

# 铸膜液中水的含量对聚醚砜微滤膜 结构和性能的影响

孙茂林<sup>1,2</sup>, 宋宗瑞<sup>1,2</sup>, 何本桥<sup>1,2\*</sup>, 李建新<sup>1\*</sup>

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;  
2. 天津工业大学 沧州研究院 沧州 061000)

**摘要:** 通过蒸汽诱导相分离(VIPS)耦合非溶剂诱导相分离(NIPS)制备窄孔径分布聚醚砜(PES)微滤膜。本研究以 PES 为成膜材料, 聚乙二醇为致孔剂, 以水作为添加剂制备微滤膜, 探究了铸膜液中水的质量分数对 VIPS 阶段蒸汽暴露时间及微滤膜结构与性能的影响。结果表明, 铸膜液中水的质量分数从 0 % 增加到 3 %, 相似孔结构的形成所需的蒸汽暴露时间从 90 s 降低到 30 s。膜的表面由致密皮层转变为大孔结构, 孔径从 0.087  $\mu\text{m}$  增加到 0.193  $\mu\text{m}$ , 孔径分布显著变窄, 水接触角从 83.6° 增加到 113.2°, 拉伸强度从 1.86 MPa 增加到 3.85 MPa, 断裂伸长率从 7 % 增加到 16 %, 膜的力学性能显著增强, 同时膜的纯水渗透率从 5 840 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa) 增加到 42 300 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa)。这表明, 少量水的添加显著缩短了 VIPS 蒸汽暴露时间, 同时改善了微滤膜的结构和性能。

**关键词:** PES 微滤膜; 水蒸汽诱导相分离; 水含量; 非稳态; 孔径分布

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0067-06

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.008

微滤膜(MF)孔径通常介于 0.1~10  $\mu\text{m}$  之间, 可以用于分离和过滤液体中的微生物、细菌、蛋白质、细胞和其他悬浮固体<sup>[1]</sup>, 广泛应用于水处理、乳品、生物制药、食品和饮料等领域<sup>[2-5]</sup>。

微滤膜通常可以通过非溶剂诱导相分离(NIPS)或蒸汽诱导相分离(VIPS)制备<sup>[6]</sup>。其中, NIPS 法是将液膜浸泡在非溶剂凝固浴中使液膜中的溶剂与凝固浴中的非溶剂进行双扩散而相分离成膜, VIPS 法是将溶液膜暴露于特定湿度的空气中

使溶剂与水蒸气进行交换而相分离成膜。VIPS 和 NIPS 耦合法(V-NIPS)是制备微滤膜的有效方法, 即先在特定湿度的空气中暴露一定时间致孔之后再转移到凝固浴中完成整个相转化过程。Peng 等<sup>[7]</sup>采用 V-NIPS 耦合方法成功制备了聚偏氟乙烯(PVDF)微滤膜, 通过控制液膜在空气中的暴露时间, 可以有效调节膜的表面结构, 研究发现, 当液膜在空气中暴露时间增加至 5 min 时, 膜表面层才能从原来的致密结构转变为疏松大孔结构。Chen 等<sup>[8]</sup>

收稿日期: 2023-11-20; 修改稿收到日期: 2023-12-18

基金项目: 天津市科技重大专项与工程项目(22ZXSYSY00020); 河北省自然科学基金资助项目(B2023110019)

第一作者简介: 孙茂林(1996-), 男, 山西吕梁市人, 硕士研究生, 研究方向为生物医药微滤膜的制备与应用。\* 通讯作者, 何本桥, E-mail: hebenqiao@tiangong.edu.cn; 李建新, E-mail: jxli@tiangong.edu.cn

引用本文: 孙茂林, 宋宗瑞, 何本桥, 等. 铸膜液中水的含量对聚醚砜微滤膜结构和性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 67-72.

