at the PMP mass fraction of 30%



MA/PolarClean 质量比分别为:(a) 10 : 0;(b) 9 : 1;(c) 8 : 1;(d) 7 : 1;(e) 6 : 1;(f) 5 : 1;(g) 4 : 1[(a)~(g)的局部放大倍数均为 10 000 倍]

图 4 PMP 质量分数为 35%时膜断面结构图

Fig. 4 The cross-section structure at the PMP mass fraction of 35%



MA/PolarClean 质量比分别为:(a)10:0;(b)9:1;(c)8:1;(d)7:1;(e)6:1;(f)5:1;(g)4:1[(a)~(g)的局部放大倍数均为 10 000 倍]

图 5 PMP 质量分数为 40%时膜断面结构图

Fig. 5 The cross-section structure at the PMP mass fraction of 40%

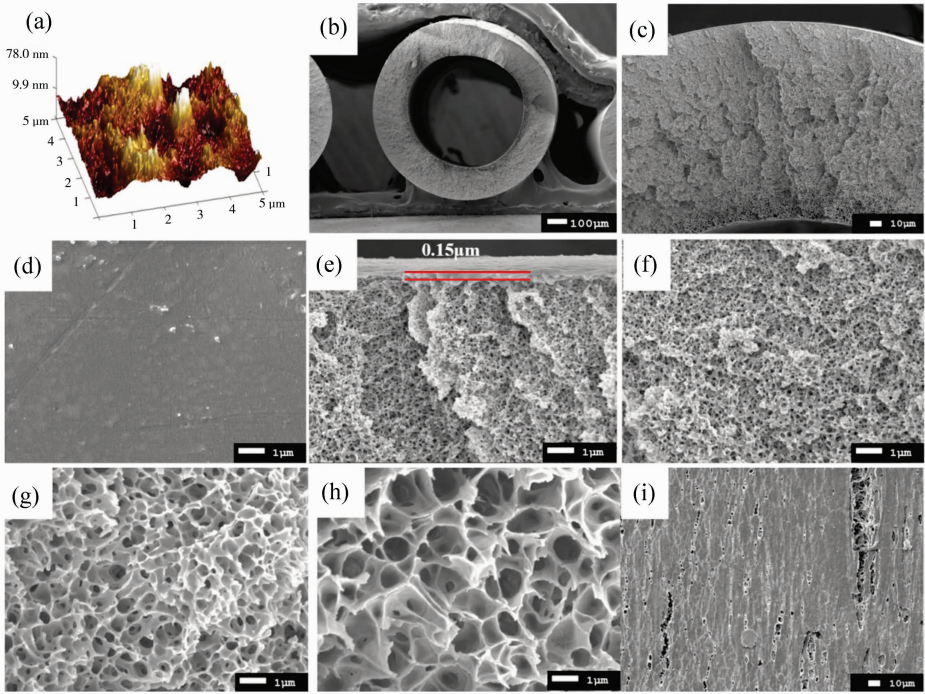
更小更不通透。图 5(b)~(e)中,膜断面的球晶结构逐渐变小,孔径变大,以不通透的腔胞状孔结构为主。当 MA/PolarClean 质量比达到 5 : 1 后,如图 5(f)、(g)所示,球晶结构已基本消失,整个断面几乎都为不通透的腔胞状孔结构。

综上所述,随着 PolarClean 含量增加,相分离过程由 S-L 转变为 L-L 相分离,膜形态从结晶状变为双连续或腔胞状,当 PMP 浓度越大,相过程变化得越明显。当 MA/PolarClean 的质量比达到 5 : 1 时,均看不到结晶结构。

2.3 不同浓度 PMP 中空纤维膜的结构分析

以 PMP/MA/PolarClean 为铸膜液,制备了 PMP 中空纤维膜。在制膜过程中发现,当 MA/PolarClean 质量比达到 4 : 1 时,中空纤维膜内就更容易有大孔产生,从而对膜性能产生不利影响。因此固定 MA/PolarClean 质量比为 5 : 1,制备了不同质量分数的 PMP 中空纤维膜。图 6 展示了 PMP 质量分数为 30%的中空纤维膜形态。图 6(a)为 PMP 中空纤维膜的 AFM 照片,膜表面的算术平均粗糙度 R_a 和均方根粗糙度 R_q 分别为 16.0 和 21.0 nm,

