

应用研究

高通量聚间苯二甲酰间苯二胺超滤膜的制备与性能研究

刘春波^{1,3}, 刘 玮², 徐瑞松³, 唐石云¹, 赵 蔚¹, 朱志扬¹,
何 沛¹, 由博妍⁴, 冯 欣^{1*}, 张 冉³, 侯蒙杰³, 李 琳^{3*}, 王同华³

- (1. 云南中烟工业有限责任公司, 云南省烟草化学重点实验室, 昆明 650231;
2. 红塔烟草(集团)有限责任公司, 玉溪卷烟厂卷包一车间, 玉溪 653100;
3. 大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室, 大连市膜与膜过程重点实验室, 大连 116024;
4. 抚顺市食品检验检测所, 抚顺 113000)

摘要: 以聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)为膜材料, H_2O 和 $CaCl_2$ 为混合添加剂, 采用 L-S 相转化法制备 PMIA 基超滤膜, 并分别考察了 H_2O 和 $CaCl_2$ 浓度对超滤膜的孔结构、孔隙率、水渗透通量以及对葡聚糖截留性能的影响规律. 结果表明, 引入适量 H_2O 作为助溶剂, 会提高 $CaCl_2$ 在 DMAc 溶剂中的溶解度, 降低溶剂与非溶剂的交换速率, 延迟相分离使得膜形成更发达的海绵状孔和直通型指状孔结构, 因而具有较高的孔隙率、纯水渗透率以及葡聚糖截留率; 同样, 向铸膜液体系中加入适量的 $CaCl_2$, 离子-偶极作用会破坏 PMIA 分子间的氢键, 因增加了铸膜液的热力学稳定性而延迟相分离. 当 H_2O 的添加质量分数为 10%, $CaCl_2$ 为 4% 时, 所制备 PMIA 超滤膜的孔隙率高达 73.7%, 纯水渗透率为 $16\ 970\ L/(m^2 \cdot h \cdot MPa)$, 同时对相对分子质量为 150 000 葡聚糖的截留率为 90.5%, BSA 截留率为 98.9%, 展现出良好的应用前景.

关键词: 超滤膜; 芳香族聚酰胺; 聚间苯二甲酰间苯二胺; 添加剂; 孔结构调控

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0100-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.012

膜分离技术作为一种新型的分离技术, 与传统的分离技术相比, 具有高效、节能、过程简单、操作方便和环境友好等优点, 在石油、化工、食品、医药、生物、环境等分离领域引起了广泛关注和应用^[1-4]. 随着膜分离技术的大规模推广, 对分离膜材料的性能要求也日益提升, 未来膜材料的发展趋势将聚焦于寻找和开发具备耐高温、耐溶剂、耐酸碱、抗氧化、耐

污染、高选择性和高渗透性等多重优异性能的新型膜材料^[5]. 聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)作为一种新颖的聚合物材料, 因其出色的热稳定性、耐溶剂性、耐酸碱性能以及高机械强度、良好亲水性等众多优势, 在分离膜材料领域备受研究者的青睐^[6-10].

目前 PMIA 材料主要是通过 L-S 相转化法制

收稿日期: 2024-03-29; 修改稿收到日期: 2024-07-29

基金项目: 云南省“兴滇英才支持计划”产业创新人才项目和云南中烟科技项目(2021JC04)

第一作者简介: 刘春波(1978-), 男, 内蒙古赤峰人, 副研究员, 硕士, 研究方向为纳米材料与膜材料. * 通讯作者, 冯 欣,
E-mail: 3835732@qq.com; 李 琳, E-mail: lilin121@dlut.edu.cn

引用本文: 刘春波, 刘 玮, 徐瑞松, 等. 高通量聚间苯二甲酰间苯二胺超滤膜的制备与性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 100-107.

Citation: Liu C B, Liu W, Xu R S, et al. Preparation and properties of high-flux poly(*m*-phenylene isophthalamide) ultra-filtration membranes [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 100-107.

备具有不对称结构的超滤膜或纳滤膜^[8-10]. 不对称孔结构是决定膜分离性能的关键因素之一, 优选的膜孔结构应该为具有垂直的指状孔或丰富的海绵状孔, 分离皮层薄且无缺陷, 孔径分布窄^[8]. 但是由于 PMIA 分子间较强的氢键作用, 在相转化过程中相转化速率较快, 导致所制备的超滤膜普遍存在大孔结构, 膜的渗透通量和分离选择性较低, 且在高压或长时间的使用过程中容易造成孔结构的变形或坍塌^[9]. 因而, 如何抑制 PMIA 分离膜大孔结构的形成, 构筑兼具高通量和高分离选择性的膜孔结构是实现 PMIA 基分离膜大规模工业化应用的关键.