Citation: Sun M L, Song Z R, He B Q, et al. The influence of water content in casting solution on the structure and performance of PES microfiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 67-

也采用了 V-NIPS 的耦合,成功制备了孔径分布较窄的 PVDF 膜. 研究发现,当液膜在空气中暴露时间超过 10 min 时,膜表面展现出窄孔径分布的多孔结构. Marino 等<sup>[9]</sup>采用 V-NIPS 法成功制备了具有对称双连续结构的膜. 研究表明,在特定湿度下的空气中,暴露时间对膜结构具有显著影响. 暴露时间从 2.5 min 增加到 7.5 min,孔径从 0.17  $\mu\text{m}$  增加到 0.45  $\mu\text{m}$ ,纯水渗透率从 11 000  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$  增加到 79 000  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ . 从文献报道发现,在 V-NIPS 法制备大孔微滤膜过程中,蒸汽暴露时间通常对膜结构有明显的影响,大孔结构的形成通常需要较长的蒸汽暴露时间,有的长达 20 min<sup>[10]</sup>,然后在 NIPS 法中完成相转化成膜,过长的蒸汽暴露时间给实际生产带来诸多不便.

水常用作铸膜液添加剂来调节膜结构,如 Zhang 等<sup>[11]</sup>采用非溶剂水诱导相分离制备了聚醚砜/磺化聚砜共混膜,形成了海绵状孔结构. Lin 等<sup>[12]</sup>研究了向铸膜液中添加水对聚合物膜结构的影响,发现适量水加入能有效抑制膜中大空隙的形成.

本文采用 V-NIPS 法制备聚醚砜(PES)微滤膜,考察铸膜液中非溶剂添加剂水对成膜工艺、膜结构和性能的影响,以期缩短制膜过程蒸汽暴露时间,简化制膜工艺,制备出窄孔径分布的高性能 PES 微滤膜.

## 1 实验

### 1.1 试剂与材料

聚醚砜(PES, 3000P,  $M_w = 62\ 000$ ), Solvay 公司;聚乙二醇(PEG,  $M_w = 400$ )和  $N,N$ -二甲基乙酰胺(DMAc, 分析纯),中国天津科密欧化学试剂有限公司;去离子水,电导率  $< 1.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ,自制.

### 1.2 PES 微滤膜制备

将 18 g 的 PES 和 70 g PEG 溶解在 12 g DMAc 中,并向其中添加不同质量的水,水的质量分数分别为 0%、1%、2%、3%(本体系统浊点为水的质量分数为 3.5%),搅拌 8 h 充分溶解得铸膜液,然后转移到真空烘箱中脱泡 1 h 备用. 再用自动涂膜机以 1 500 mm/min 的速度均匀地涂覆在玻璃板上,控制液膜厚度为 200  $\mu\text{m}$ . 将涂有液膜的玻璃板快速转移到温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 100%的恒温恒湿箱中放置 0、10、20、30、60 和 90 s 进行 VIPS 成膜;随后将 VIPS 所得膜立即放入水凝固浴进行 NIPS 成膜. 再将膜取出并浸泡水中 24 h 以除去残

余溶剂. 最后,将膜浸泡在质量分数为 50%甘油水溶液中 24 h,自然干燥后得微滤膜.

### 1.3 表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Regulus 8100, 日本日立公司)观察膜表面和截面,所有 SEM 测试样品进行喷金处理. 利用原子力显微镜(AFM, Dimension Icon, 美国布鲁克公司)测试膜表面形貌和表面粗糙度( $R_q$ ). 使用接触角仪(DSA100, Krüss, 德国)测量膜的接触角,以 2  $\mu\text{L}$  去离子水滴在 PES 膜表面并记录接触角值,每种样品测量 5 次取平均值. 采用精密万能试验机(AGS-X50N, Shimadzu, 日本)测试膜的机械性能,测试膜样品尺寸为 30 mm  $\times$  5 mm(长  $\times$  宽),每种样品测量 5 次取平均值. 使用毛细流孔径仪(Porolux 1000, porometer, 德国)测定膜的孔径分布:先用全氟烷类液体化合物(“porefil”, 表面张力 16 dyn/cm)浸润膜,测试膜的湿曲线,然后测试膜的干曲线. 该方法通过测量干燥膜和湿润膜的气体流量来测量透膜压力的变化. 根据气体流动和压力变化关系,使用 POROMETER 软件计算膜的孔径分布.

