

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.003

聚醚砜中空纤维膜的制备及其微结构调控

陆才运¹,袁彬瑞²,赵东³,沈诗雨¹,蒋金虎¹,沈春银¹,王艳莉¹,詹亮¹,戴干策¹

(1.华东理工大学,化学工程联合国家重点实验室,上海 200237; 2.赛鼎工程有限公司,太原 030000;

3.上海华力集成电路制造有限公司,上海 201203)

摘要:以聚醚砜(PESU)为膜材料,聚乙烯吡咯烷酮为致孔剂,水为非溶剂,*N,N*-二甲基乙酰胺为溶剂,采用非溶剂致相分离的干喷湿纺法制备PESU中空纤维膜丝,探究了气隙湿度、PESU含量、牵伸倍数、喷板温度、凝固浴温度等因素对膜丝微结构的影响。使用扫描电子显微镜观察了膜丝截面形貌结构并对膜丝组件的牛血清蛋白(BSA)截留性能进行了表征。结果表明,在PESU质量分数为15%~18%、气隙湿度为60%、喷板温度为30℃、凝固浴温度为70℃及牵伸倍数为2.5~3的条件下可制得内皮层较薄、支撑层呈海绵孔结构的中空纤维膜;气隙湿度由50%增加至60%时,膜丝内皮层厚度占比由10.02%减小至4.07%;膜丝内皮层厚度占比随PESU含量的增大及喷板温度的提高而增加,随牵伸倍数的增大、气隙湿度的提升及凝固浴温度的升高而下降;所制得的带内皮层的截面海绵状结构中空纤维膜对BSA截留率皆在98%以上。

关键词:聚醚砜;中空纤维膜;纺丝工艺;形貌结构;微结构调控

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0015-07

Preparation of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane and Its Microstructure Regulation

Lu Caiyun¹, Yuan Binrui², Zhao Dong³, Shen Shiyu¹, Jiang Jinhu¹, Shen Chunyin¹, Wang Yanli¹, Zhan Liang¹, Dai Gance¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Sading Engineering Co., Ltd., Taiyuan 030000, China; 3. Shanghai Huali Integrated Circuit Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract : The polyethersulfone (PESU) hollow fiber membrane was prepared by the dry-jet wet spinning method of non-solvent-induced phase separation (NIPS) using PESU/*N,N*-dimethylacetamide polymer solution with polyvinyl pyrrolidone used as porogen and water as non-solvent additive. The effects of air gap humidity, PESU content, draw ratio, spinneret temperature and coagulating bath temperature on the microstructure of membrane filaments were investigated. The cross-sectional morphology of the membrane filament was observed by scanning electron microscopy and the separation properties of the membrane modules were characterized by rejection ratio of bovine serum albumin (BSA). The results show that the hollow fiber membranes with sponge-like pore in the membrane support layer and thinner inner skin layer structure can be prepared under the conditions of PESU content of 15 wt%–18 wt%, air gap humidity of 60%, spinneret temperature of 30 °C, coagulating bath temperature of 70 °C and in the case of as-spun fiber draw ratio with 2.5–3. When the air gap humidity increases from 50% to 60%, the proportion of the inner skin layer thickness over the membrane filament wall size decreases from 10.02% to 4.07%. The proportion of the inner skin layer thickness over the membrane filament wall size increases with the rise of PESU content and spinneret temperature while decreases with the elevation of draw ratio, air gap humidity and coagulating bath temperature. The prepared hollow fiber membrane with sponge-like structure on cross section and inner skin layer reaches at least up to 98% in separation of BSA molecules.

Keywords : polyethersulfone ; hollow fiber membrane ; spinning ; morphological structure ; microstructural regulation

血液透析膜作为终末期肾病患者治疗的重要选择,对提高患者生存质量和延长预期寿命有着举

足轻重的作用^[1-2]。全球透析患者逐年增长,预计到2025年将达到近500万^[3]。聚醚砜(PESU)由于其优

通信作者: 沈春银,副研究员,主要研究方向为中空纤维膜制备工程和传递过程强化与工程化

收稿日期: 2023-03-07

引用格式: 陆才运,袁彬瑞,赵东,等.聚醚砜中空纤维膜的制备及其微结构调控[J].工程塑料应用,2023,51(6):15–21.

