doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.003

PVDF海绵孔膜的非溶剂诱导相分离构筑及性能调控

雷婷[1],杨园园[1,2],沈超[1],秦青青[1],李剑[1],邵会菊[1,2],韦福建[1],丁小艳[1],武晓[1,2],秦舒浩[1,2]
(1.贵州省材料产业技术研究院,贵阳 550025; 2.贵州大学,贵阳 550025)

摘要:针对传统非溶剂诱导相分离(NIPS)法制备聚偏氟乙烯(PVDF)膜时易形成指状大孔、孔结构不均匀的问题,为构筑均一海绵状孔结构并改善膜的长期运行稳定性,在PVDF/*N*,*N*-二甲基乙酰胺(DMAc)铸膜体系中引入甘油三乙酸酯(GTA)调节铸膜液组成及相分离过程,并进一步考察聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分子量及制膜过程中的空气停留时间对PVDF膜孔结构和分离性能的影响。结果表明,在空气停留时间为0 s时,随着GTA含量增加,铸膜液黏度升高,膜截面指状孔逐渐减少并向均一海绵状孔结构转变,同时膜表面开放孔增多,孔径和孔隙率增大;当GTA与DMAc质量比为1∶1时,膜截面基本形成海绵状孔结构,孔隙率由31.36%提高至39.62%。在相同空气停留条件(t=0 s)下,进一步引入PVP(K17、K25、K30、K90)后,膜总体保持海绵状孔结构,随PVP分子量增加,纯水通量提高而牛血清白蛋白(BSA)截留率总体下降;添加PVP K90时,膜中出现明显的大孔和指状孔,纯水通量达到763.67 L/(m^2·h),BSA截留率降至28.78%,表现出明显的trade-off效应。随着空气停留时间由0 s延长至120 s,不同配方膜的表面及截面孔结构进一步发生变化,平均孔径和孔隙率总体呈增加趋势;其中GTA含量较高的膜仍以海绵状孔结构为主。与此同时,各体系膜的纯水通量和BSA截留率呈现明显的配方依赖性,表明膜性能受到孔径分布、孔道连通性及截面形貌等结构因素共同影响。24 h循环过滤过程中,PVP K30改性膜(MP3,t=120 s)通量由420.92 L/(m^2·h)降至383.60 L/(m^2·h),降幅仅为8.87%,明显低于相同空气停留时间下未添加GTA和PVP的对照膜(M1,t=120 s)的65.40%降幅,且过滤后PVP K30改性膜MP3表面及截面未观察到明显BSA沉积,表现出较好的长期运行稳定性。本研究表明,通过调节溶剂组成、PVP分子量及相分离前的空气停留过程,可有效调控PVDF膜的相分离行为与孔结构,为海绵状孔PVDF膜的结构设计和性能调控提供实验依据。

关键词:聚偏氟乙烯;甘油三乙酸酯;海绵孔;非溶剂诱导相分离;延迟分相
中图分类号:TQ028.5 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-3539(2026)09-0023-15

Fabrication and performance regulation of PVDF sponge-like porous membranes via non-solvent induced phase separation

LEI Ting[1], YANG Yuanyuan[1,2], SHEN Chao[1], QIN Qingqing[1], LI Jian[1], SHAO Huiju[1,2], WEI Fujian[1], DING Xiaoyan[1], WU Xiao[1,2], QIN Shuhao[1,2]
(1. Guizhou Material Industry Technology Research Institute, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: To address the formation of finger-like macrovoids and non-uniform pore structures commonly encountered in poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes prepared by the conventional non-solvent induced phase separation (NIPS) method, glyceryl triacetate (GTA) was introduced into a PVDF/*N*, *N*-dimethylacetamide (DMAc) casting system to regulate the casting solution composition and phase separation process, with the aim of constructing a uniform sponge-like pore structure and improving the long-term operational stability of the membrane. The effects of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone (PVP) and the air exposure time during membrane preparation on the pore structure and separation performance of the PVDF membranes were further investigated. The results show that, at an air exposure time of 0 s, with increasing GTA content, the viscosity of the casting solution increas-

基金项目:贵州省省级科技计划项目(黔科合支撑[2024]一般102,黔科合支撑[2024]一般046,黔科合支撑[2023]一般347,黔科合基础ZD[2025]002,黔科合服企[2023]001,黔科合基础QN[2025]404,黔科合人才QCC[2025]016),国家自然科学基金项目(22368017)

通信作者:秦舒浩,博士,研究员,博士生导师,研究方向为高分子聚合物改性制备

收稿日期:2026-06-28

引用格式:雷婷,杨园园,沈超,等.PVDF海绵孔膜的非溶剂诱导相分离构筑及性能调控[J].工程塑料应用,2026,54(9):23-37.
LEI Ting, YANG Yuanyuan, SHEN Chao, et al. Fabrication and performance regulation of PVDF sponge-like porous membranes via non-solvent induced phase separation[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 23-37.

es, the finger-like voids in the membrane cross-section gradually decrease and transform into a uniform sponge-like pore structure, while the numbers of open pores on the membrane surface, pore size, and porosity increase. When the mass ratio of GTA to DMAc is 1∶1, a predominantly sponge-like pore structure forms in the membrane cross-section, and the porosity increases from 31.36% to 39.62%. Under the same air exposure condition (0 s), after the further introduction of different PVP (K17, K25, K30, and K90), the membranes generally maintain a sponge-like pore structure. With increasing PVP molecular weight, the pure water flux increases, whereas the bovine serum albumin (BSA) rejection generally decreases. When PVP K90 is added, distinct macrovoids and finger-like voids appear in the membrane, the pure water flux reaches 763.67 L/(m^2·h), and the BSA rejection decreases to 28.78%, indicating an obvious trade-off between permeability and rejection. As the air exposure time increases from 0 to 120 s, the surface and cross-sectional pore structures of membranes with different formulations undergo further changes, while the average pore size and porosity generally increase. Membranes with higher GTA contents still predominantly maintain sponge-like pore structures. Meanwhile, the pure water flux and BSA rejection of the different membrane systems exhibit pronounced formulation dependence, indicating that membrane performance is jointly governed by structural factors such as pore size distribution, pore connectivity, and cross-sectional morphology. During 24 h cyclic filtration, at the air exposure time of 120 s the flux of the PVP K30-modified membrane (MP3) decreases from 420.92 L/(m^2·h) to 383.60 L/(m^2·h), corresponding to a decline of only 8.87%, which is markedly lower than the 65.40% decline of the control membrane (M1) without GTA and PVP at the same air exposure time. Moreover, no obvious BSA deposition is observed on the surface or in the cross-section of the MP3 membrane after filtration, demonstrating good long-term operational stability. The results indicate that the phase separation behavior and pore structure of PVDF membranes can be effectively regulated by adjusting the solvent composition, PVP molecular weight, and air exposure time prior to phase separation, providing an experimental basis for the structural design and performance regulation of PVDF membranes with sponge-like pore structures.

Keywords: polyvinylidene fluoride ; triacetin ; sponge-like pores ; non-solvent induced phase separation ; delayed demixing

聚偏氟乙烯(PVDF)因具有优异的化学稳定性、热稳定性、力学性能及耐酸碱性能,在超滤、膜蒸馏、油水分离及污水处理等领域得到广泛应用[1]。尤其是基于非溶剂诱导相分离(NIPS)法制备的PVDF膜,因工艺简单、成本较低而成为目前制备多孔PVDF膜的常用方法之一[2]。NIPS成膜过程中,铸膜液与凝固浴之间发生溶剂-非溶剂交换并诱导液-液分相,其交换速率及相分离路径直接影响最终孔结构;快速瞬时相分离通常容易形成指状大孔,而较缓慢的相分离过程更有利于海绵状孔结构形成[3]。指状大孔结构虽然具有较低传质阻力,但容易造成膜内部孔结构不均匀,且局部缺陷较多,容易导致膜机械稳定性下降及局部污染加剧。同时,PVDF本身具有较强疏水性,污染物易在膜表面吸附沉积,从而造成膜污染及通量衰减,限制了膜长期稳定运行性能[4]。研究表明,均一的海绵状孔结构能够有效减少贯穿性大孔缺陷,提高膜结构均一性及抗污染性能,从而实现膜通量与分离性能的协同优化[5]。因此,构筑孔结构均匀、内部传输通道稳定的海绵孔PVDF膜逐渐成为当前研究的重点。

目前,针对PVDF膜孔结构调控的研究包含改变聚合物浓度、溶剂/非溶剂组成、凝固浴条件以及引入添加剂等方式。其中,主要集中于引入添加剂,包括氯化锂(LiCl)、聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)及无机纳米颗粒等[6]。这些添加剂能够通过改变铸膜液热力学稳定性、黏度以及溶剂-非溶剂交换动力学调节膜孔结构。Wu等[7]采用PVP调节PVDF膜性能和表面孔结构,该研究加入质量分数6%的PVP后,膜纯水通量由49.9 L/(m^2·h)提高至656 L/(m^2·h),牛血清白蛋白(BSA)截留率和通量恢复率分别达到86.4%和86.1%,但膜截面仍存在明显的长指状孔结构,不利于长期运行稳定性。Zhai等[8]比较了PVP和LiCl作为致孔剂对PVDF膜的影响,PVP体系表现出更大的平均孔径、孔隙率及水通量,然而其截留性能总体低于LiCl体系,表明致孔作用增强会伴随着截留性能降低。由此可见,传统致孔剂虽然能够有效调控膜孔结构和性能,但其较快的成孔过程也造成了大孔或指状孔的形成,使孔结构均匀性及渗透-截留性能之间仍存在优化空间。