### 1.4 渗透率测定

用有效膜面积为 7.07  $\text{cm}^2$  的错流过滤装置测量膜的渗透性能,测试压力为 0.09 MPa,渗透率按式(1)计算.

$$Q = \frac{V}{At p} \quad (1)$$

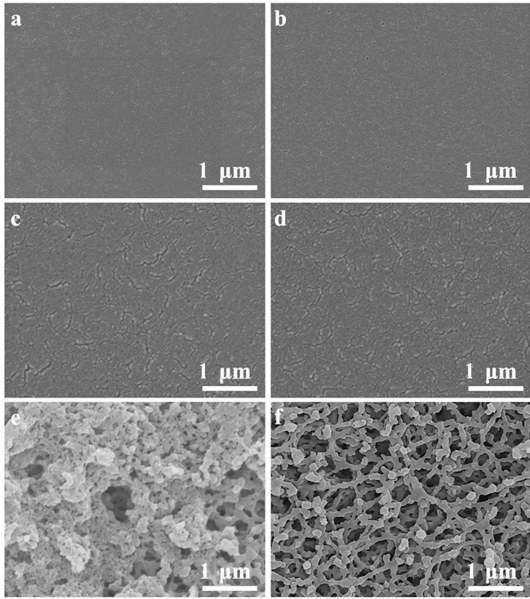
式中:  $Q$  为渗透率,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ;  $V$  为透过液体积(L),  $A$  为膜的有效面积( $\text{m}^2$ ),  $t$  和  $p$  分别测试时间(h)和测试压力(MPa). 每种膜分别测试 5 次取平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒸汽暴露时间对微滤膜结构和形貌的影响

图 1 展示了铸膜液中未添加水(水的质量分数为 0%)时,在饱和湿度(25  $^{\circ}\text{C}$ )下蒸汽暴露时间对膜表面形貌结构的影响,可以发现随着暴露时间的增加,膜的表面孔隙增多、孔径增大. 在暴露时间小于 30 s 时,膜表面结构主要以致密皮层为主;当暴露时间为 60 s 时,膜表面开始出现疏松的大孔网状结构;当暴露时间达到 90 s 后,膜的表面完全转变为疏松的大孔网状结构. 继续增加暴露时间,膜表面结构没有发现明显的变化,说明蒸汽诱导相转化过程基本完成. 这是因为相分离过程涉及成核生长(NG)

机制和旋节分相(SD)机制. 当聚合物溶液的成分处于亚稳定区域时,会出现 NG 机制,形成封闭的细胞孔;若溶液成分位于非稳定区域,则发生 SD 机制,形成海绵孔<sup>[13]</sup>. 随着暴露时间增加,液膜状态逐渐从亚稳定向非稳定过渡,相分离机制由 NG 机制转向 SD 机制,进而形成疏松的大孔网状结构.



(a:0 s,b:10 s,c:20 s,d:30 s,e:60 s,f:90 s)

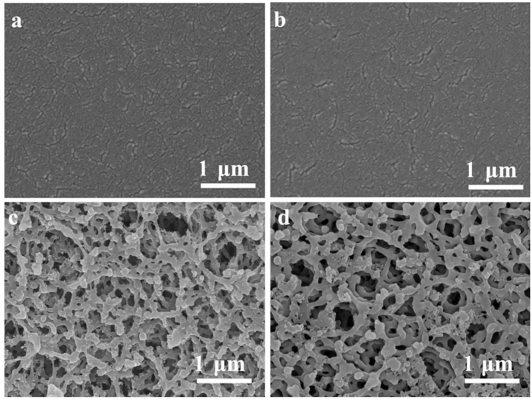
图 1 饱和湿度(25 °C)下蒸汽暴露时间对 PES 膜的上表面结构的影响

Fig. 1 Influence of vapor exposure time on the upper surface structure of PES membrane at saturation humidity (25 °C)

2.2 铸膜液中水的质量分数对膜形貌与结构的影响

图 2 展示了在空气中暴露时间为 30 s 时,铸膜液水的质量分数对膜表面形貌结构的影响. 从图中可以发现,铸膜液中水的质量分数对膜表面结构有明显的影响. 当水的质量分数小于 1%时,膜表面为致密皮层结构;当水的质量分数为 2%时,表面呈现出疏松网状结构;当水的质量分数为 3%时,皮层仍然保持疏松网状结构,且网状孔增大. 本体系的铸膜液浊点水的质量分数为 3.5%. 当水的质量分数为 0%时,30 s 的暴露时间并不足以让均相溶液发生相分离,体系仍然处于一个相对稳定的状态,此时,相分离主要在凝固浴中完成,以 NIPS 相分离为主,导致上表面形成典型的致密皮层结构. 随着铸膜液体系中水的质量分数增加,体系开始进入非稳态,可在较短的暴露时间内,液膜吸附少量的水蒸气,就能够