表面比不添加 PolarClean 的 PMP 膜略微光滑^[10]。图 6(b)~(i)为膜的 SEM 照片。图 6(b)为膜的断面整体结构,可以看出整个断面圆润无缺陷。图 6(d)和(i)分别展示了膜的外表面和内表面形貌,内表面明显不如外表面致密无孔。这是因为在外表面处,当铸膜液与凝固水浴接触,PolarClean 与水进行双向扩散时,界面处铸膜液的 PMP 浓度也会快速提高,使得膜的外表面变得致密,同时致密的外表面能有效隔离大分子向内部渗透,使得膜表面致密层非常薄,从图 6(e)中可以看出,致密表层厚度约为 0.15 μm ,比不添加 PolarClean 得到的中空纤维膜的致密皮层降低了约 30%^[10],这非常有利于提高气体传输的速率。图 6(f)~(h)显示了膜从外到内的局部断面结构,可以明显看出,膜的整个断面均为双连续孔结构,孔径按照从外至内的顺序逐渐变大,呈现出了非对称结构。而不添加 PolarClean 的 30% (质量分数)PMP 断面有明显的球晶堆积结构^[10],可以预测在同等 PMP 质量分数条件下,MA/PolarClean 体系制得的中空纤维膜强度会比 MA 体系制得的膜的强度大幅提升。



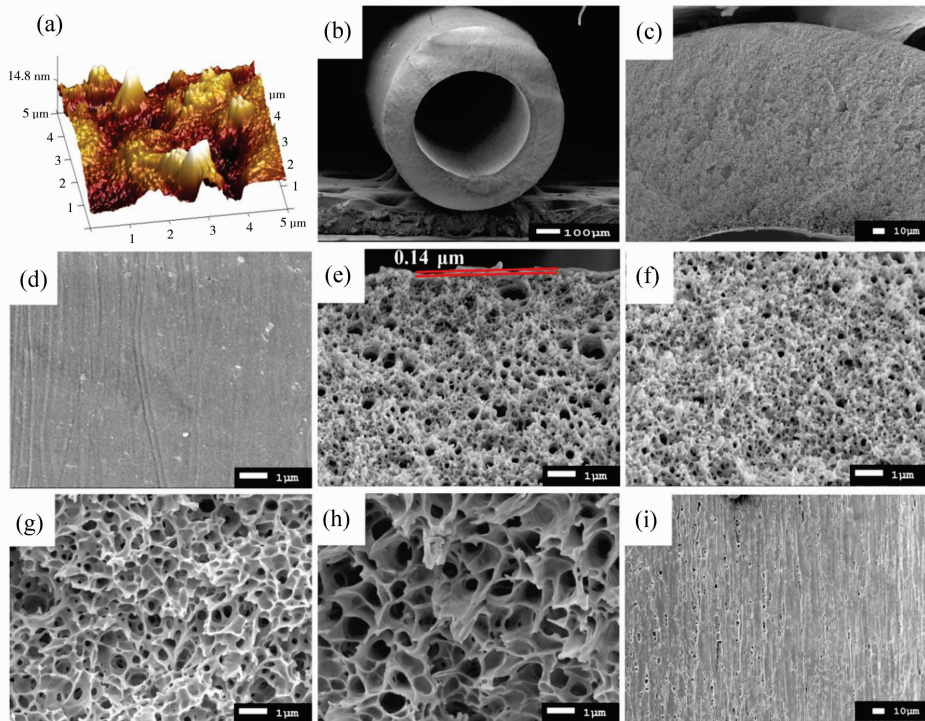
(a) 膜的表面粗糙度;(b) 膜的整体断面;(c) 膜的局部断面;(d) 膜的外表面;(e) 膜的致密表层;
(f) 膜的近外表面断面;(g) 膜的中间断面;(h) 膜的近内表面断面;(i) 膜的内表面

图 6 MA/PolarClean 质量比为 5 : 1,PMP 质量分数为 30%的中空纤维膜形态

Fig. 6 Morphology of hollow fiber membrane with MA/PolarClean mass ratio of 5 : 1 and the PMP mass fraction of 30%