近年来,通过调控NIPS过程,延缓瞬时相分离以促进海绵孔形成的方法逐渐成为调控PVDF膜结构的重要研究方向[9]。在NIPS体系中,溶剂和非溶剂的相互作用强度对相分离路径具有重要影响。研究表明,通过调节铸膜液中的溶剂组成、引入非溶剂型添加组分或改变凝固浴条件,可显著改变体系的热力学稳定性及液-液分相过程,从而调控膜内

部指状孔与海绵状孔的形成比例及最终分离性能[10-11]。因此，在PVDF/*N*,*N*-二甲基乙酰胺(DMAc)体系中引入对PVDF溶解能力不同于DMAc的第二溶剂组分，可通过调节混合体系的热力学性质和铸膜液黏度，并进一步影响后续溶剂-非溶剂交换过程，从而调节NIPS过程中的相分离行为及膜孔结构。李倩等[12]采用磷酸三乙酯(TEP)/DMAc混合溶剂通过NIPS法制备PVDF膜，发现随着TEP含量增加，铸膜液黏度升高、分相速率减慢，膜截面中的指状孔逐渐消失并形成海绵状孔结构，同时膜通量和力学性能得到提高，表明通过改变PVDF混合溶剂组成能够有效调节NIPS过程及膜孔结构。Xu等[13]则通过提高铸膜液黏度及调节NIPS过程获得了无指状孔的双连续PVDF多孔结构，进一步说明降低快速相分离程度有助于抑制大孔形成；然而该体系同时引入了SiO_2颗粒，膜结构变化受到无机填料和铸膜液性质等因素影响，且膜截面仍存在一定的孔结构不均一现象。上述研究表明，通过调节铸膜液组成及相分离过程能够有效抑制大指状孔，获得均一海绵状孔结构；但不同调控组分及其含量对海绵状孔结构、孔径及孔隙率的影响存在明显差异，且孔结构变化与膜性能之间的关系仍需进一步研究。

甘油三乙酸酯(GTA)对PVDF的溶解能力具有明显的温度依赖性，在NIPS成膜温度下对PVDF的溶解能力相对有限，因此具有作为调节组分的潜力。尽管GTA已被用于PVDF膜的相分离制备，但相关研究主要将其作为热致相分离(TIPS)体系中的溶剂或稀释剂，侧重于考察其对TIPS相分离及膜孔结构的影响[14-15]。相比之下，在PVDF/DMAc-NIPS体系中引入GTA作为调节组分，通过改变铸膜液组成及性质调节后续相分离过程的研究仍较有限。

在混合溶剂调控形成海绵状孔结构的基础上，进一步引入PVP可对膜孔结构进行调节。PVP作为典型亲水性致孔剂，其分子量变化会进一步影响铸膜液黏度、聚合物链缠结程度、成孔行为及相分离速率，从而改变孔道形貌、膜孔连通性、表面孔径及表面润湿性[16]；此外，空气停留时间作为NIPS过程中的重要工艺参数，会进一步影响膜表层溶剂挥发行为及后续相分离速率，从而改变膜表面开孔状态及截面孔结构。Chen等[17]研究了空气暴露条件对PVDF/PVP/DMAc膜在非溶剂蒸汽诱导相分离(VNIPS)下的成膜行为的影响，研究发现环境湿度和空气暴露时间能够显著改变膜的表面孔径、孔径分布及截面形貌，其中空气暴露时间由1 s延长至30 s时，膜纯水通量由283.1 L/(m^2·h)增加至518.7 L/(m^2·h)，表明凝固前空气暴露过程能够进一步调节膜孔结构和传质性能。适当延长空气停留时间能够促进延迟相分离并提高海绵孔比例[18]。

基于此，本文采用NIPS法制备PVDF复合膜，研究重点是以GTA调节PVDF/DMAc铸膜液的相分离过程，考察GTA含量对指状孔向海绵状孔结构演变的影响；在此基础上进一步比较不同分子量PVP的成孔作用，并通过设置不同空气停留时间研究凝固前过程对不同铸膜液体系孔结构的调节作用。结合微观结构、孔隙率、平均孔径和孔径分布等表征以及纯水通量、BSA截留率和通量恢复率测试，分析铸膜液组成、成膜过程、孔结构和分离性能之间的关联，并通过24 h循环过滤及过滤后膜形貌表征评价代表性膜的长期运行稳定性，为均一海绵状孔PVDF膜的结构调控提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF：Solef 6020，苏州比尔盛新材料有限公司；

GTA、BSA：分析纯，上海国药化学试剂有限公司；

PVP：K17、K25、K30、K90，平均分子量(M_w)分别为10 000、32 000、49 000、1 000 000~1 300 000，攻碧克新材料科技(上海)有限公司；

DMAC：分析纯，攻碧克新材料科技(上海)有限公司；

聚酯纤维无纺布(PET)：0.12~0.13 mm，上海天略纺织新材料有限公司；

浸润液：Porefil，爱普科科技有限公司广州代表处。

1.2 主要仪器及设备

精密增力电动搅拌器：JJ-1，常州普天仪器制造有限公司；

台式涂膜机：HLKGM，苏州圣悬自动化科技有限公司；

数显恒温水浴锅：HH-4，上海双捷实验仪器有限公司；

紫外分光光度计：UV752N，上海科仪有限公司；

水通量测试设备:自制;

旋转黏度计:NDJ-5S,上海晶吉有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Quanta Feg250,美国FEI公司;

接触角测量仪:DSA25,大昌华嘉商业有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 ADVANCE,德国布鲁克公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50 FT-IR,美国赛默飞世尔科技公司;

毛细流孔隙仪:Porolux1000,爱普科科技有限公司广州代表处。

1.3 PVDF膜的制备

1.3.1 GTA体系膜制备

将PVDF、GTA和DMAc分别按照质量比为14∶0∶86、14∶14.3∶71.7、14∶21.5∶64.5、14∶28.7∶57.3和14∶43∶43的配比称量至对应编号的三颈烧瓶中,在80 ℃条件下恒温机械搅拌6 h,使PVDF充分溶解形成均一透明铸膜液。随后,将铸膜液于60 ℃条件下静置脱泡12 h,以除去体系中残余气泡。制膜前,先将无纺布平整固定于洁净玻璃板表面,再将玻璃板安装于台式涂膜机上。设置刮刀间隙为0.40 mm,将对应编号的铸膜液以3 m/min的速度刮膜。完成后,根据实验要求分别在空气中停留0、60、120 s,以考察空气停留时间对膜相分离行为及孔结构形成的影响。随后立即将膜浸入25 ℃去离子水凝固浴中进行相转化固化成膜。待膜完全固化后,将所得膜片置于去离子水中浸泡24 h,并定期更换去离子水,以充分去除膜内残余溶剂及添加剂,最后保存于去离子水中备用(对应膜编号为M1、M2、M3、M4、M5)。

1.3.2 PVP体系膜制备

在GTA体系的基础上,选取PVDF、GTA和DMAc质量比为14∶43∶43的铸膜液作为基础配方,并分别加入占铸膜液总质量2%的不同型号PVP(K17、K25、K30和K90),以研究PVP分子量对PVDF膜结构及抗污染性能的影响。

具体制膜过程如下:首先将PVDF、GTA、DMAc及对应型号PVP加入三颈烧瓶中,在80 ℃条件下机械搅拌6 h,使其形成均一透明铸膜液,随后于60 ℃静置脱泡12 h。刮刀间隙设定为0.40 mm,刮膜速度为3 m/min。刮膜后,根据实验要求分别在空气中停留0、60、120 s,以考察空气停留时间对膜相分离行为及孔结构形成的影响。随后立即浸入25 ℃去离子水凝固浴中进行相转化成膜。所得膜片经去离子水浸泡24 h以除去残余溶剂后备用(对应膜编号为MP1、MP2、MP3、MP4)。

1.4 测试与表征

1.4.1 纯水通量

采用自制错流过滤装置对膜样品进行纯水通量测试。膜池有效直径为5.0 cm,对应有效过滤面积为19.63 cm^2。测试前,在0.15 MPa条件下使用去离子水对膜样品预压30 min,以消除膜压实对测试结果的影响;随后将操作压力调节至0.10 MPa,通过记录单位时间内透过液体积计算膜的纯水通量J_w,计算公式见式(1)。每组样品平行测试3次,取平均值作为最终结果。

$$J_w = V/S\cdot t \tag{1}$$

式中:J_w为纯水通量,单位L/(m^2·h);V为透过液体积,单位L;S为膜有效过滤面积,单位m^2;t为过滤时间,单位h。

1.4.2 BSA截留率

采用BSA溶液(浓度1 g/L)评价膜的分离性能。测试过程中,操作压力保持为0.10 MPa,定时收集透过液样品,并采用紫外可见分光光度计在280 nm波长处测定透过液吸光度。根据预先绘制的BSA标准曲线计算透过液中BSA浓度,并进一步计算膜的BSA截留率,其计算公式见式(2)。

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中:R为BSA截留率;C_0和C_1分别为原液和透过液中BSA的浓度,单位mg/L。

1.4.3 通量恢复率

采用BSA循环过滤试验评价膜抗污染性能。首先在0.10 MPa条件下测定膜样品初始纯水通量(J_w);随后采用BSA溶液连续过滤30 min。过滤结束后,将膜样品取出并使用去离子水冲洗膜表面,以去除表面可逆污染物;之后再次测试膜纯水通量(J_w')。膜抗污染性能采用通量恢复率(R_F)进行表征,其计算公式见式(3)。

$$R_F = J_w'/J_w \tag{3}$$

1.4.4 接触角

将膜样品裁剪后固定于玻璃载片表面,在室温条件下采用接触角测量仪测定膜表面静态水接触角,浸润液为去离子水。每组样品选取不同位置重复测试3次,取平均值作为最终结果。

1.4.5 膜的剥离性能

将膜样品裁剪为1 cm×10 cm的长条状试样,采用胶带辅助剥离膜层与无纺布支撑层,使膜层预剥离约1/3长度。随后将试样固定于微机控制电子拉力试验机上,测试位移设定为30 cm,并采用"压敏胶粘带剥离强度试验方法"对膜层与支撑层之间的剥离强度进行测试。