引发蒸汽诱导相分离. 此时相分离主要以 VIPS 相分离为主,从而形成疏松的大孔网状结构. 这是因为随着水的质量分数增加,相分离过程在亚稳态区停留时间减少而直接进入非稳态,使液膜通过旋节分相机制进行相分离,形成疏松的网状结构<sup>[14]</sup>. 铸膜液在亚稳区停留时间减少,则所需暴露时间也相应缩短. 通过对比图 1 和图 2 可以发现,当体系中水的质量分数为 0%时,形成这种疏松的网状大孔隙需要 90 s(见图 1f),而当体系中水的质量分数增加到 3 %时,形成相似结构仅需要 30 s(见图 2d),从而有效地缩短了 VIPS 过程的暴露时间.



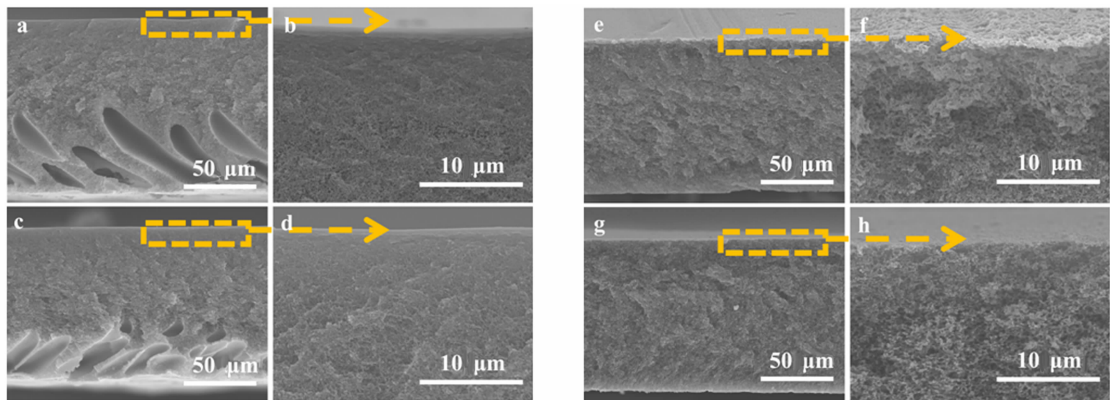
(a:0 %,b:1 %,c:2 %,d:3 %. 蒸汽暴露时间为 30 s)

图 2 铸膜液中水的质量分数对 PES 膜上表面结构的影响

Fig. 2 Influence of water content in the casting solution on the surface structure of PES membrane

图 3 展示了暴露时间为 30 s 时,水的质量分数对膜横截面结构的影响. 可以发现,随着水的质量分数的增加,膜的指状孔结构逐渐被海绵状结构取代. 当水的质量分数为 0%时,指状孔结构和海绵状结构各占膜横截面的一半;水的质量分数为 1%时,指状孔结构仍然存在,但指状孔上方的海绵状层变得更厚,这表明随着铸膜液体系中水的质量分数的增加,可以诱发更深区域中发生 VIPS;水的质量分数为 2%时,指状孔完全消失,在整个膜横截面上获得海绵状结构. 水的质量分数 3%时,膜的横截面结构仍旧保持海绵状结构. 这表明铸膜液体系中水的质量分数越高,越容易形成海绵状结构. 这是因为只有当铸膜液中水的质量分数达到一定程度使铸膜液体系接近非稳态,少量的水蒸气吸入就可以促使发生旋节分相,形成双连续的海绵状截面.