通过向铸膜液中添加一定量的添加剂, 如高分子聚合物、小分子有机物以及无机盐等, 可以改变相转化速率, 进而调控 PMIA 分离膜的孔结构^[11-13]. Wang 等^[11] 分别采用 LiCl/丙酮/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂, 成功制备出了具有指状孔结构的 PMIA 纳滤膜, 并讨论了 3 种添加剂对 PMIA 纳滤膜结构与性能的影响. Chen 等^[13] 以聚乙二醇(PEG)为添加剂, 采用相转化法制备了 PMIA 基中空纤维超滤膜, 显著提高了膜对 BSA 的截留率. 本课题组前期分别考察了 LiCl、PVP 和 PEG 3 种添加剂对铸膜液体系及超滤膜结构和性能的影响, 发现 LiCl 可以提升铸膜液的热力学稳定性, 明显改善 PMIA 超滤膜的大孔结构^[8-9]. 无机盐的加入可以破坏 PMIA 分子间的氢键结构, 提升 PMIA 在溶剂中的溶解度, 因而延迟相转化有利于指状孔和海绵状孔的形成. 然而, 无机盐在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)等有机溶剂中的溶解能力有限, 当向铸膜液中添加较多的无机盐时, 必须借助高温和剧烈搅拌才能使其部分溶解, 并且未溶解的盐在后续的相转化成膜过程中会在膜表面析出, 对膜表面皮层造成缺陷.

鉴于此, 本研究以 PMIA 为膜材料, CaCl₂ 为添加剂, 并以 H₂O 作为助溶剂, 采用 L-S 相转化法制备兼具高渗透通量和高选择性的 PMIA 基超滤膜, 并分别考察了 H₂O 和 CaCl₂ 浓度对超滤膜的孔结构、孔隙率、水渗透通量以及对葡聚糖截留性能的影响规律.

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

PMIA 购自于烟台泰和新材料股份有限公司; DMAc(分析纯)和 CaCl₂(分析纯)分别购自于天津

市大茂和福晨化学试剂厂; 牛血清蛋白(BSA, $M_w = 6.8 \times 10^4$)购自于北京普博欣生物科技有限公司; 葡聚糖(DT, $M_w = 100\ 000$ 、 $150\ 000$ 和 $200\ 000$)购自于阿拉丁试剂上海有限公司.

1.2 PMIA 超滤膜的制备

将 CaCl₂ 和助溶剂 H₂O 按照一定比例溶解在 DMAc 中, 然后加入一定量的 PMIA 聚合物, 在室温下充分搅拌形成均一铸膜液, 经静置和真空脱泡处理后, 采用 L-S 干湿相转化法制备 PMIA 超滤膜. 在刮膜过程中, 刮膜厚度控制在 200 μm 左右, 初生膜在空气中停留 15 s 后浸入凝胶水浴中使其固化成膜, 将制备的 PMIA 超滤膜放置于去离子水中备用.

1.3 PMIA 超滤膜的结构表征

采用美国 FEI 公司的 QUANTA450 型扫描电子显微镜(SEM)观测超滤膜表面和断面的微观形貌, 样品测试之前进行真空干燥和喷金处理. 利用 JC2000D 型接触角测试仪测试 PMIA 超滤膜表面的纯水接触角, 并分别测量水滴接触膜表面 0 s 和 30 s 时的水接触角.

1.4 PMIA 超滤膜性能的测试

采用死端过滤渗透装置测试超滤膜的纯水渗透率和 DT 及 BSA 的截留率. 首先将超滤膜在 0.15 MPa 压力下预压 15~20 min, 待其通量稳定后, 再在 0.1 MPa 下测试其水渗透率和截留率, 纯水渗透率按式(1)进行计算.

$$F = \frac{Q}{Atp} \quad (1)$$

式中: F 为纯水渗透率, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$; Q 为透过液体的体积, L ; A 为有效测试膜面积, m^2 ; t 和 p 分别为测试时间(h)和测试压力(MPa).

DT 和 BSA 截留率测试: 将 DT 和 BSA 进料液的质量浓度均配置成 1 g/L, 分别采用浊度仪(WGZ-3AP 型)和紫外可见分光光度计(TU-1810 型)测量计算渗透液物质的浓度. DT 和 BSA 的截留率均采用式(2)进行计算.

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_t}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为截留率, %; C_p 和 C_t 分别为渗透液和进料液物质的质量浓度, g/L.

膜的孔隙率测试: 根据干湿膜的重量差法测量 PMIA 超滤膜的孔隙率, 计算公式如式(3)所示.

$$\epsilon = \frac{m_w - m_d}{AL\rho} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ϵ 为膜样品的孔隙率, %; m_w 和 m_d 分别为湿态和干燥态膜样品的质量, g; A 和 L 分别为膜样品的平均膜面积(cm^2)和厚度(cm); ρ 为纯水密度, g/cm^3 .

2 结果与讨论

2.1 添加剂 H₂O 浓度对 PMIA 超滤膜性能的影响

控制聚合物 PMIA 和 CaCl_2 质量分数分别为 10% 及 4%, 往铸膜液中添加一系列不同质量分数的 H_2O (6% ~ 14%), 考察 H_2O 的浓度对所制备 PMIA 超滤膜性能的影响. 超滤膜表面、断面的 SEM 图显示(图 1), 随着 H_2O 的添加量由 6% 增加到 10% 时, 致密皮层与海绵状孔过渡层的厚度逐渐增加(由 $\sim 0.73\text{ }\mu\text{m}$ 升至 $\sim 3.3\text{ }\mu\text{m}$), 指状孔生长更

加完善, 支撑层由大孔逐渐向直通型的指状孔转变; 而随着 H_2O 的添加量由质量分数 10% 增加到 14% 时, 向相反的方向演变. 这可能是因为当向铸膜液中添加少量 H_2O 时, 对于 CaCl_2 来说, H_2O 的增加会促进 CaCl_2 的溶解, 更多的 Ca^{2+} 将会和 DMAc 中的羰基络合, 增加了 PMIA 铸膜液的黏度(见表 1), 从而降低了溶剂和非溶剂的交换速率; 另外更多 Cl^- 与 PMIA 分子发生离子-偶极作用, 导致 PMIA 分子内氢键被破坏, 从而增加了 PMIA 在 DMAc 中的溶解度和铸膜液的热力学稳定^[8-9]; 以上结果均会导致延迟相分离, 形成更发达的海绵状孔和直通型指状孔. 然而, 对于 PMIA 聚合物来说, H_2O 是非溶剂, 当向铸膜液中加入大量的非溶剂时, 使得相转化速率加快, 导致瞬时分相, 形成较多大孔结构甚至缺陷.