1.4.6 SEM表征

采用SEM观察膜表面及截面形貌。测试前,将膜样品裁剪后固定于样品台,并进行真空喷金处理。表面形貌测试电压为20 kV。膜截面样品首先经液氮冷冻脆断处理,以获得较为平整的断面。随后进行喷金处理后观察其表面和截面结构。

1.4.7 XRD表征

采用XRD分析PVDF膜的晶体结构,使用Cu靶辐射源,在40 kV条件下进行测试,扫描范围为2θ=0°~100°,扫描速率为5°/min。

1.4.8 FTIR表征

采用衰减全反射法(ATR)测试膜表面的特征官能团,扫描范围400~4 000 cm^{-1}。

1.4.9 孔隙率测试

采用称重法,具体步骤为:裁剪直径为1.6 cm的膜圆片,放入烘箱中烘制恒重,记录样品质量为M_2,将样品浸入Porefil浸润液中30 min后取出,用无尘纸将表面液体吸干,称取样品质量,记为M_1,按式(4)计算膜的孔隙率P。

$$P = \frac{M_1 - M_2}{S \cdot L \cdot \rho_{\text{Porefil}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中:P为膜的孔隙率;M_1为湿膜质量,单位g;M_2为干膜质量,单位g;S为膜的面积,单位cm^2;L为膜的厚度,单位cm;ρ_{Porefil}为Porefil浸润液的密度,1.85 g/cm^3。

1.4.10 平均孔径及孔径分布测试

采用毛细流孔隙仪测定膜样品的孔径及分布情况。测试前,将膜样品裁剪成对应测试模具大小的圆片,并将其浸润在Porefil液体中5 min,后固定于测试模具上,在气压范围为0.005~3 MPa的氮气氛围中进行测试。

2 结果与讨论

2.1 GTA对膜结构与性能的影响

2.1.1 GTA对膜性能的影响

表1为不同GTA含量铸膜液的黏度,及所制膜在空气停留时间为0 s时的纯水通量、BSA截留率、接触角、剥离强度和通量恢复率。由表1可知,随着GTA含量增加,铸膜液黏度逐渐升高,表明GTA的加入显著提高了体系黏度,并通过改变铸膜液中聚合物链运动及溶剂-非溶剂交换过程,对膜形成过程中的相分离行为产生影响[19]。随着GTA含量增加,膜的纯水通量总体呈先升高后略有下降的趋势。M1膜纯水通量为106.34 L/(m^2·h),随GTA含量增加,M2、M3和M4膜的纯水通量分别提高至176.90、262.12、350.06 L/(m^2·h);当GTA含量进一步增加时,对应M5膜的纯水通量略降至337.66 L/(m^2·h),但仍显著高于M1。与此同时,BSA截留率总体随GTA含量增加而下降,其中M1膜的BSA截留率为86.30%,M5膜降低至66.61%,表明GTA含量变化对膜的渗透与截留性能均产生明显影响。这一变化可能与膜表面有效孔结构及孔道连通性的改变有关,进而影响膜内传质阻力和BSA的尺寸筛分行为。

表1 不同GTA含量铸膜液的黏度与所制膜的性能(空气停留时间为0 s)

Tab. 1 Viscosity of casting solutions with different GTA contents and properties of resultant membranes (air dwell time:0 s)

Samples	Viscosity/(mPa·s)	J_w/(L·m^{-2}·h^{-1})	R/%	Contact angle/(°)	Peel strength/(kN·m^{-1})	R_F/%
M1	7 196.28	106.34	86.30	81.46	0.233 2	47.89
M2	9 889.33	176.90	83.83	83.03	0.209 3	50.29
M3	12 953.32	262.12	84.88	84.50	0.176 2	50.39
M4	16 017.54	350.06	81.67	90.03	0.043 1	66.15
M5	18 840.00	337.66	66.61	107.02	0.089 7	96.33

Notes: J_w is pure water flux; R is BSA rejection rate; R_F is flux recovery rate.

GTA的加入并未提高膜表面的润湿性,膜静态水接触角随着GTA含量增加由M1的81.46°逐渐升高至M5的107.02°。这可能与膜表面结构有关,即对于低表面能PVDF表面,水滴不能完全进入表面孔隙时,孔内滞留空气可减少实际固-液接触面积,从而增大表观接触角,该现象与文献报道的多孔PVDF膜非完全润湿行为一致[20−21]。膜的通量恢复率由M1的47.89%提高至M5的96.33%。但由于M5膜同时表现出最低的BSA截留率,因此其较高通量恢复率不能体现抗污染性能增强。较低的

BSA 截留率意味着更多 BSA 可能透过膜,从而减少污染物在膜表面或孔道中的滞留,使清洗后表现出较高的通量恢复率。

此外,膜层与无纺布支撑层之间的剥离强度总体随 GTA 含量增加而降低。该趋势可能与铸膜液黏度持续升高有关,较高黏度限制铸膜液向无纺布孔隙内部渗透,从而削弱膜层与支撑层之间的机械嵌合作用。

2.1.2 GTA 对膜结构的影响

图 1 为不同 GTA 含量 PVDF 膜在空气停留时间为 0 s 时的表面及截面 SEM 图。未添加 GTA 的 M1 膜表面较为致密,且存在少量微孔;随着 GTA 含量增加,膜表面孔数量明显增多,孔径逐渐增大,表面结构由致密逐渐转变为开放多孔结构。

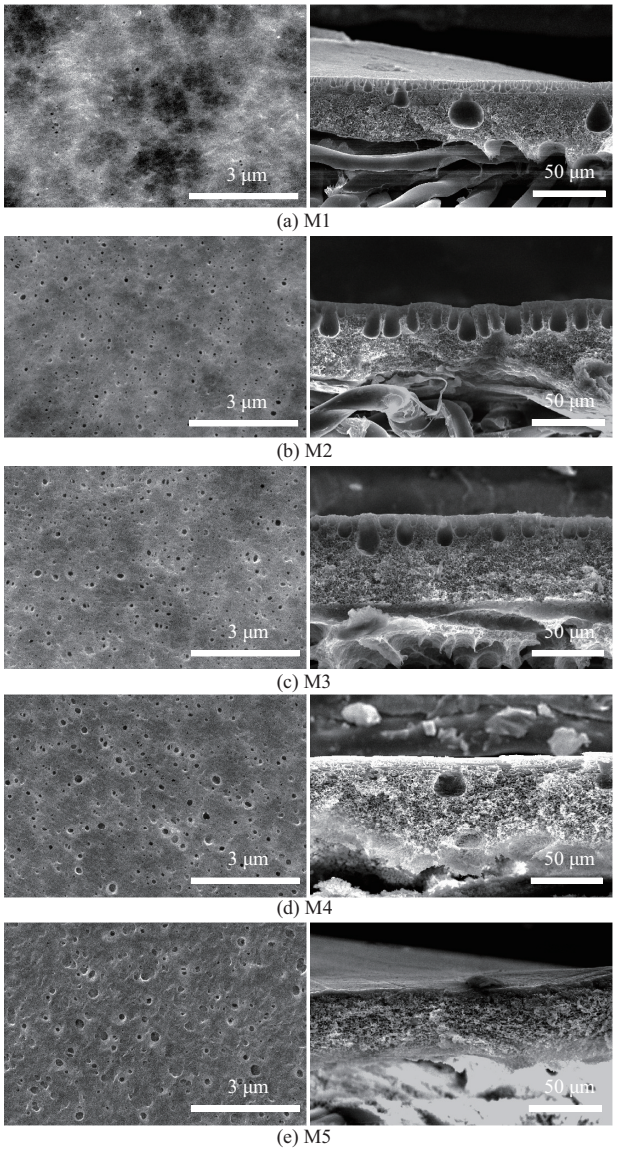


图 1 不同 GTA 含量制备的膜在空气停留时间(t)为 0 s 时的表面 SEM 图(左)与截面 SEM 图(右)

Fig. 1 Surface SEM images (left) and cross-sectional SEM images (right) of membranes prepared with different GTA contents at air dwell time (t) of 0 s

从截面结构可以看出,M1 膜具有典型的指状孔结构,表明体系发生了快速瞬时相分离。加入 GTA 后,膜内部指状孔逐渐减少,海绵孔结构明显增多;表明 GTA 能够有效抑制指状孔生长,并促进海绵孔形成。这种结构变化主要与 GTA 对相分离过程的调控有关。随着 GTA 含量增加,铸膜液黏度逐渐提高,DMAc 与水之间的交换速率减缓,膜形成过程由瞬时相分离逐渐转变为延迟相分离,从而促进均匀海绵孔结构的形成。然而,当 GTA 与 DMAc 质量比达到 1∶1 时,观察 M5 断面发现其呈现颗粒状海绵结构,这是因为铸膜液局部黏度提高后,液-液分相过程中聚合物富相难以均匀连续生长,从而形成局部聚集的颗粒状海绵结构[22]。