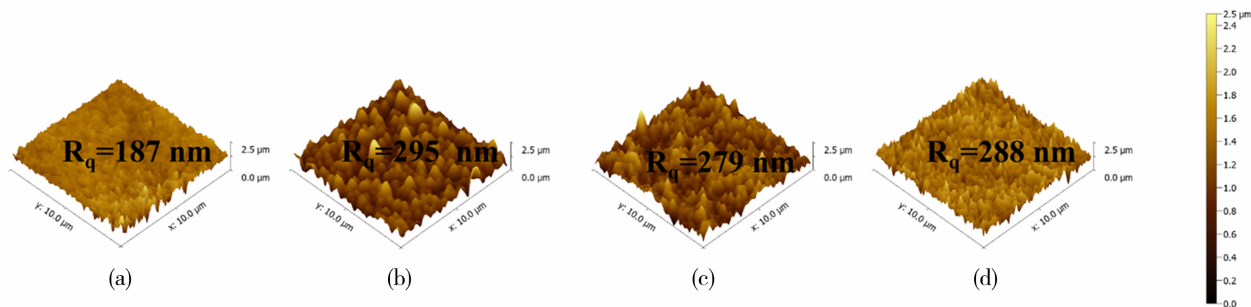
图 4 显示了水的质量分数对 PES 微滤膜表面粗糙度的影响. 观察图中发现,随着水的质量分数从 0 %增加到3%,膜表面的粗糙度明显增加,从最初



(a:0 %,c:1 %,e:2 %,g:3 %,b、d、f 和 h 分别是 a、c、e 和 g 图像的进一步放大,蒸汽暴露时间为 30 s)

图 3 铸膜液中水的质量分数对 PES 膜截面结构的影响

Fig. 3 Influence of water content in the casting solution on the cross-sectional structure of PES membrane



(a:0 %,b:1 %,c:2 %,d:3 %,蒸汽暴露时间为 30 s)

图 4 铸膜液中水的质量分数对 PES 膜的上表面形貌和粗糙度的影响

Fig. 4 Influence of water content in the casting solution on the morphology and roughness of the upper surface of PES membrane

的 187 nm 增加到 288 nm. 添加 1% 质量分数的水后,微滤膜的表面粗糙度显著增加. 随着水的质量分数继续增加,膜的粗糙度逐渐趋于稳定. 这一观察结果与扫描电子显微镜(SEM)所呈现的膜表面形貌相一致.

### 2.3 水的质量分数对膜亲水性和力学性能的影响

图 5(a)显示了水的质量分数对 PES 膜水接触角的影响. 从图中可以看出随着水的质量分数从 0% 增加到 3%,膜表面的水接触角呈现出迅速增大,由最初的 83.6° 增加到 113.2° 并保持稳定. 这个变化趋势与膜表面粗糙度变化相关. 图 5(b)展示了水的质量分数对 PES 微滤膜力学性能的影响. 从图中可以看出随着水的质量分数从 0 % 增加到 3 %,微滤膜力学性能增加,拉伸强度从 1.86 MPa 增加到 3.85 MPa;断裂伸长率从 7% 增加到 16%. 这个变化趋势的原因是增加铸膜液中水的质量分数抑制了指状孔的形成,同时促进了海绵孔的形成. 说明适

当调节水的质量分数可以改善微滤膜的力学结构,获得更好的性能稳定性.

### 2.4 水的质量分数对膜孔尺寸和渗透率的影响

图 6(a)展示了铸膜液中水的质量分数对膜的孔径和孔径分布的影响. 从图中可以看出随着水的质量分数从 0% 增加到 3%,微滤膜的表面孔径发生显著变化,从最初的 0.087 μm 增加到 0.193 μm. 更有意思的是,未加水时,孔径分布相对较宽,0.087 μm 孔峰值占比仅为 38%,随着水的质量分数增加,膜孔径分布明显变窄,峰值占比高达 90 % 以上. 这是由于添加非溶剂水后,铸膜液进入非稳态,相分离发生 SD 机制,形成了更加均一的孔结构<sup>[11-12]</sup>.