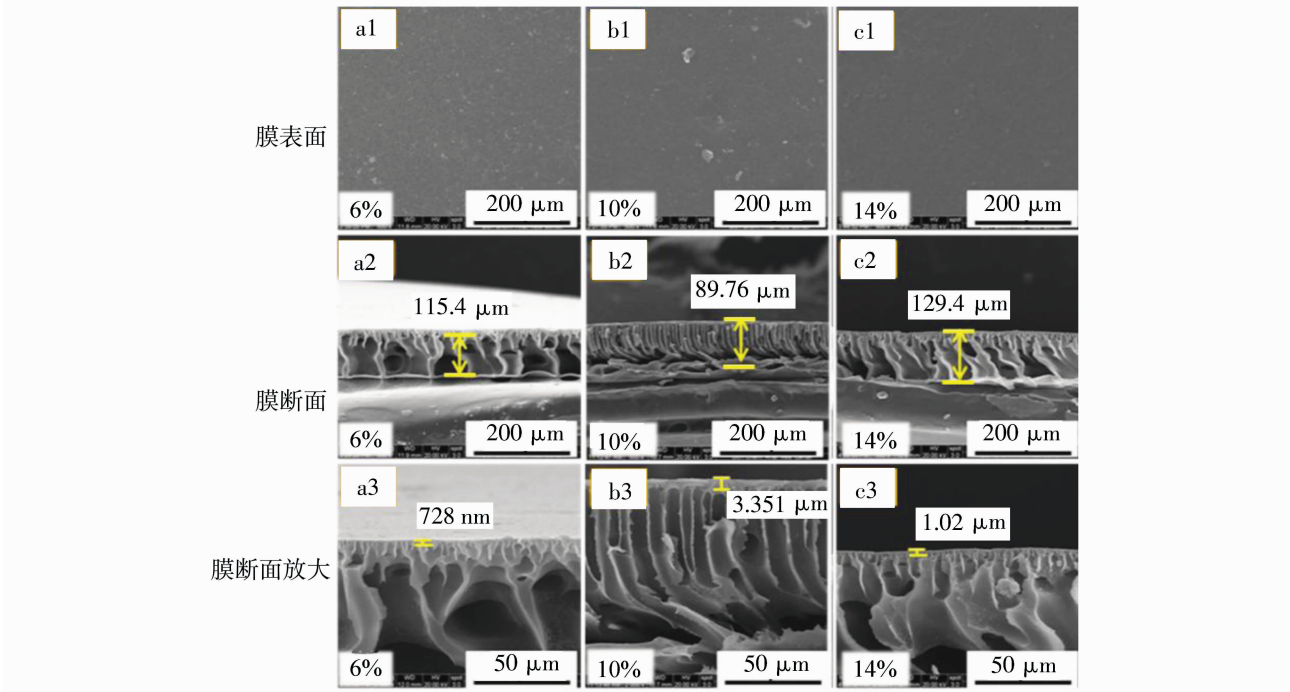


图 1 不同 H_2O 浓度条件下制备 PMIA 超滤膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of PMIA ultrafiltration membranes prepared with different H_2O concentrations

表 1 不同 H_2O 和 CaCl_2 添加剂含量下 PMIA 铸膜液的平均黏度

Table 1 The average viscosity of PMIA casting solution with different additive contents of H_2O and CaCl_2	
H_2O 和 CaCl_2 添加剂含量	PMIA 铸膜液黏度/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$
6% H_2O , 4% CaCl_2	4 650
10% H_2O , 4% CaCl_2	5 890
14% H_2O , 4% CaCl_2	8 740
10% H_2O , 0% CaCl_2	2 860
10% H_2O , 6% CaCl_2	11 830

与之相应地, PMIA 超滤膜的孔隙率和水渗透率随着 H_2O 添加量的增加呈现先增加后降低的趋势[图 2(a)], 而膜的水接触角呈现先降低后增加的变化规律[图 2(b)]. 当 H_2O 的添加质量分数为 10% 时, 所制备的 PMIA 超滤膜孔隙率约为 73.73%, 30 s 时的水接触角为 52.5° , 纯水渗透率最高可达 $16\,965.2\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$.