结合表 1 中的性能结果可以发现孔结构演变与膜渗透-截留性能变化具有明显关联。随着 GTA 含量增加,膜表面由相对致密逐渐转变为开放多孔结构,截面指状孔受到抑制并逐渐形成海绵状孔主体结构,对应膜纯水通量总体提高而 BSA 截留率下降。这说明 GTA 引起的结构调控并非单纯表现为指状孔向海绵状孔转变,膜表面有效开孔状态及内部传质结构也同时发生变化,共同影响水分子传输和 BSA 尺寸筛分行为。对于 M5 膜,其颗粒状海绵结构可能增加局部传质曲折度和阻力,因此纯水通量较 M4 略有下降。与此同时,随 GTA 含量增加形成的开放表面结构也可能使较大有效孔道比例增加,从而削弱对 BSA 的尺寸筛分作用。此外,SEM 结果还为表 1 中通量恢复率的变化提供了结构层面的解释。较开放的有效孔结构在降低 BSA 截留率的同时,也可能减少 BSA 在膜表面和孔道内的滞留,这与高 GTA 含量膜表现出较高通量恢复率的现象相一致。

图 2、图 3 为 FTIR 及 XRD 对膜的结构分析结

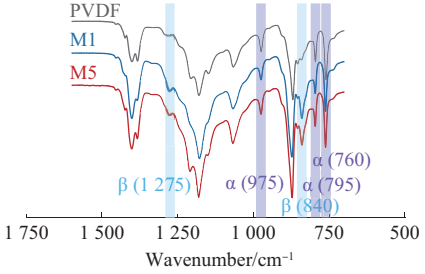


图 2 膜的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of membranes

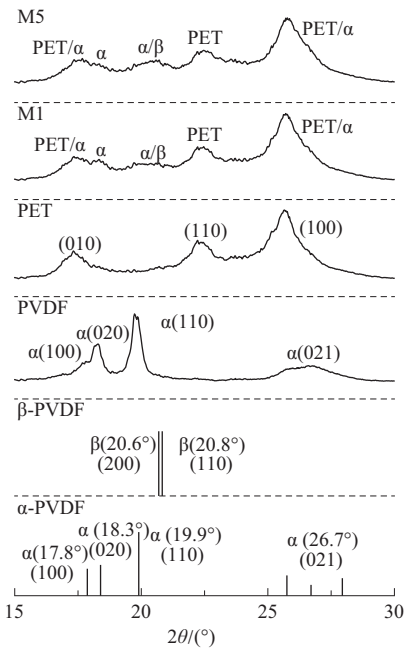


图3 膜的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of membranes

果。由图2、图3可知,GTA的加入并未引入新的化学结构,但膜形成过程中PVDF的链段构象和晶型特征发生了一定变化。FTIR谱图中,PVDF原粉、M1和M5均可观察到约760、795 cm^{-1}和975 cm^{-1}处的α相特征吸收峰,以及约840 cm^{-1}和1 275 cm^{-1}处的β相相关特征吸收峰。与PVDF原粉相比,经DMAc溶解并通过NIPS过程成膜后,M1和M5在840 cm^{-1}和1 275 cm^{-1}附近的β相相关吸收更加明显,表明成膜过程中PVDF的晶型结构发生了一定调整,β相相关构象增加。研究表明NIPS过程中溶剂性质及溶剂-非溶剂交换行为不仅影响膜的孔结构形成,还会影响PVDF链段排列及结晶过程,从而改变不同晶相的形成与分布[23]。进一步比较M1和M5可以发现,两者主要特征峰位置和强度基本一致,未出现新的特征吸收峰,表明GTA的加入未引入新的化学结构,其主要作用仍表现为对成膜及相分离过程的调节。XRD结果进一步显示,M1与M5的主要衍射峰位置和强度总体一致;虽PET无纺布支撑层的衍射峰与PVDF部分特征峰存在重叠,但仍可观察到M1与M5膜均在2θ≈18.3°、19.9°、26.7°附近出现α-PVDF晶型的特征衍射峰[23],以及出现β-PVDF晶型的特征衍射峰。结合FTIR结果,可以认为GTA的加入未导致PVDF晶型发生明显的整体转变,但NIPS成膜过程使PVDF的晶相组成及链段构象发生一定调整。

2.2 PVP分子量对膜结构与性能的影响

2.2.1 PVP分子量对膜性能的影响

表2为不同分子量PVP改性膜的铸膜液黏度,及膜在空气停留时间为0 s时的纯水通量、BSA截留率、接触角、剥离强度和通量恢复率。随着PVP分子量增加,铸膜液黏度逐渐升高,表明高分子量PVP的加入增强了铸膜液体系中聚合物链间的相互作用。与未添加PVP的M5膜相比,加入PVP后,膜的纯水通量随PVP分子量增加而提高。与纯水通量变化相对应,BSA截留率随PVP分子量增加总体下降,由MP1的77.11%逐渐降低至MP4的28.78%,表明随着PVP分子量增加,膜的水渗透性能得到提高,但其对BSA的截留能力明显降低,呈现出较为明显的trade-off效应。该性能变化可能与PVP分子量引起的膜孔结构演变有关。

表2 不同分子量PVP改性铸膜液的黏度及所制膜的性能(空气停留时间为0 s)

Tab. 2 Viscosity of casting solutions modified by PVP with different molecular weights and properties of resultant membranes (air dwell time:0 s)

Samples	Viscosity/(mPa·s)	J_w/(L·m^{-2}·h^{-1})	R/%	Contact angle/(°)	Peel strength/(kN·m^{-1})	R_F/%
MP1	23 040.00	388.76	77.11	100.80	0.1801	100.00
MP2	24 480.00	594.52	74.02	91.53	0.2338	45.97
MP3	25 920.00	595.20	72.97	86.82	0.1175	65.60
MP4	61 200.00	763.67	28.78	80.65	0.1030	64.02

同时,随着PVP分子量增加,膜接触角逐渐降低,表明PVP的加入提高了膜表面润湿性。这主要是由于PVP中亲水性基团的引入使水滴更容易在膜表面铺展并渗透。然而,膜的通量恢复率并未表现出与分子量一致的变化规律。MP2、MP3、MP4虽然较MP1具有更低的接触角和更高的纯水通量,但通量恢复率反而降低,表明膜的抗污染性能并不与表面润湿性呈简单对应关系,其污染行为可能与孔结构变化导致的孔内污染有关。

此外,膜的剥离强度随PVP分子量变化有降低趋势,这与高分子量PVP引起的铸膜液黏度升高有关。过高的体系黏度可能限制铸膜液向无纺布支撑层内部渗透,从而削弱膜层与支撑层之间的机械嵌合作用。

2.2.2 PVP分子量对膜结构的影响

图4为不同分子量PVP改性膜在空气停留时间

为0 s时的表面及截面SEM图。与M5膜相比,加入PVP后膜表面孔结构更加明显,表面孔径进一步增加。其中,随着PVP分子量增加,膜表面孔结构进一步开放,当PVP分子量提高至K90的M_w时,MP4膜表面可观察到更为明显的大孔结构。从截面结构可以看出,MP1至MP3膜截面为连续的海绵孔结构,表明在PVP K17至K30范围内,PVP的加入并未破坏GTA调控形成的海绵状主体孔结构,MP1至MP3之间整体形貌差异相对有限。当PVP分子量进一步提高至K90的M_w时,MP4膜截面重新出现明显指状孔结构,原因是高分子量PVP具有更多的亲水基团和更强的亲水性,加快了溶剂-非溶剂的交换速率,使膜形成过程重新趋向瞬时相分离,从而诱导表面大孔及截面指状孔形成。

结合表2中的分离性能可进一步发现,PVP分子量引起的孔结构变化与膜渗透-截留性能密切相关。MP1至MP3总体保持连续海绵状主体孔结构,但随着PVP分子量增加,膜表面孔结构逐渐开放,纯水通量由MP1的388.76 L/(m²·h)提高至MP3的595.20 L/(m²·h),而BSA截留率则由77.11%下降至72.97%。当PVP分子量进一步提高至K90的M_w时,MP4膜表面孔结构进一步开放,截面重新出现明显的大孔和指状孔,其纯水通量升高至763.67 L/(m²·h),而BSA截留率显著降低至28.78%。这表明PVP分子量增加在提高膜有效水传输能力的同时,更加开放的孔结构会削弱膜对BSA的尺寸筛分作用,从而加剧膜渗透性能与截留性能之间的trade-off效应。同时,表2中膜接触角总体降低的结果与SEM中膜表面孔结构逐渐开放的变化相对应。需要指出的是,膜的通量恢复率并未随接触角降低而同步提高,MP2、MP3、MP4的通量恢复率反而低于MP1,说明膜的抗污染行为并非仅由表面润湿性决定。结合SEM结果推测,膜的抗污染性还受到膜孔结构以及污染物在表面和孔道内分布状态的共同影响,即随着膜孔结构进一步开放,部分BSA可能进入膜孔内部并产生孔口堵塞或孔内吸附,而此类孔内污染较表面污染更难通过简单水洗去除,从而影响清洗后的通量恢复。

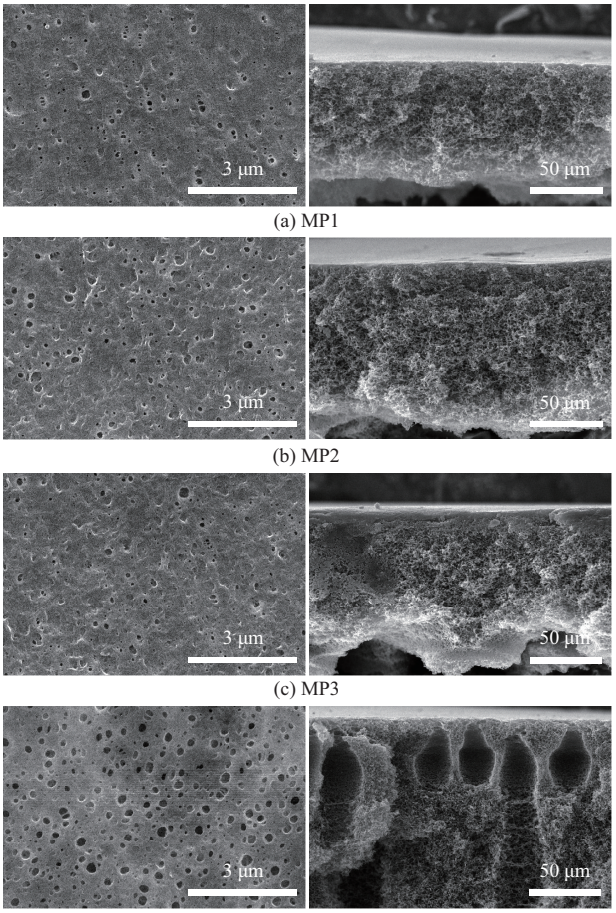


图4 不同PVP分子量制备的膜在空气停留时间(t)为0 s时的表面SEM图(左)与截面SEM图(右)