图 7 展示了 PMP 质量分数为 35% 的中空纤维膜形态。PMP 中空纤维膜的算术平均粗糙度 R_a 和均方根粗糙度 R_q 分别为 28.9 nm 和 38.0 nm, 粗糙度略有增加。如图 7(d) 所示, 膜的外表面依然十分致密, 无缺陷, 而断面结构与图 6 类似。如图 7(f)~(h) 所示, 从外至内膜的整个断面均为双连续孔结构, 无球晶堆积结构, 且断面也呈现从小变大的非对称型梯度结构。图 7(e) 显示外表面超薄致密表层

厚度约为 $0.14\ \mu\text{m}$, 这与 30% (质量分数) PMP 的厚度基本一致, 说明在这个浓度区间, 界面的 HIPS 过程可有效地控制表面致密层的厚度。同时对比图 6 (e) 与图 7(e), 可以发现图 7(e) 分布了一些更大的孔, 这一现象与 2.2 节制备的混合物样品不太一致。这可能是因为随着 PMP 浓度的增加, 熔混更加困难, 使铸膜液中的 PMP 与二元稀释剂分布不太均匀的结果。



(a) 膜的表面粗糙度; (b) 膜的整体断面; (c) 膜的局部断面; (d) 膜的外表面; (e) 膜的致密表层; (f) 膜的近外表面断面; (g) 膜的中间断面; (h) 膜的近内表面断面; (i) 膜的内表面

图 7 MA/PolarClean 质量比为 5 : 1, PMP 质量分数为 35% 的中空纤维膜形态

Fig. 7 Morphology of hollow fiber membrane with MA/PolarClean mass ratio of 5 : 1 and the PMP mass fraction of 35%

图 8 为 PMP 质量分数为 40% 时的中空纤维膜形态。膜的算术平均粗糙度 R_a 和均方根粗糙度 R_q 分别为 36.0 nm 和 44.6 nm。说明随着 PMP 浓度的提高, 膜的表面粗糙度略微提高, 较大的表面粗糙度增大了膜外表面与气体的接触面积, 有利于提高气体通量。此时, 膜的内表面比低质量分数 PMP 时更致密。从 SEM 断面图也可以发现, 膜断面结构主要为不通透的腔胞孔状, 也是靠近内表面附近的腔胞孔更大, 靠近外表面的孔更小。此时, 外表面致密层的厚度比较厚, 成孔较少。说明在高质量分数 PMP 条件下, PolarClean 与水进行双向扩散导致铸膜液中 PMP 质量分数急剧升高, 从而在较大范围内形成了致密的结构。同时可以发现, 在

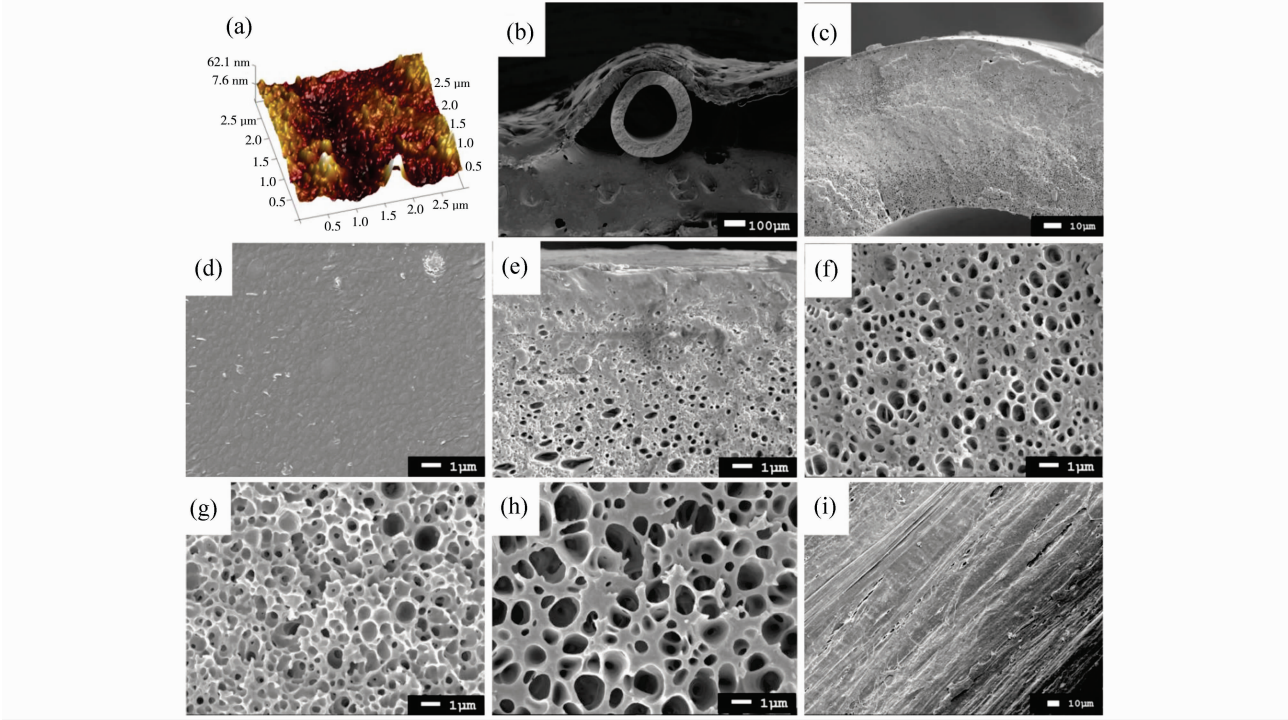
此浓度下, 膜断面出现了比图 7 中更明显的大孔结构, 说明 PMP 质量分数为 40% 时, 制膜加工难度更大。