为了考察 H_2O 的添加量对 PMIA 超滤膜分离性能的影响, 测试了不同 H_2O 浓度条件下制备的

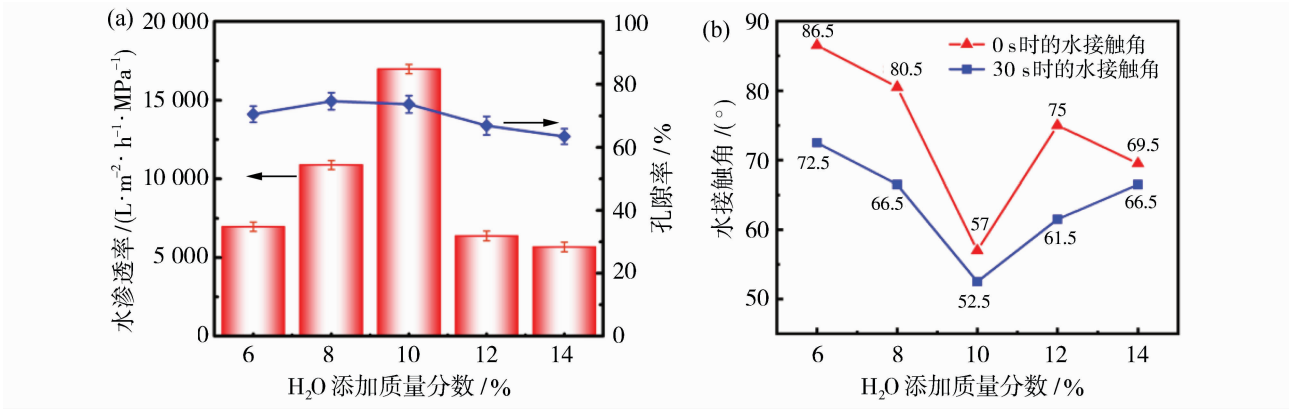


图 2 不同 H₂O 浓度条件下制备 PMIA 超滤膜的纯水渗透率和孔隙率(a)以及水接触角(b)

Fig. 2 Water flux and porosity (a) and water contact angle (b) of PMIA ultrafiltration membrane prepared with different H₂O concentrations

PMIA 超滤膜分别对 100 000、150 000 和 200 000 3 种相对分子质量的 DT 截留率. 从图 3 可以看出, 在 H₂O 的添加量较低时(质量分数<10%), 铸膜液体系发生瞬时相分离, 形成较薄的分离层和较大的孔, 因而膜的分子筛分性能较弱, 截留分子量大于 200 000; 随着 H₂O 的浓度逐渐增加, 铸膜液体系的热力学稳定性增加, 相转化速率变慢, 导致形成更多小尺度的海绵状孔, 膜的截留分离性能提高, 对 150 000 和 200 000 DT 的截留率达到 90% 以上; 然而, 当添加过量的非溶剂 H₂O 时, 导致铸膜液体系稳定性降低, 所制备超滤膜的分离性能也会略有降低.

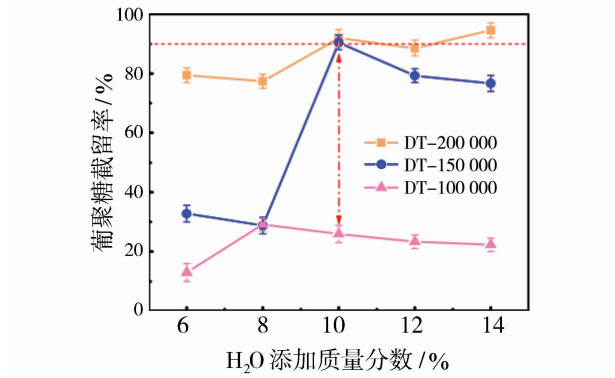


图 3 不同 H₂O 浓度条件下制备 PMIA 超滤膜对 DT 的截留率

Fig. 3 DT rejection of PMIA ultrafiltration membrane prepared with different H₂O concentrations

2.2 添加剂 CaCl₂ 浓度对 PMIA 超滤膜性能的影响

固定聚合物 PMIA 和 H₂O 质量分数均为 10%, 探究不同 CaCl₂ 添加浓度(质量分数 0%~

6%)对所制备 PMIA 超滤膜性能的影响. 与未添加 CaCl₂ 的超滤膜相比, 添加了质量分数 4% CaCl₂ 的超滤膜致密皮层与海绵状孔过渡层的厚度明显增加(由~1.31 μm 升至~3.35 μm), 支撑层的大孔结构减少, 直通型的指状孔更发达(见图 4), 这与前期报道结果相一致. 将无机盐(如 CaCl₂ 和 LiCl 等)引入到 PMIA 铸膜液体系, 电离出的离子与 DMAc 的羰基发生离子-偶极作用, 该作用会破坏 PMIA 分子间氢键, 提高了 PMIA 在 DMAc 中的溶解能力, 从而增加了铸膜液的热力学稳定性, 在相转化过程中延迟分相, 倾向形成发达的海绵状孔和指状孔结构. 当 CaCl₂ 的添加量由质量分数 4% 升高到 6%, 铸膜液的黏度显著增加(见表 1), 溶剂与非溶剂交换速率减慢导致膜上表面分离层厚度增加至~5.83 μm. 此外, 过量的 CaCl₂ 在相转化过程中会向膜表面偏析[见图 4(c1)], 形成许多条形小凸起, 因而增加了膜表面的粗糙度.

与 PMIA 超滤膜的孔结构相对应, 随着 CaCl₂ 的添加量升高至质量分数 4% 时, 超滤膜的孔隙率和纯水渗透率逐渐增加, 同时膜的表面水接触角呈现降低的趋势(见图 5); 然而随着 CaCl₂ 的添加量由质量分数 4% 继续升高至 6%, 超滤膜的孔隙率逐渐降低, 同时膜的水渗透率由 16 970 L/(m²·h·MPa)大幅降低至 5 830 L/(m²·h·MPa), 这是因为膜表面分离层厚度增加且更致密, 导致水的扩散阻力升高、渗透通量降低; 另外, 过量 CaCl₂ 的偏析导致膜表面的粗糙度增加, 使得膜的水接触角显著增大.