Fig. 4 Surface SEM images (left) and cross-sectional SEM images (right) of membranes prepared with different PVP molecular weights at air dwell time (t) of 0 s

2.3 空气停留时间对膜结构与性能的影响

2.3.1 空气停留时间对膜性能的影响

表3为不同GTA和PVP体系的膜在空气停留时间为60、120 s时的纯水通量、BSA截留率、接触角及通量恢复率。与空气停留时间为0 s相比,随着空气停留时间延长至120 s,各膜接触角总体呈下降趋势,其中PVP体系表现尤为明显。MP1、MP2和MP3膜的接触角分别由0 s时的100.80°、91.53°和86.82°降低至120 s时的88.94°、85.55°和80.13°;MP4虽在60 s时出现小幅波动,但120 s时亦降低至79.86°。GTA体系整体也呈现相似变化,表明适当延长空气停留时间可改善膜表面的表观润湿性。

与接触角的总体下降趋势不同,各膜的纯水通量并未随停留时间延长表现出一致的单调变化,部分膜在停留时间延长时通量提高,而部分膜则降低或呈现先升高后降低的变化。这表明空气停留时间对膜水传输性能的影响具有明显的配方依赖性,其变化并不能仅由空气停留时间单一因素解释。

同样,BSA截留率随空气停留时间的变化亦依赖配方。在GTA体系中,M3膜的BSA截留率由0 s

表3 所制膜的性能(空气停留时间为60、120 s)

Tab. 3 Pproperties of resultant membranes (dwell time:60，120 s)

Samples		J_w/(L·m^{-2}·h^{-1})	R/%	Contact angle/(°)	R_F/%
t=60 s	M1	285.15	87.05	80.47	34.13
	M2	225.75	84.96	74.04	61.21
	M3	279.77	93.44	83.45	44.42
	M4	264.15	79.64	88.44	76.86
	M5	383.33	88.72	106.25	83.26
	MP1	392.53	79.12	92.34	75.77
	MP2	388.76	71.58	90.33	100.00
	MP3	696.60	70.03	83.42	54.57
	MP4	771.62	40.18	81.69	66.14
t=120 s	M1	230.71	84.82	80.19	50.33
	M2	276.72	92.02	75.65	52.52
	M3	263.07	83.98	81.50	63.24
	M4	263.48	90.12	85.18	61.73
	M5	386.39	76.96	105.29	80.58
	MP1	557.44	77.60	88.94	67.24
	MP2	369.21	74.47	85.55	91.04
	MP3	379.60	69.42	80.13	100.00
	MP4	521.48	51.23	79.86	73.05

时的84.88%提高至60 s的93.44%，随后在120 s时下降至83.98%；M4膜则由0 s时的81.67%下降至60 s时的79.64%，而120 s时提高至90.12%。PVP体系中，MP1至MP3的BSA截留率随空气停留时间变化幅度相对有限，而MP4表现出较为明显的持续升高趋势，其BSA截留率由0 s时的28.78%提高至60 s时的40.18%，并在120 s时进一步提高至51.23%。

不同空气停留时间下各膜的通量恢复率也未表现出统一的变化规律，且通量恢复率的变化与接触角降低并不存在一致的对应关系，表明膜的抗污染性能并非仅受表面润湿性影响，其变化可能还与不同配方体系形成的孔结构有关。

2.3.2 空气停留时间对膜结构的影响

空气停留时间延长至60、120 s时，膜在不同空气停留时间下的孔隙率见表4。图5和图6为不同GTA含量制备的膜的SEM表征结果和孔径分布，图7和图8为不同分子量PVP改性后膜的SEM表征结果和孔径分布，图6和图8中的MFP为平均孔径。随着空气停留时间延长，两类膜的孔隙率和平均孔径均呈增加趋势，但不同铸膜液组成下膜表面及截面形貌的演变存在一定差异。

对于GTA体系，随着空气停留时间延长，膜表面的开放孔结构总体更加明显，孔径逐渐增大。SEM图显示，M1至M3的截面仍可观察到一定数量的指状孔，而GTA含量较高的M4和M5总体保持以海绵状孔为主的截面形貌，表明GTA含量是决定膜截面主体结构的重要因素，而空气停留时间则在此基础上进一步调节孔结构。图6与表4的孔径测试和孔隙率结果显示，随着空气停留时间由0 s增加至60 s和120 s，各膜的平均孔径增大，孔径分布整体向较大孔径方向移动，同时孔隙率依次提高。

表4 膜在不同空气停留时间下的孔隙率

Tab. 4 Porosity of membrane at different air residence times

Samples	P/%		
	t=0 s	t=60 s	t=120 s
M1	31.36	33.96	38.83
M2	36.79	37.64	38.41
M3	32.99	37.40	37.88
M4	38.41	41.55	46.44
M5	39.62	43.01	46.69
MP1	46.24	48.17	49.29
MP2	44.09	47.05	48.17
MP3	45.17	47.05	48.39
MP4	51.25	51.85	52.81

对于PVP体系，与0 s时相比，延长空气停留时间后MP1至MP4的膜孔径有所增大，膜孔隙率增加。而不同PVP体系的截面形貌随空气停留时间发生不同程度调整。其中，MP1至MP3仍总体保持以海绵状孔为主的截面结构；虽MP4膜在0 s时存在较为明显的大尺寸指状孔，但随着空气停留时间延长，其截面中较大、贯通性较强的指状孔有所减少，海绵状区域比例相应增加，延长空气停留时间至120 s时，截面结构均转化为海绵孔。该变化可能与铸膜液进入凝固浴前的表层状态变化有关。在空气停留过程中，表层溶剂挥发及各组分的重新分布会改变铸膜液浸入凝固浴时的初始组成和热力学状态，并进一步影响后续溶剂-非溶剂交换及液-液相分离过程[24]。由于不同体系中GTA含量、PVP分子量及铸膜液黏度不同，各配方对空气停留过程的响应程度存在差异，最终形成不同的表面孔尺寸、孔隙率、海绵孔及指状孔结构。

结合表3中的分离性能可以发现，空气停留时间引起的孔结构变化与膜纯水通量之间并不存在简单的一一对应关系。尽管图6、图8及表4显示，各体系膜的平均孔径和孔隙率随空气停留时间延

长总体增加,但纯水通量并未同步呈现单调增加趋势。这表明膜的水传输性能并非仅由平均孔径和总孔隙率决定,还受到表面有效开孔、孔径分布、孔道连通性、截面孔结构及传质路径等因素的共同影