图 6(b)展示了铸膜液中水的质量分数对微滤膜分离性能的影响. 结果表明,随着铸膜液中水的质量分数的增加,膜的纯水渗透率逐渐增加,从初始的 5 840 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa) 增加到 42 300 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),增加到 7.3 倍. 这是因为铸膜液中水的质量

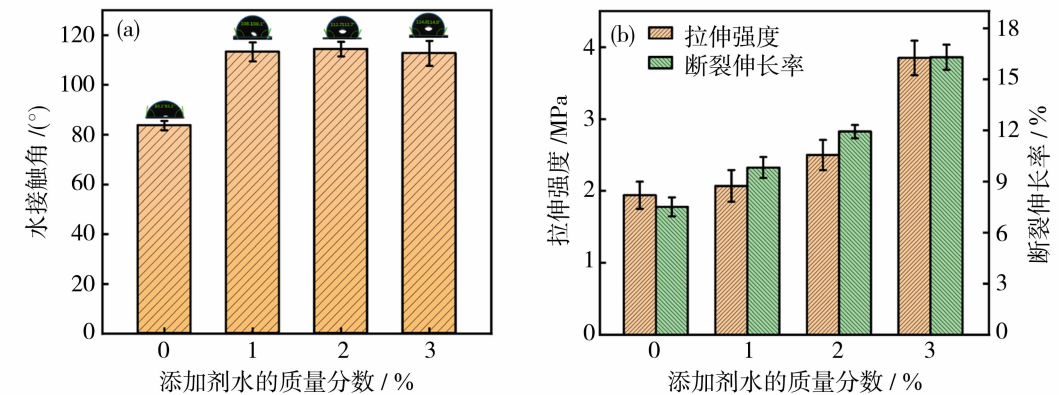


图 5 铸膜液中水的质量分数对 PES 膜(a)水接触角和(b)拉伸强度和断裂伸长率的影响  
Fig. 5 Influence of the water content in the casting solution on (a) water contact Angle and (b) tensile strength and elongation at break of PES membrane

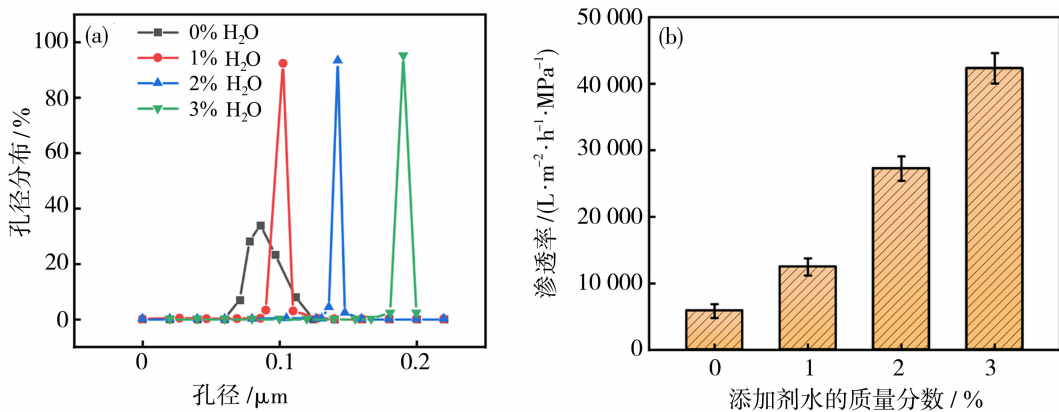


图 6 铸膜液中水的质量分数对 PES 膜的(a)孔径及孔径分布和(b)渗透率的影响  
Fig. 6 Influence of the water content in the casting solution on (a) pore size and pore size distribution and (b) permeability of PES membrane

分数增加使膜表面的结构从致密的皮层转变为疏松的双连续大孔网络结构,降低了膜的渗透阻力,增加了纯水渗透率.

3 结论

本文通过调节铸膜液中添加剂水的质量分数,有效地缩短了 V-NIPS 方法中的蒸汽暴露时间.随着铸膜液中水的质量分数从 0% 增加到 3%,蒸汽暴露时间可从 90 s 降低到 30 s,膜的表面致密皮层转变成大孔结构,孔径从 0.087 μm 增加到 0.193 μm 且孔径分布显著变窄,水接触角从 83.6° 增加到 113.2°,拉伸强度从 1.86 MPa 增加到 3.85 MPa;断裂伸长率从 7 % 增加到 16 %,膜力学性能显著增强,同时纯水渗透率从 5 840 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa) 增加到 42 300 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa). 实验结果表明铸膜液中添加少量水可以显著缩短蒸汽诱导相转化时

间,有效调控膜孔结构和性能.