由于超滤膜的分离层厚度随着 CaCl₂ 的浓度增

加而逐渐增大,超滤膜对 DT 的截留分离性能也逐渐提高(如图 6 所示).随着 CaCl_2 添加浓度逐渐增加,所制备超滤膜对 100 000、150 000 和 200 000 3 种相对分子质量 DT 的截留率均逐渐提高,特别

是对 100 000 小相对分子质量 DT 的截留率由 14.0%显著提升到 41.3%;当 CaCl_2 添加质量分数大于 2%时,超滤膜对 150 000 和 200 000 DT 的截留率均接近 90%.

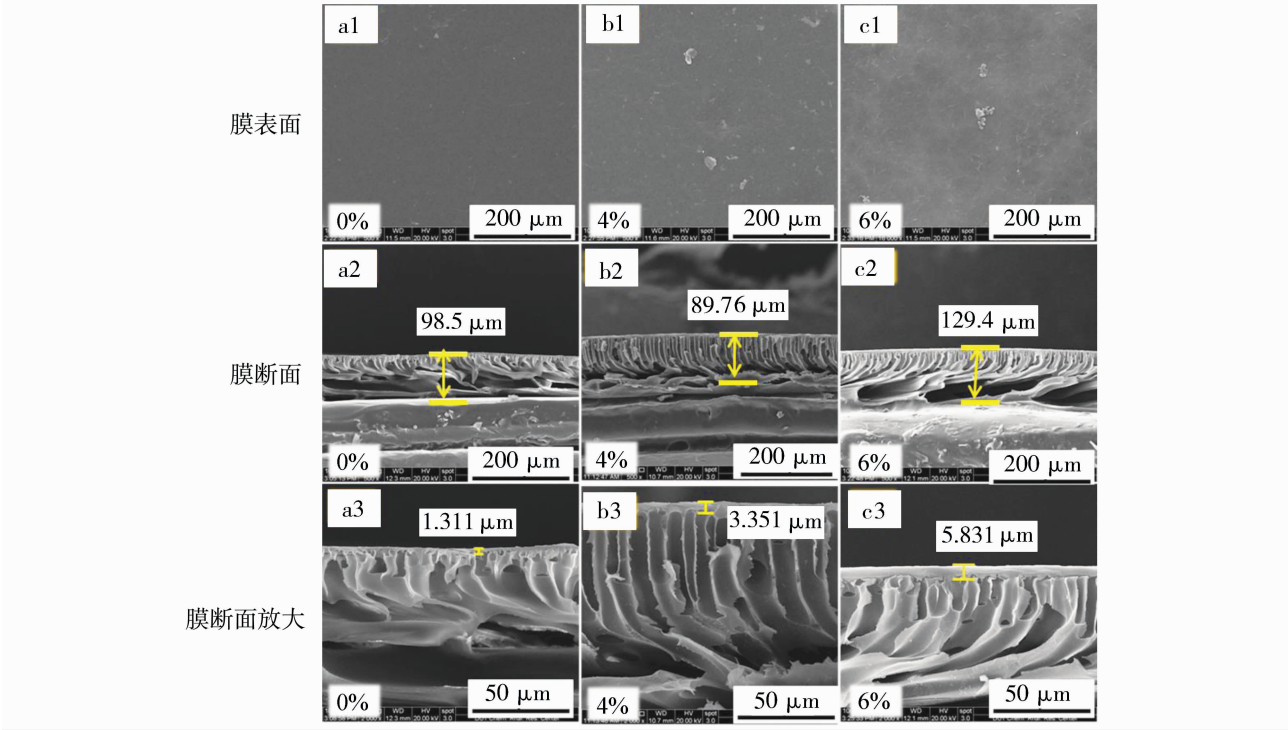


图 4 不同 CaCl_2 浓度条件下制备 PMIA 超滤膜的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of PMIA ultrafiltration membrane prepared with different CaCl_2 concentrations

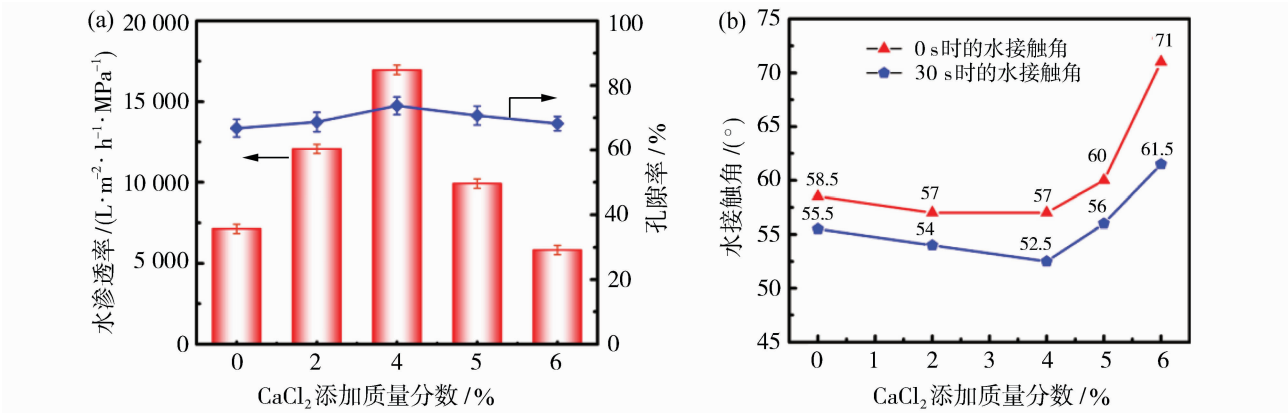


图 5 不同 CaCl_2 浓度条件下制备 PMIA 超滤膜的水渗透率和孔隙率(a)以及水接触角(b)