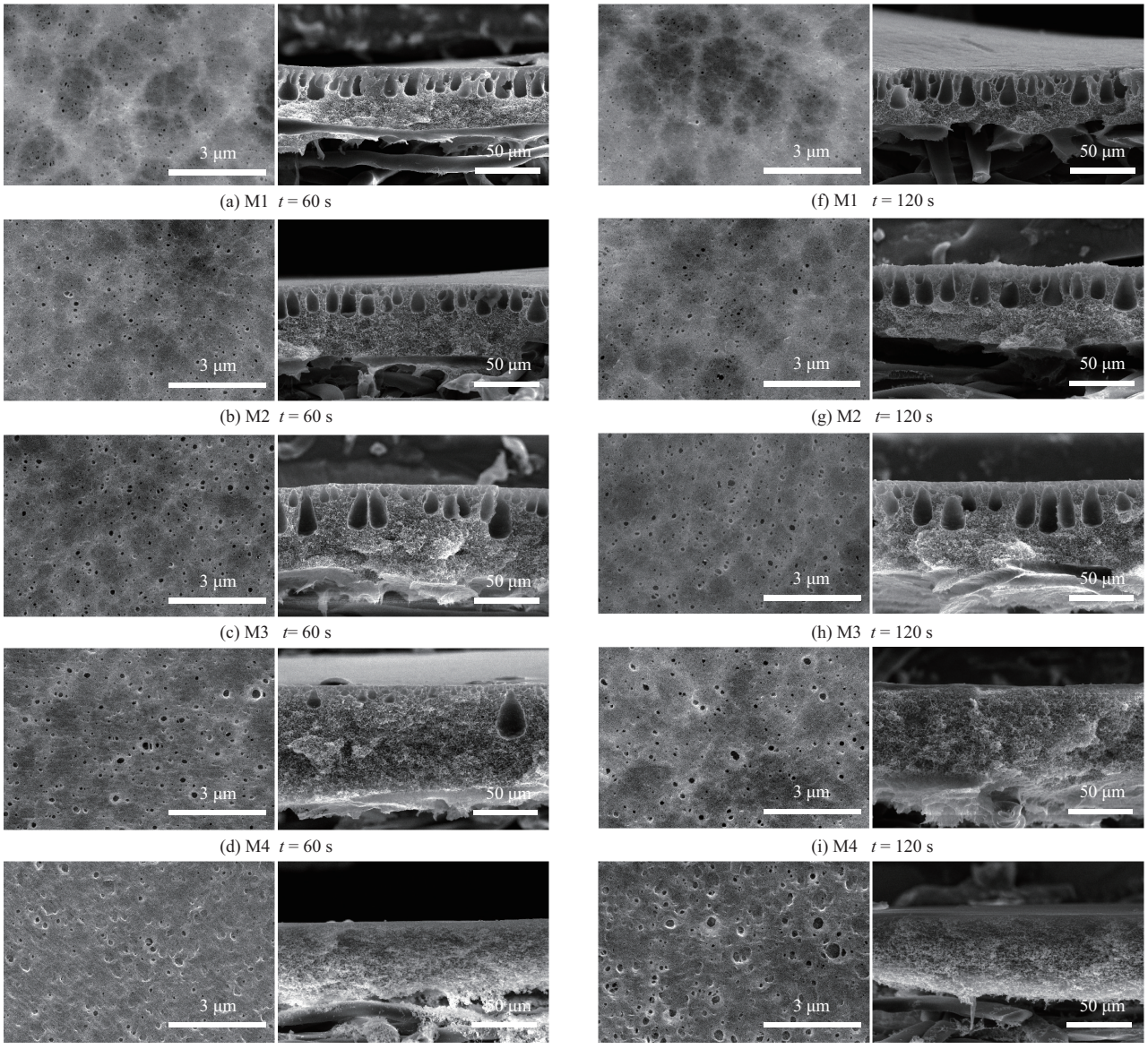
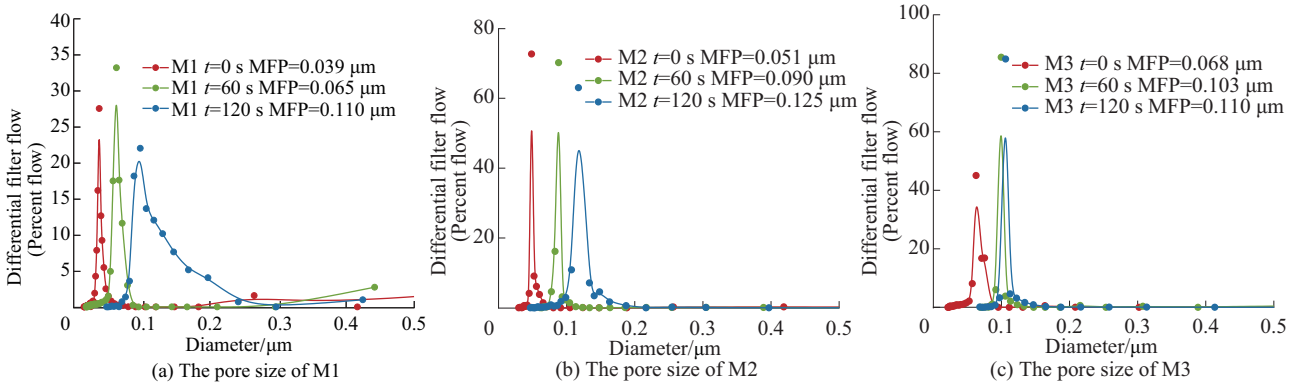


图5 空气停留时间延长至60、120 s时不同GTA含量制备的膜的表面SEM图(左)与截面SEM图(右)

Fig. 5 Surface SEM images (left) and cross-sectional SEM images (right) of membranes prepared with different GTA contents when air residence time (*t*) is extended to 60 s and 120 s



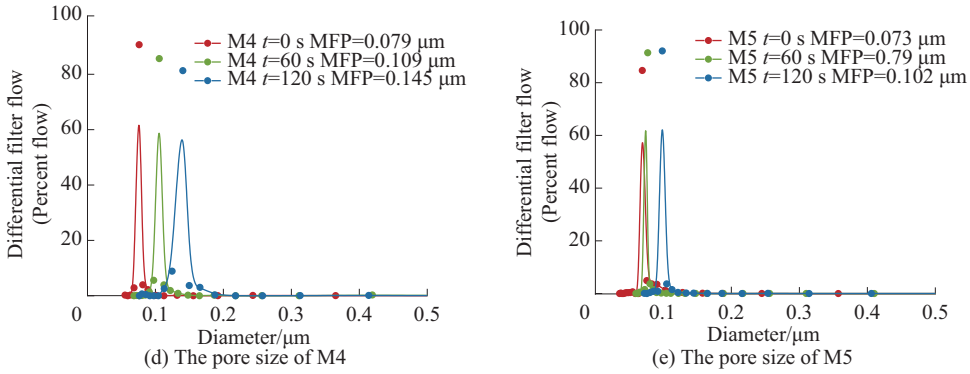


图6 空气停留时间(t)对不同GTA含量制备的膜孔径的影响

Fig. 6 Effect of air retention time (t) on pore size of membranes prepared with different GTA contents

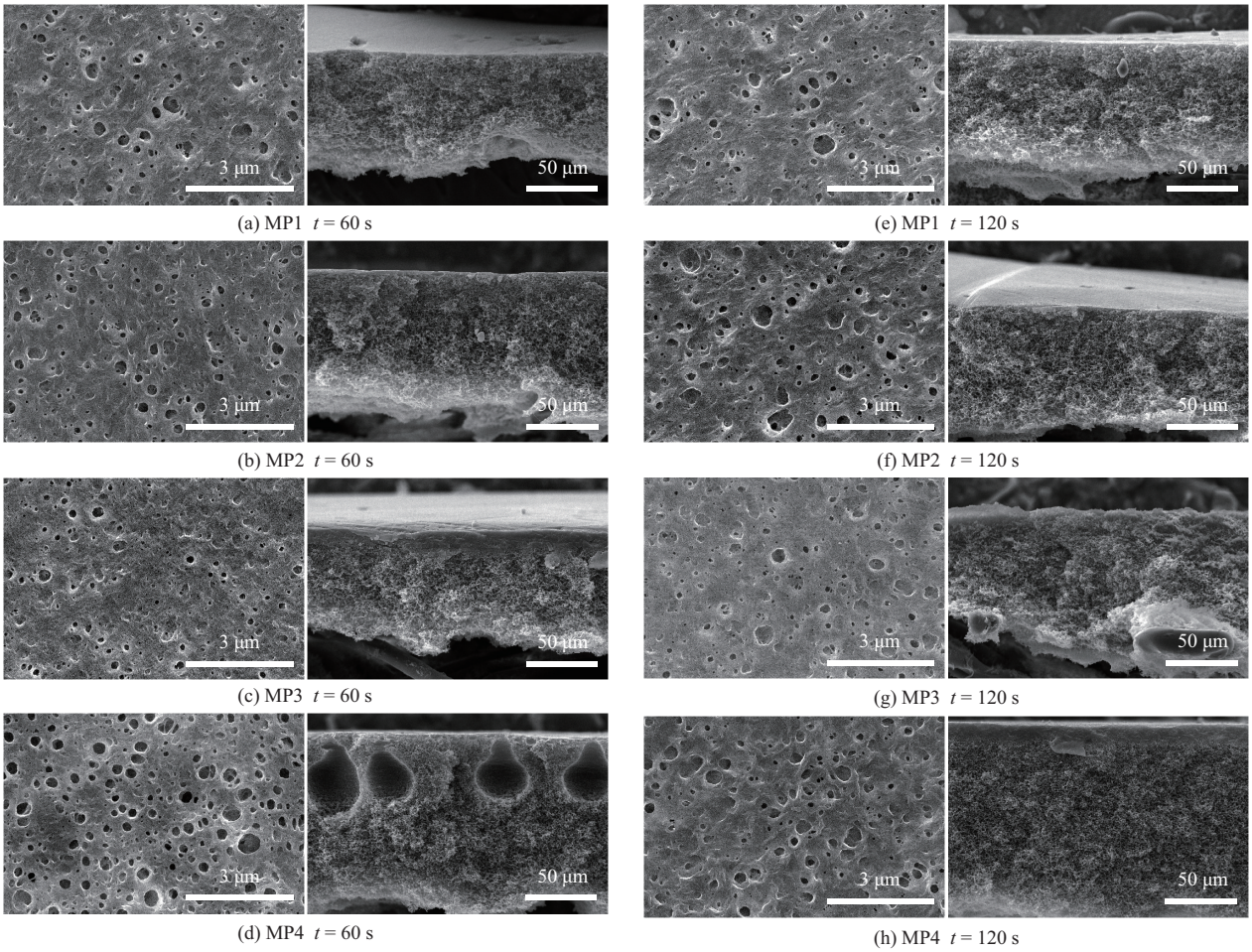
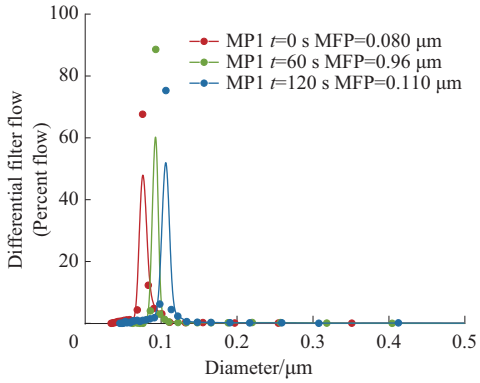


图7 空气停留时间延长至60 s、120 s时不同PVP分子量制备的膜的表面SEM图(左)与截面SEM图(右)