参考文献:

[1] 时 钧,袁 权,高从堦,等. 膜技术手册[M]//北京: 化学工业出版社, 2001: 362.  
[2] 李 江,郑东晟,杨 昆,等. 微滤-反渗透技术在城市园区污水再生回用中的应用[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(4): 120—124.  
[3] 樊 君,代宏哲,高续春,等. 膜分离在中药制药中的应用进展[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(3): 180—184.  
[4] Fernández García L, Álvarez Blanco S, Riera Rodríguez F A, et al. Microfiltration applied to dairy streams: removal of bacteria; Microfiltration applied to dairy streams: removal of bacteria[J]. J Sci Food Agric, 2013, 93(2): 187—196.  
[5] Hahn M W. Broad diversity of viable bacteria in ‘ster-



- ile' (0.2  $\mu\text{m}$ ) filtered water[J]. *Res Microbiol*, 2004, 155(8): 688—691.
- [6] Ismail N, Venault A, Mikkola J P, *et al.* Investigating the potential of membranes formed by the vapor induced phase separation process[J]. *J Membr Sci*, 2020, 597: 117601.
- [7] Peng Y, Fan H, Dong Y, *et al.* Effects of exposure time on variations in the structure and hydrophobicity of polyvinylidene fluoride membranes prepared via vapor-induced phase separation[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 258(20): 7872—7881.
- [8] Chen Y, Liu H, Lin C, *et al.* Designing poly(vinylidene fluoride) membranes with narrow pore size distribution for microplastics removal from water[J]. *J Appl Polym Sci*, 2023, 140(34): e54305.
- [9] Marino T, Russo F, Figoli A, *et al.* The formation of polyvinylidene fluoride membranes with tailored properties via vapour/non-solvent induced phase separation[J]. *Membranes*, 2018, 8(3): 71.
- [10] Zhao Q, Xie R, Luo F, *et al.* Preparation of high strength poly(vinylidene fluoride) porous membranes with cellular structure via vapor-induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2018, 549: 151—164.
- [11] Zhang L, Cui Z, Hu M, *et al.* Preparation of PES/SPSF blend ultrafiltration membranes with high performance via  $\text{H}_2\text{O}$ -induced gelation phase separation[J]. *J. Membr. Sci*, 2017, 540: 136—145.
- [12] Lin K Y, Wang D M, Lai J Y. Nonsolvent-induced gelation and its effect on membrane morphology[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(17): 6697—6706.
- [13] Matsuyama H, Teramoto M, Nakatani R, *et al.* Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase. II. membrane morphology[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(1): 171—178.
- [14] Lu W, Yuan Z, Zhao Y, *et al.* Porous membranes in secondary battery technologies[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(8): 2199—2236.

## The influence of water content in casting solution on the structure and performance of PES microfiltration membranes

SUN Maolin<sup>1,2</sup>, SONG Zongrui<sup>1,2</sup>, HE Benqiao<sup>1,2</sup>, LI Jianxin<sup>1</sup>

- (1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;  
2. Cangzhou Research Institute of Tiangong University, Cangzhou 061000, China)

**Abstract:** Narrow pore size distribution polyethersulfone (PES) microfiltration (MF) membranes were prepared through vapor-induced phase separation (VIPS) coupled with non-solvent-induced phase separation (NIPS). In this study, PES was used as the membrane forming material, polyethylene glycol as the pore-causing agent, and water as the additive to prepare microfiltration membranes. The effects of the water content in the casting solution on the vapor exposure time and the structure and properties of microfiltration membranes in VIPS stage were investigated. The results indicate that as the water content in the casting solution increased from 0 % to 3 %, the required exposure time for achieving the same pore structure decreased from 90 s to 30 s. The pore size of the membranes was increased from 0.087  $\mu\text{m}$  to 0.193  $\mu\text{m}$  with a significantly narrower pore size distribution. The water contact angle increased from 83.6° to 113.2°, while the tensile strength and elongation at break improved from 1.86 MPa to 3.85 MPa and from 7% to 16%, respectively. Consequently, the pure water permeability increased from 5 840 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ ) to 42 300 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ ). These results suggest that the addition of a small amount of water in the casting solution significantly shortened the VIPS exposure time and improved the structure and performance of the MF membrane.

**Key words:** PES microfiltration membrane; vapor-induced phase separation; water content; unsteady state; pore size distribution