Fig. 5 Water flux and porosity (a) and water contact angle (b) of PMIA ultrafiltration membrane prepared with different CaCl_2 concentrations

2.3 PMIA 超滤膜分离性能评价

基于以上结果可以发现,通过合理控制助溶剂 H_2O 和无机盐 CaCl_2 的添加量,可以优化 PMIA 超滤膜的孔结构,提升超滤膜的水渗透率同时也提高膜的分离性能.如表 2 所示,与未添加 H_2O 和

CaCl_2 所制备的 PMIA 超滤膜相比,添加质量分数 10% H_2O 和 4% CaCl_2 所制备超滤膜的孔隙率、纯水渗透通量、BSA 以及 DT 截留率均大幅度提升,特别是纯水渗透率由 $7\,170\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 提高至 $16\,970\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,同时 BSA 截留率也

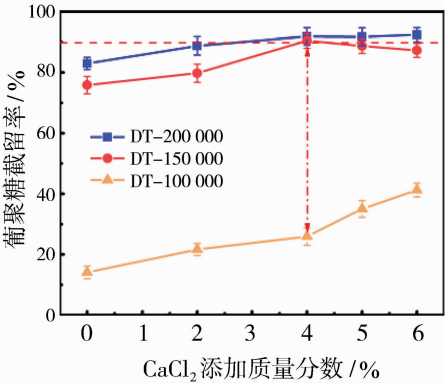


图 6 不同 CaCl_2 浓度条件下制备 PMIA 超滤膜对 DT 的截留率

Fig. 6 DT rejection of PMIA ultrafiltration membrane prepared with different CaCl_2 concentrations

由 47.6% 增加至 98.9%, 打破了渗透通量和截留率之间的 trade-off 制约关系. 与文献报道的其他超滤

膜性能相比[如图 7(a)], 在控制最佳 H_2O 和 CaCl_2 添加量条件下, 所制备的 PMIA 超滤膜展现出更优异的纯水渗透通量和 BSA 截留率, 同时具有较好的耐压性, 从而展现出良好的应用前景.

3 结论

以 PMIA 为膜材料, 采用 H_2O 和 CaCl_2 为混合添加剂, 利用 L-S 相转化法制备 PMIA 基超滤膜, 并通过调控 H_2O 和 CaCl_2 的添加浓度优化超滤膜的孔结构, 实现超滤膜水渗透率和截留分离性能的同时提升. 研究结果如下:

1) 当向铸膜液中引入适量浓度 H_2O 时, H_2O 作为助溶剂会提高 CaCl_2 在 DMAc 溶剂中的溶解度, 因更多 Ca^{2+} 与 DMAc 中的羰基络合增加了溶剂的黏度, 从而降低了溶剂与非溶剂的交换速率, 延迟相分离使得膜形成更发达的海绵状孔和直通型指

表 2 纯 PMIA 超滤膜性能汇总表

Table 2 Performance summary of pure PMIA ultrafiltration membranes

膜性能	PMIA 超滤膜(0% H_2O , 0% CaCl_2)	PMIA 超滤膜(10% H_2O , 4% CaCl_2)
孔隙率/%	61.3	73.7
纯水渗透率/($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$)	7 170	16 970
BSA 截留率/%	47.6	98.9
100 000-DT 截留率/%	28.8	29.1
150 000-DT 截留率/%	70.6	90.5
200 000-DT 截留率/%	82.2	94.5

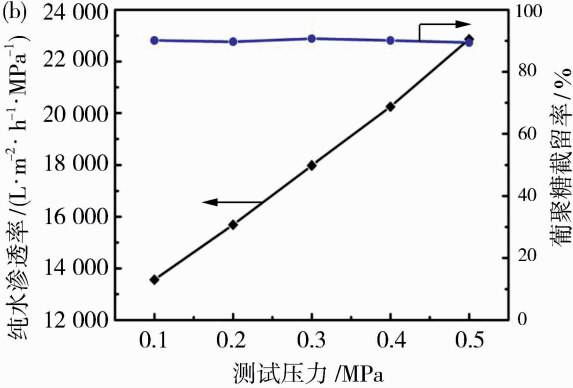
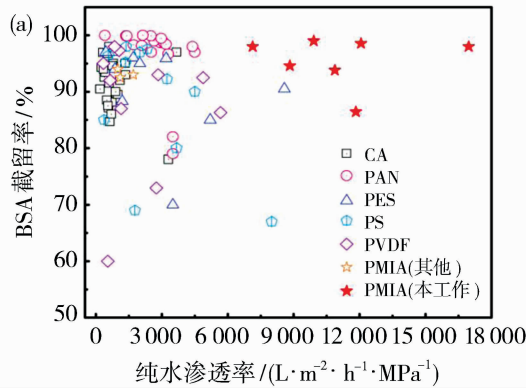