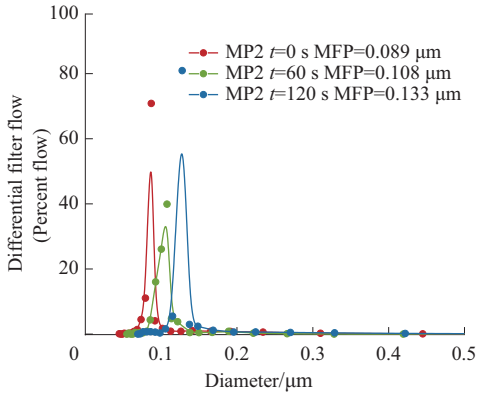
Fig. 7 Surface SEM images (left) and cross-sectional SEM images (right) of membranes prepared with different PVP molecular weights when air residence time (t) is extended to 60 s and 120 s

响。而不同配方体系对空气停留过程的结构响应存在差异,因此最终表现出不同的分离性能变化。

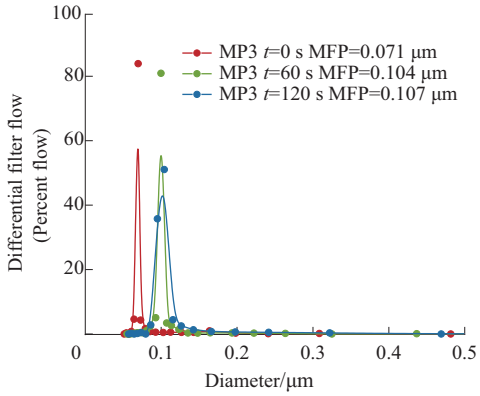
对应表3中的BSA截留性能,结合SEM图亦可观察到明显的孔结构依赖性。值得注意的是,MP4膜的BSA截留率随空气停留时间延长而提高,其平均孔径和孔隙率亦均为增加。若依据平均孔径变大的结果判断,BSA截留率增加的变化并不合理;然而,结合图4与图7的SEM图可以发现,MP4膜在0 s时存在明显的大尺寸指状孔,而随着空气停留时间延长,膜截面中较大且贯通性较强的指状孔有所减少,海绵孔比例增加。由此推测,虽然膜的平均孔径和总孔隙率增加,但贯穿性大孔比例降低,导



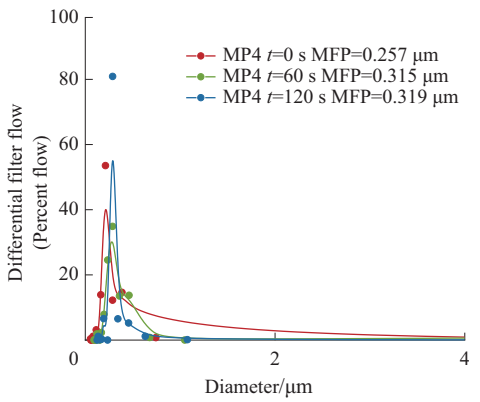
(a) The pore size of MP1



(b) The pore size of MP2



(c) The pore size of MP3



(d) The pore size of MP4

图 8 空气停留时间(t)对不同 PVP 分子量制备的膜孔径的影响

Fig. 8 Effect of air retention time (t) on pore size of membranes prepared with different PVP molecular weights

致 BSA 渗透受到一定限制,从而使截留率有所提高。这进一步表明,膜的 BSA 截留性能不仅与平均孔径有关,还受到孔径分布、贯通性大孔及截面孔结构等因素共同影响。

2.4 长期循环稳定性

为进一步评价改性膜的长期运行稳定性,综合考虑纯水通量、BSA 截留率及通量恢复率,选取具有较好综合性能且通量恢复率达到 100% 的 MP3 (t=120 s)膜作为代表性改性膜,并以相同空气停留时间下未添加 GTA 和 PVP 的 M1 (t=120 s)膜作为对照,以 BSA 溶液(1 g/L)模拟蛋白污染体系,对膜进行循环过滤试验(污染-清洗循环)。每个循环依次包括纯水过滤、BSA 污染过滤、去离子水清洗等步骤,并重复上述过程至累计试验时间达到 24 h。试验过程中持续监测膜纯水通量及 BSA 截留率变化,并分别在 0.5、1、1.5、2、3、4、5、6、8、10、12、24 h 时进行记录,结果如图 9 所示。同时,对过滤后的膜进行 SEM 观察和孔隙率测试,以进一步分析循环过滤过程中膜结构及污染行为的变化。需注意的是,本节长期循环试验采用与前述性能测试相同配方及制膜条件下另行制备的平行膜样,因此其纯水通量和 BSA 截留率与表 3 中的测试结果存在一定差异。

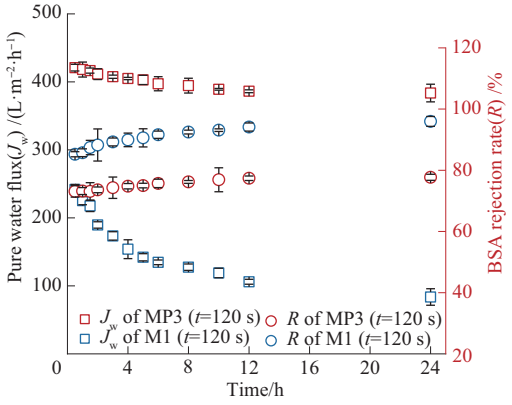


图 9 膜在 24 h 循环过滤下的纯水通量和 BSA 截留率

Fig. 9 Pure water flux and BSA rejection rate of the membrane under 24 h cyclic filtration

在循环过程中,MP3 膜清洗后的通量整体变化较为平稳,膜通量降幅仅为 8.87%[由 420.92 L/(m²·h)降至 383.60 L/(m²·h)];与此同时,BSA 截留率整体波动较小,循环 24 h 后由 73.10% 逐渐提高至 77.70%。相比之下,M1 膜清洗后的通量随运行时间延长持续下降,由 0.5 h 时的 241.71 L/(m²·h)降低至 24 h 时的 83.64 L/(m²·h),降幅达到 65.40%,而 BSA 截留率则由 85.23% 逐渐提高至 95.97%。由此

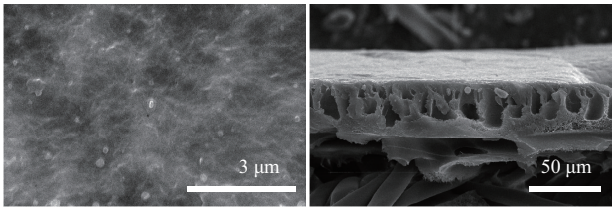
可见,尽管MP3膜的BSA截留率低于M1膜,但随着污染-清洗循环次数增加,M1膜中不可逆污染逐渐累积,导致清洗后水通量难以恢复;而MP3膜在多轮污染–清洗后仍能够保持较高的纯水通量,表现出更好的长期运行稳定性。

图10为过滤后膜的SEM表征结果,如图10所示,运行24 h后,M1膜表面和截面可观察到明显的污染物沉积和吸附,部分孔受到覆盖或堵塞;相比之下,MP3膜表面及截面均未观察到明显的BSA沉积或孔道堵塞,膜的多孔结构仍较为清晰。过滤后M1和MP3膜的孔隙率分别为32.00%和47.66%,MP3仍保持较高的总体孔隙水平。该结果表明,MP3膜在循环过滤过程中能够较好地维持膜孔结构,从而表现出更高的通量保持能力和抗污染性。

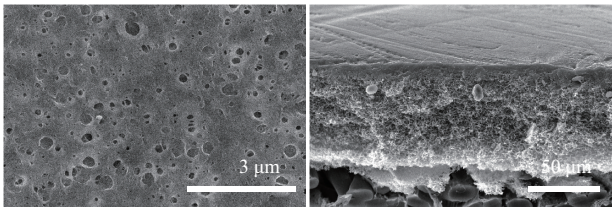
结合SEM表征结果,分析两种膜在循环过滤过程中表现出通量下降和BSA截留率升高趋势的主要原因可能为:运行过程中少量BSA在M1膜表面及孔道内吸附和沉积,使膜内部传输阻力增加,不可逆污染累积,从而导致膜通量下降;同时,污染层的形成对部分膜孔产生一定阻挡作用,因此BSA截留率提高。对MP3膜,少量未被SEM分辨的污染以及多轮循环后的轻微结构、传质变化导致了内部传输阻力略有增加,通量小幅下降,截留率略有提升。

2.5 与已有文献的PVDF膜性能比较

为进一步评价本研究膜的综合性能,将代表性膜(MP3,t=120 s)与同类型文献报道的PVDF膜进行比较,结果见表5。由于不同研究采用的铸膜液体系及性能评价方法存在差异,各文献报道的孔径、孔隙率、纯水通量、截留率及通量恢复率等指标并不完全一致,因此主要从膜的孔结构及综合分离性能进行比较。由表5可知,文献报道的配方体系均能够在一定程度上改变PVDF膜孔结构,但其渗透与截留性能存在较大差异。本研究中MP3膜(t=120 s)的平均孔径和孔隙率分别为110 nm和48.39%,纯水通量为379.60 L/(m^2·h),同时具有69.42%的BSA截留率和100%的通量恢复率。与已有研究相比,本研究制备的膜的单项性能并非均为最高,但在保持海绵状孔结构的同时表现出较高的水通量,并兼具一定的BSA截留能力和较高的通量恢复能力,体现出较好的综合性能。



(a) M1-after cyclic filtration, porosity is 32.00%



(b) MP3-after cyclic filtration, porosity is 47.66%

图10 膜在长循环过滤后的表面SEM图(左)与截面SEM图(右)

Fig. 10 Surface SEM images (left) and cross-sectional SEM images (right) of membranes after long-term cyclic filtration