2.4 PMP 中空纤维膜的性能

表 3 列出了不同 PMP 质量分数的中空纤维膜性能参数, 并与其他文献数据进行了对比。当 PMP 质量分数为 30% 时, 孔隙率为 77.8%, 拉伸强度为 4.5 MPa, 泡点为 0.4 MPa, 氮气通量为 25.8 mL/(0.1 MPa · cm² · min)。可以看到, 在 PMP 质量分数均为 30% 条件下, 对比之前研究的 PMP-MA 体系^[10], PolarClean 的添加使中空纤维膜断面的结晶结构消失, 形成非对称双连续梯度孔结构, 使得膜的孔隙率更高、强度更大; HIPS 过程使得表面致密

层厚度降低了约 30%，从而导致气体通量明显增加。当 PMP 质量分数为 35% 时，孔隙率为 75.4%，拉伸强度为 6.7 MPa，泡点为 0.51 MPa，氮气通量为 12.5 mL/(0.1 MPa · cm² · min)；当 PMP 质量

分数为 40% 时，孔隙率为 60.3%，拉伸强度达到了 9.3 MPa，泡点大于 0.6 MPa，氮气通量降低为 1.7 mL/(0.1 MPa · cm² · min)，综合性能与本课题组其他研究^[12]以及商品膜接近。



(a) 膜的表面粗糙度；(b) 膜的整体断面；(c) 膜的局部断面；(d) 膜的外表面；(e) 膜的致密表层；
(f) 膜的近外表面断面；(g) 膜的中间断面；(h) 膜的近内表面断面；(i) 膜的内表面

图 8 MA/PolarClean 质量比为 5 : 1, PMP 质量分数为 40% 的中空纤维膜形态

Fig. 8 Morphology of hollow fiber membrane with MA/PolarClean mass ratio of 5 : 1 and the PMP mass fraction of 40%

表 3 不同 PMP 质量分数的中空纤维膜性能参数表

Table 3 Performance parameters of hollow fiber membranes with different PMP mass fractions

性能	本文	本文	本文	本课题前期研究 ^[10]	本课题组其他研究 ^[12]	商品膜 ^[12]
PMP 质量分数/%	30	35	40	30	40	—
孔隙率/%	77.8	75.4	60.3	60~70	57.4	—
泡点/MPa	0.4	0.51	>0.6	0.48*	>0.6	—
拉伸强度/MPa	4.5	6.7	9.3	2.7	10.4	>7.3
氮气通量/[mL · (0.1 MPa · cm ² · min) ⁻¹]	25.8±0.1	12.5±0.1	1.7±0.1	8.2±0.1	2.4	0.2~2.0