图 7 本文制备的 PMIA 超滤膜与其他文献报道的超滤膜渗透分离性能对比^[14-19] (a) 及不同测试压力下 PMIA 超滤膜的纯水渗透率和 200 000 葡聚糖的截留率 (b)

Fig. 7 Performance comparison of PMIA ultrafiltration membrane prepared in this work and other ultrafiltration membranes reported in references^[14-19] (a) and Water flux and 200 000 DT rejection of PMIA ultrafiltration membrane under different feed pressure (b)

状孔结构,因而具有较高的孔隙率、纯水渗透率以及葡聚糖截留率;当加入过量的 H_2O 时,大量的非溶剂会使得相转化速率加快,形成较多大孔结构甚至缺陷,超滤膜的渗透分离性能降低。

2) 当向铸膜液中加入适量的 CaCl_2 , 离子-偶极作用会破坏 PMIA 分子间的氢键,提高 PMIA 在 DMAc 中的溶解能力,从而增加了铸膜液的热力学稳定性和黏度,同样延迟相分离倾向形成发达的海绵状孔和指状孔结构。

3) 当 H_2O 的添加质量分数为 10%, CaCl_2 为 4% 时,所制备 PMIA 超滤膜的纯水渗透率高达 $16\,970\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,同时对相对分子质量 150 000 的葡聚糖和 BSA 的截留率分别为 90.5% 和 98.9%。

参考文献:

- [1] 邓麦村, 金万勤. 膜技术手册[M]//北京: 化学工业出版社, 2020.
- [2] Zeman. Microfiltration and ultrafiltration[M]//Taylor and Francis, 2017.
- [3] Staszak K, Wieszczycka K, Tylkowski B. Membrane technologies: From academia to industry [M]//De Gruyter, 2022.
- [4] Kamal A, Makhatova A, Yergali B, *et al.* Biological treatment, advanced oxidation and membrane separation for landfill leachate treatment: A review[J]. Sustainability, 2022, 14(21): 14427.
- [5] Ma C, Huang H, Gu J, *et al.* Polymer separation membrane materials and their research progress[J]. Mater Rev, 2016, 30(5): 144—150.
- [6] Zhang Z, Wang S, Chen H, *et al.* Preparation of polyamide membranes with improved chlorine resistance by bis-2,6-N,N-(2-hydroxyethyl) diaminotoluene and trimesoyl chloride[J]. Desalination, 2013, 331(24): 16—25.
- [7] Huang J, Zhang K. The high flux poly(*m*-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for dye purification and desalination[J]. Desalination, 2011, 282: 19—26.
- [8] 司会芳. 芳香族聚酰胺耐溶剂纳滤膜的制备及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [9] 司会芳, 李琳, 杨文华, 等. 聚间苯二甲酰间苯二胺超滤膜的制备与性能研究[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(4): 49—55.
- [10] 张冉, 王磊, 司会芳, 等. PA/PMIA 复合纳滤膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(4): 129—135.
- [11] Wang T, Zhao C, Li P, *et al.* Effect of non-solvent additives on the morphology and separation performance of poly(*m*-phenylene isophthalamide) (PMIA) hollow fiber nanofiltration membrane[J]. Desalination, 2015, 365: 293—307.
- [12] Lin C, Wang J, Zhou M, *et al.* Poly(*m*-phenylene isophthalamide) (PMIA): A potential polymer for breaking through the selectivity-permeability trade-off for ultrafiltration membranes[J]. J Membr Sci, 2016, 518: 72—78.
- [13] Chen M, Xiao C, Wang C, *et al.* Studies on structure and properties of poly(*m*-phenylene isophthalamide) hollow fiber membranes[J]. Acta Polym Sin, 2016(4): 428—435.
- [14] Vetrivel S, Rana D, Sri Abirami S M S, *et al.* Cellulose acetate nanocomposite ultrafiltration membranes tailored with hydrous manganese dioxide nanoparticles for water treatment applications[J]. Polym Adv Technol, 2019, 30(8): 1943—1950.
- [15] Jiang L, Yun J, Wang Y, *et al.* High-flux, anti-fouling dendrimer grafted PAN membrane: Fabrication, performance and mechanisms[J]. J Membr Sci, 2020, 596: 117743.
- [16] Khan S A, Rehan Z A, Alharthi S S, *et al.* Polyether-sulphone coated Ag-SiO₂ nanoparticles: A multifunctional and ultrafiltration membrane with improved performance[J]. Desalin Water Treat, 2021, 239: 217—227.
- [17] Wen X, He C, Hai Y, *et al.* Fabrication of a hybrid ultrafiltration membrane based on MoS₂ modified with dopamine and polyethyleneimine[J]. RSC Adv, 2021, 11(42): 26391—26402.
- [18] Jiang Q, Zhang K. Preparation and characterization of high-flux poly(*m*-phenylene isophthalamide) (PMIA) hollow fiber ultrafiltration membrane[J]. Desalin Water Treat, 2019, 138: 80—90.
- [19] Karunakaran M, Nunes S P, Qiu X, *et al.* Isoporous PS-*b*-PEO ultrafiltration membranes via self-assembly and water-induced phase separation[J]. J Membr Sci, 2014, 453: 471—477.