表5 与已有文献的PVDF膜性能比较

Tab. 5 Comparison of PVDF membrane performance with existing references

Formulation	Method	J_w/(L·m^{-2}·h^{-1})	R/%	R_F/%	Pore size/nm	Porosity/%	References
PVDF/DMAc/H_2O	NIPS	8	–	–	150	–	[10]
PVDF/TEP-DMAc (60/40)/PEG200	NIPS	64.6	90.1(BSA)	–	26	81	[12]
PVDF/TMP-DMAc (60/40)/PEG200	NIPS	143.0±0.9	73.8±0.3(BSA)	–	40±2	81.8±0.2	[25]
PVDF/TCP-DMAc (60/40)/PEG200		42.7±0.4	80.2±0.1(BSA)	–	24±1	67.2±0.2	
PVDF/TBP-DMAc (60/40)/PEG200		19.1±0.3	78.5±0.2(BSA)	–	20±1	47.1±0.1	
PVDF/P(MMA-r-PEGMA)-TEP	NIPS	460	–	–	130	–	[26]
PVDF/DMF-NIDES/PVP	NIPS	2 048.24	84.6(SA)	15.44	–	~25	[27]
PVDF/GTA-DMAc (50/50)/PVP K30(t=120 s)	NIPS	379.60	69.42(BSA)	100.00	110	48.39	This work

Notes: TMP is trimethyl phosphate; TCP is tricresyl phosphate; TBP is tri-*n*-butyl phosphate; P(MMA-r-PEGMA) is an amphiphilic brush copolymer synthesized at room temperature from methyl methacrylate (MMA) and poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA) monomers at a mass ratio of 5∶4; DMF is *N*, *N*-dimethylformamide; NIDES is a nonionic deep eutectic solvent prepared by mixing *N*-methylacetamide and acrylic acid; SA is sodium alginate.

3 结论

(1)在PVDF/DMAc铸膜液中引入GTA作为溶剂调节组分,可有效抑制膜截面中指状大孔的形成。当GTA与DMAc质量比为1∶1时,膜截面形成均一海绵状孔结构,孔隙率由31.36%提高至39.62%。

(2)在GTA/DMAc (1∶1)体系中进一步添加PVP,K17至K30体系总体保持海绵孔结构;但PVP分子量增至K90的M_w时,膜的亲水性和开孔程度过度增大,导致指状孔再生,渗透通量大幅提升但截留率显著下降,表现出明显的trade-off效应。

(3)空气停留过程主要通过改变铸膜液进入凝固浴前的状态,进一步调节后续相分离及孔结构形成。随着空气停留时间由0 s延长至60 s和120 s,各膜孔隙率和平均孔径总体增加,但其对纯水通量、BSA截留率和抗污染性能的影响取决于铸膜液组成。

(4)优选膜(MP3,t=120 s)在24 h循环过滤中通量降幅仅8.87%,远低于未改性M1膜的65.40%,且过滤后膜表面未观察到明显BSA沉积,展现出良好的长期运行稳定性。

综上所述,GTA、PVP分子量及空气停留时间从铸膜液组成和成膜过程两个层面调节PVDF膜的相分离行为及孔结构,从而实现海绵孔结构的有效构筑及膜性能优化。

参考文献

[1] ZOU D, LEE Y M. Design strategy of poly(vinylidene fluoride) membranes for water treatment[J]. Progress in Polymer Science, 2022, 128. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2022.101535.

[2] GHOBADI MOGHADAM A, HEMMATI A. Improved water purification by PVDF ultrafiltration membrane modified with GO-PVA-NaAlg hydrogel[J]. Scientific Reports, 2023, 13(1). DOI: 10.1038/s41598-023-35027-5.

[3] GUILLEN G R, PAN Y J, LI M H, et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(7):3 798–3 817.

[4] TIAN L, GUO Z G. A review on membrane fouling and anti-fouling modification strategies of PVDF membranes in oil-water separation[J]. Chemical Communications, 2026, 62(6):1 706–1 729.

[5] PU Z Y, YAN P W, LIU Q Y, et al. Microstructure design of PVDF porous membrane with piezoelectric response and its enhanced separation and antifouling performance[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(6). DOI: 10.1016/j.jece.2025.120284.

[6] GAYATRI R, FIZAL A N S, YULIWATI E, et al. Preparation and characterization of PVDF-TiO_2 mixed-matrix membrane with PVP and PEG as pore-forming agents for BSA rejection[J]. Nanomaterials, 2023, 13(6). DOI:10.3390/nano13061023.

[7] WU X, SHAO H J, CHENG J F, et al. Preparation of non-woven fabric reinforced poly(vinylidene fluoride) composite membranes for water treatment[J]. Fibers and Polymers, 2022, 23(5): 1 378–1 386.

[8] ZHAI Y J, YANG J. Fabrication and modification of PVDF membrane by PDA@ZnO for enhancing hydrophilic and antifouling property[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(11). DOI: 10.1016/j.arabjc.2023.105206.

[9] SUN W B, XIA L B, LUO P, et al. A novel delayed phase inversion strategy enables green PVDF membranes for membrane distillation[J]. Membranes, 2024, 14(11). DOI:10.3390/membranes14110241.

[10] BASKO A, LEBEDEVA T, YUROV M, et al. Mechanism of PVDF membrane formation by NIPS revisited:Effect of precipitation bath nature and polymer-solvent affinity[J]. Polymers, 2023, 15(21). DOI:10.3390/polym15214307.

[11] ZHANG Z, FANG P, JIANG Y M, et al. Ternary phase-field simulation of poly(vinylidene fluoride) microporous membrane structures prepared by nonsolvent-induced phase separation with different additives and solvent treatments[J]. ACS Omega, 2024, 9(18): 19 911–19 922.

[12] 李倩,许振良,俞丽芸,等. TEP-DMAc混合溶剂对PVDF膜性能的影响[J].功能高分子学报,2009,22(1):82–87.
LI Qian, XU Zhenliang, YU Liyun, et al. Effects of TEP-DMAc mixed solvent on performances of PVDF membranes[J]. Journal of Functional Polymers, 2009, 22(1):82–87.

[13] XU Q Q, CHEN Y C, XIAO T H, et al. A facile method to control pore structure of PVDF/SiO_2 composite membranes for efficient oil/water purification[J]. Membranes, 2021, 11(11). DOI:10.3390/membranes11110803.

[14] KWON H W, GONZALES R R, ZHANG P F, et al. Effective oil-in-water emulsion separation by self-cleaning superoleophobic hydrogel membrane composite with hierarchical structure[J]. npj Clean Water, 2025, 8(1). DOI:10.1038/s41545-025-00468-0.

[15] YANG M R, LIU H H, CHEN K K, et al. Green thermally induced phase separation (TIPS) process for braided tube reinforced polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber composite membranes with favorable bonding layer[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, 147. DOI: 10.1016/j.jtice.2023.104903.

[16] ONG C S, LAU W J, GOH P S, et al. Effect of PVP molecular weights on the properties of PVDF-TiO_2 composite membrane for oily wastewater treatment process[J]. Separation Science and Technology, 2014, 49(15):2 303–2 314.

[17] CHEN M, SUN Q Y, ZHOU Y, et al. Preparation of PVDF membrane via synergistically vapor and non-solvent-induced phase separation[J]. Applied Water Science, 2022, 12(7). DOI: 10.1007/s13201-022-01683-7.

[18] SHEKARI R，DEHBAN A，KARGARI A. Fabrication of PVDF membranes via VIPS-NIPS technique for water desalination:effect of preparation condition[J]. Desalination and Water Treatment，2024，319. DOI:10.1016/j.dwt.2024.100447.

[19] 王娩宁，闫静静，冀大伟，等.酯类添加剂对非溶剂致相分离法聚偏氟乙烯膜结构与性能的影响[J].高分子材料科学与工程，2023，39(3):79–87.
WANG Mianning，YAN Jingjing，JI Dawei，et al. Effect of ester additives on structure and properties of poly(vinylidene fluoride) membrane prepared by non-solvent induced phase separation method[J]. Polymer Materials Science & Engineering，2023，39(3):79–87.

[20] MERINGOLO C，MASTROPIETRO T F，POERIO T，et al. Tailoring PVDF membranes surface topography and hydrophobicity by a sustainable two-steps phase separation process[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2018，6(8):10 069–10 077.

[21] CASSIE A B D，BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society，1944，40:546–551.

[22] TSHINDANE P，MAMBA B B，MOTSA M M，et al. Delayed solvent–nonsolvent demixing preparation and performance of a highly permeable polyethersulfone ultrafiltration membrane[J]. Membranes，2023，13(1). DOI:10.3390/membranes13010039.

[23] CHAN K Y，LI C L，WANG D M，et al. Formation of porous structures and crystalline phases in poly(vinylidene fluoride) membranes prepared with nonsolvent-induced phase separation—roles of solvent polarity[J]. Polymers，2023，15(5). DOI:10.3390/polym15051314.

[24] 黄博武，谢绍业，郭秋兰，等.成膜工艺对聚偏氟乙烯生物分离膜结构调控以及分离性能影响机制研究[J].化工新型材料，2025，53(7):159–163.
HUANG Bowu，XIE Shaoye，GUO Qiulan，et al. Study on the influence mechanism of film forming process on the structure regulation and separation performance of polyvinylidene fluoride bio-separation membranes[J]. New Chemical Materials，2025，53(7):159–163.

[25] LI Q，XU Z L，YU L Y. Effects of mixed solvents and PVDF types on performances of PVDF microporous membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science，2010，115(4):2 277–2 287.

[26] WANG J H，ZHANG Y H，XU Y Y，et al. Fabrication of hydrophilic and sponge-like PVDF/brush-like copolymer blend membranes using triethylphosphate as solvent[J]. Chinese Journal of Polymer Science，2014，32(2):143–150.

[27] XIE W C，WANG N，PAN D H，et al. Toward sustainable fabrication of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes via a nonionic deep eutectic solvent cosolvent strategy[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2026，65(23):12 196–12 205.