* 数据为本文补测。

3 结论

本文在 MA 基础上,添加水溶性无毒的 PolarClean,使得 PMP/MA/PolarClean 体系发生复合相分离,成功获得了表面致密、内部具有双连续梯度孔结构的 PMP 中空纤维膜。当 PMP 质量分数为 30% 时,无论 PolarClean 含量如何变化,膜结构仍然保持双连续结构,变化趋势不明显,这说明当原体

系处于 L-L 相过程, PolarClean 的加入对于原 TIPS 过程无明显影响。当 PMP 质量分数大于 35%,随着 PolarClean 含量增加,膜形态从结晶状变为双连续或腔胞状,这说明 PolarClean 含量的增加,可以很好地将 S-L 相调整为 L-L 相分离过程。固定 MA/PolarClean 质量比为 5 : 1,制备了不同质量分数的 PMP 中空纤维膜。从膜的断面来看,孔结构呈现出双连续或腔胞状梯度孔结构,当 PMP

质量分数低于35%时,致密表层超薄,孔隙率更大,与商品膜相比,强度稍差,但氮气通量更高;当PMP质量分数为40%时,致密层变厚,孔隙率降低,强度与氮气通量均与商品膜相仿,显示了其具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Karagiannidis C, Joost T, Strassmann S, *et al.* Safety and efficacy of a novel pneumatically driven extracorporeal membrane oxygenation device [J]. *Ann Thorac Surg*, 2020, 109(6): 1684-1691.
- [2] Feng A X, Lin Y K, Sun Y X, *et al.* Mesoporous silica nanoparticle grafted polypropylene membrane toward long-term efficient oxygenation[J]. *Small Struct*, 2024: 2400324.
- [3] 铁 娟, 张彩丽, 翁云宣. 体外膜氧合系统中膜材料的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(6): 141-147.
- [4] 杜宇倩, 邵丽萍, 潘福生, 等. 聚-4-甲基-1-戊烯中空纤维氧合膜的研究进展与面临的挑战[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(3): 169-178.
- [5] 唐元晖, 林亚凯, 李 倩, 等. 热致相分离法聚偏氟乙烯膜的制备及应用[J]. *膜科学与技术*, 2015, 35(2): 98-107.
- [6] Lloyd D R, Kinzer K E, Tseng H S. Microporous membrane formation via thermally induced phase-separation. I. Solid liquid-phase separation[J]. *J Membr Sci*, 1990, 52(3): 239-261.
- [7] Tao H, Xia Q, Chen S, *et al.* Solid-liquid phase separation of poly-4-methyl-1-pentene/diluent system via thermally induced phase separation[J]. *Desalin Water Treat*, 2010, 17(1/2/3): 294-303.
- [8] 黄 鑫. 热致相分离法制备聚 4-甲基-1-戊烯中空纤维膜及其表面血液相容性改性[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- [9] Zhang Q, Zhang Y, Xia D, *et al.* Preparation of a porous structure in a poly (4-methyl-1-pentene)/diphenyl ether system with a thermally induced phase-separation method [J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112(3): 1271-1277.
- [10] Tang Y H, Li M F, Lin Y K, *et al.* A novel green diluent for the preparation of poly (4-methyl-1-pentene) membranes via a thermally-induced phase separation method[J]. *Membranes*, 2021, 11(8): 622.
- [11] Wu F Y, Lin Y K, Wang X L, *et al.* Poly(4-methyl-1-pentene) hollow-fiber membranes with high plasma-leakage resistance prepared via thermally induced phase separation method [J]. *J Membr Sci*, 2024, 695: 122452.
- [12] Hassankiadeh N T, Cui Z L, Kim J H, *et al.* Microporous poly (vinylidene fluoride) hollow fiber membranes fabricated with PolarClean as water-soluble green diluent and additives[J]. *J Membr Sci*, 2015, 479: 204-212.
- [13] 李沐霏, 唐元晖, 周 波, 等. N-TIPS法制备聚合物多孔膜的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(12): 21-26.
- [14] Tang Y H, Zhang F C, Wu F Y, *et al.* A novel tunable polypropylene hollow fiber membrane with gradient structure for extracorporeal membrane oxygenation applications[J]. *J Membr Sci*, 2024, 693:122325.
- [15] 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(1): 250-263.