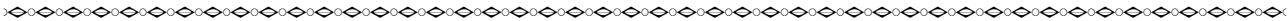
Preparation and properties of high-flux poly(*m*-phenylene isophthalamide) ultrafiltration membranes

LIU Chunbo^{1, 3}, LIU Wei², XU Ruisong³, TANG Shiyun¹,
ZHAO Wei¹, ZHU Zhiyang¹, HE Pei¹, YOU Boyan⁴, FENG Xin¹,
ZHANG Ran³, HOU Mengjie³, LI Lin³, WANG Tonghua³

(1. Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry, China Tobacco Yunnan Industry Co., Ltd., Kunming 650231, China; 2. Hongta Tobacco Co., Ltd., Yuxi Cigarette Factory Roll Pack a Workshop, Yuxi, 653100, China; 3. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalin Key Laboratory of Membrane and Membrane Process, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 4. Fushun City Food Inspection and Testing Institute, Fushun 113000, China)

Abstract: In this work, ultrafiltration membranes derived from poly(*m*-phenylene isophthalamide) (PMIA) were prepared using L-S phase inversion method with H₂O and CaCl₂ used as mixed additives. The effects of H₂O and CaCl₂ concentrations on the pore structure, porosity, water flux, and dextran retention performance of the ultrafiltration membranes were investigated, respectively. Results showed that the introduction of an appropriate amount of H₂O as a cosolvent can enhance the CaCl₂ solubility in the DMAc solvent, and reduce the exchange rate between solvent and non-solvent and delay phase separation, resulting in the formation of more developed sponge-like pores and straight finger-like pore structures and membranes with high porosity, high water flux and dextran retention rate. Similarly, adding an appropriate amount of CaCl₂ to the casting solution can increase the thermodynamic stability of solution and also delay phase separation, since the ion-dipole interaction may disrupt the hydrogen bonds between PMIA molecules. With adding 10% (mass fraction) H₂O and 4% CaCl₂, the porosity of the prepared PMIA ultrafiltration membrane was as high as 73.7%, the pure water flux was 16 970 L/(m² · h · MPa), and the retention rate of 150 000 glucan and BSA were 90.5% and 98.9%, respectively. The prepared PMIA ultrafiltration membranes show a good application prospect.

Key words: ultrafiltration membrane; aromatic polyamide; poly(*m*-phenylene isophthalamide); additives; pore structure adjustment



清华大学林亚凯、杨振忠和北京交通大学吴欢欢
在 ECMO 氧合膜制备方面取得重大突破！

体外膜肺氧合(ECMO)俗称“人工心肺机”,主要用于为严重心肺衰竭的患者提供可持续的体外呼吸和循环,也是全球疫情中有效降低重症死亡率的“救命神器”。ECMO系统核心的部件是氧合膜和血泵,起到替代肺和心脏的作用。如何在保持较大气体通量同时提高抗渗漏性能从而提升氧合膜的使用寿命一直为其难点。清华大学和北京交通大学的研究团队在氧合膜研发方面取得突破,成功开发出一种新型聚丙烯(PP)基氧合膜,该材料在ECMO应用中展现出卓越性能,将PP膜使用寿命提升了6~8倍,达到了商品聚-4-甲基-1-戊烯(PMP)膜水平,其气体通量远超PMP膜,为打破PMP的市场垄断提供新思路。该研究的论文“Mesoporous Silica Nanoparticle Grafted Polypropylene Membrane toward Long-term Efficient Oxygenation”已被国际知名期刊《Small Structures》(IF=13.9)杂志收录。

研究团队通过在商业聚丙烯(PP)膜接枝多效能Janus纳米粒子(多官能化介孔二氧化硅)显著提高了抗血浆渗漏性能,保持优异气体透过性,解决了ECMO膜材料在实际应用中面临的气体透过性与抗血浆渗漏矛盾难题,为推动ECMO的发展提供了新方案。

新型PP基复合膜在气体透过性、泡点、表面疏水性和血浆渗漏抗性等方面均表现出色,其泡点从0.36 MPa显著提高至1.20 MPa,而气体通量仅略有下降,下降幅度不超过4%,血浆渗漏抗性时间从600 min延长至4 140 min,为其在ECMO等领域的广泛应用奠定了基础。

实验和理论计算结合,揭示了多效能粒子改性PP氧合膜性能提升机理。接枝介孔二氧化硅粒子层厚度远小于PP膜厚度,保证了改性PP氧合膜的高透气性。三氟丙基等官能化的介孔二氧化硅赋予PP膜高疏水性,其疏水性的提高和膜表面孔隙的缩小,显著提升了PP氧合膜的泡点。粒子间的间隙和多效能二氧化硅纳米粒子表面的孔道为氧气进入血液提供了充分的气液接触面积,确保了在提升膜寿命的同时,不影响其氧气的传输能力。

研究通过引入疏水化的介孔二氧化硅纳米粒子,充分显示了多效能Janus纳米粒子的关键作用,解决了PP氧合膜在ECMO应用中的性能限制,在ECMO关键核心部件领域取得了突破,极大地扩展了其在医疗健康领域的应用前景。

该论文第一作者为清华大学化工系硕士生冯奥兴,通讯作者为清华大学林亚凯副研究员、杨振忠教授和北京交通大学吴欢欢副教授。该研究得到了国家重点研发计划、国家自然科学基金项目和清华大学春风基金的支持。