Preparation of gradient porous poly(4-methyl-1-pentene) hollow fiber membrane by hybrid induced phase separation method

TIAN Ye^{1,2}, LI Mufei³, LIN Yakai^{1,2}, TANG Yuanhui³, WANG Lin¹,
WANG Xiaolin^{1,4}, ZHAO Zhijie⁵, LU Ruiyao⁵, TANG Ming⁵,
HU Shengwei⁵, FENG Ke⁵, ZHANG Xiaofan⁵

(1. Beijing Key Laboratory of Membrane Materials and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, Beijing 100084, China; 3. College of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China; 4. College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241002, China; 5. Sinopec Beijing Yanshan Company, Beijing 102500, China)

Abstract: On the basis of the poly (4-methyl-1-pentene) (PMP)/myristic acid (MA) system, PolarClean, (下转第 74 页)

4012-4022.

[20] Halder S, Yadav K K, Sarkar R, *et al.* Alteration of Zeta potential and membrane permeability in bacteria: A study with cationic agents[J]. SpringerPlus, 2015, 4: 1-14.

[21] Wang X L, Li Y, Huang J, *et al.* Efficiency and mechanism of adsorption of low concentration uranium in water by extracellular polymeric substances[J]. J Environ Radioactiv, 2019, 197: 81-89.

[22] Xu C, Wang X, Cao L, *et al.* Highly sensitive and antibacterial flexible bilayer strain biosensor for human motion monitoring[J]. Ind Crop Prod, 2024, 21: 118081.

[23] Gnomou E, Tran T T A, Srinophakun P, *et al.* Optimization of lysozyme-modified ion exchange nanofiber membrane for efficient capture of *Escherichia coli*: Antibacterial and cytotoxic studies[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2024, 157: 105400.

Preparation and antibacterial properties of $\text{MoS}_2@\text{SiO}_2$ nanofibers

LI Xuemei, CUI Hongyuan, GUO Qin, ZHU Zeyang, ZHANG Yu

(Xinjiang Key Laboratory of New Energy and Energy Storage Technology,
Xinjiang Institute of Technology, Aksu 843100, China)

Abstract: At present, all kinds of microbial contamination is more and more serious and common, and the research of new antibacterial materials become a major approach to solve the problem. Based on this, in this study, an interface with special structure and excellent antibacterial properties was constructed. Firstly, SiO_2 nanofibers were prepared by electrospinning using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source. Secondly, molybdenum disulfide (MoS_2) was loaded onto SiO_2 nanofibers by in-situ loading method through hydrothermal reaction, and $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ nanofibers were prepared. The composition, morphology, antibacterial activity and biocompatibility were analyzed. The results showed that $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ nanofibers exhibited excellent antibacterial activity within 15 min, and after 24 h culture, $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ nanofibers showed long-lasting and broad-spectrum antibacterial properties against *E. coli* and *S. aureus*. After 10 times of washing, $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ nanofibers still maintained good antibacterial activity. In addition, 800.0 mg/mL $\text{MoS}_2 @ \text{SiO}_2$ nanofibers dispersion showed low cytotoxicity and good biocompatibility with L929 cells. Therefore, this study provides a certain research basis for the study of SiO_2 nanofibers, and further broadens the application market of pure inorganic antibacterial fibers.

Key words: MoS_2 ; SiO_2 nanofibers; antibacterial materials; electrospinning

(上接第 64 页)

a non-solvent for PMP with water-soluble and non-toxic, was added to enable the PMP/MA/PolarClean system to undergo hybrid induced phase separation (HIPS), and successfully obtaining PMP hollow fiber membranes with dense surface and bicontinuous gradient pore structure inside. A systematic investigation was conducted on the effect of the MA/PolarClean mass ratio and PMP mass fraction on the morphology, strength, bubble point, nitrogen permeability, and other properties of hollow fiber membranes. The results showed that when the mass ratio of MA/PolarClean was 5 : 1 and the PMP mass fraction was 40%, the comprehensive performance of PMP hollow fiber membranes was similar to that of commercial membranes, demonstrating good application potential.

Key words: poly (4-methyl-1-pentene); hollow fiber membrane; PolarClean; hybrid induced phase separation method; gradient pore structure