Lu Caiyun, Yuan Binrui, Zhao Dong, et al. Preparation of polyethersulfone hollow fiber membrane and its microstructure regulation[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 15–21.

良的热稳定性、力学性能、耐化学性和成膜可行性而成为众所周知的膜材料^[4-5]。对于优异的PESU血液透析膜,其应呈现为外表面开孔、内皮层较薄、截面为海绵孔的结构,如德国费森尤斯商用血液透析膜为内径(200±15) μm、壁厚(40±5) μm、内皮层厚度占比(以下简称内皮层占比)约2.5%、外表面开孔的海绵孔结构膜^[6-10]。

膜的应用性能取决于膜的结构,而膜的结构则取决于配方组成、制备工艺等因素^[11-12]。关于膜用丝液中配方对膜结构的影响已有较多的研究^[13-14]。张露等^[15]测定了两种不同分子量的添加剂在不同混配比下纺丝溶液的流动曲线,并对所得膜丝进行了形貌结构、亲水及分离性能表征,发现不同分子量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)共混能实现对膜丝结构的调控及对性能的改善。Zhang等^[16]探讨了丝液中不同添加剂下制备的PESU中空纤维膜的截面结构,发现当添加剂为K30时膜截面出现指状结构,当添加剂为K60或K90时膜截面呈现海绵状结构。张浩然等^[17]探讨了以水为非溶剂添加剂对PESU中空纤维膜外表面孔结构的影响,发现随着纺丝溶液配方中水含量的提升,膜丝外表面平均孔径增大。García-Fernández等^[18]探讨了外凝固浴中溶剂含量对聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中空纤维膜横截面结构的影响,发现随着凝固浴中溶剂含量增加,膜截面结构中指状孔结构变小。Tasselli等^[19]在相对湿度接近100%时制得了外表孔径变大的膜丝。Yang等^[20]探究了凝固浴温度对聚芳酸酯膜丝截面结构的影响,发现随着凝固浴温度增加,膜截面会形成更多的大孔结构。Li等^[21]研究了不同聚合物浓度下制备中空纤维膜截面的变化趋势,发现聚合物浓度增加会使膜丝大孔结构减少。

已有研究表明,影响中空纤维膜丝截面结构的因素很多,包括聚合物种类、配方组成、溶剂与非溶剂的种类及用量、致孔剂的种类及用量、膜丝制备工艺及其后处理等。笔者采用非溶剂致相分离(NIPS)的干喷湿纺法制备了一种血液透析用PESU中空纤维膜,对该中空纤维膜的制备工艺及其结构影响因素进行较为系统的研究,以期对PESU中空纤维膜的制备工艺优化及微结构调控提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PESU:E6020P,德国巴斯夫有限公司;

PVP:PVP-K60,广东粤美化工有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯,河南骏化股份有限公司;

甘油:分析纯,上海泰坦科技有限公司;

牛血清蛋白(BSA):分子生物级,阿拉丁(上海)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

中空纤维膜纺丝机组:定制,上海耀生实业有限公司;

水循环真空泵:S-D(III)型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

空气压缩机:Q1E-FF-1608型,江苏东成机电工具公司;

电鼓风恒温干燥箱:DHG-101型,绍兴市苏珀仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF系列,绍兴市苏珀仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Nova NanoSEM450型,美国FEI公司;

电子天平:FA2204型,上海浦春计量仪器有限公司;

黏度测量仪:NDJ-8T系列,上海方瑞仪器有限公司。

1.3 PESU中空纤维膜的制备

丝液配制:首先称取经60℃恒温干燥24h的PESU以及PVP待用,将DMAC与非溶剂H₂O搅拌均匀,然后将致孔剂PVP溶解于溶剂DMAC中搅拌3h,再将PESU加入上述溶液中充分溶解3h后,得到呈淡黄色均一透明的纺丝溶液。丝液配方如下:PESU的质量分数为15%~18%,DMAC的质量分数为68%~71%,H₂O的质量分数为5%,PVP的质量分数为9%。

芯液配制:将DMAC与H₂O按一定比例称取后充分搅拌均匀;由于DMAC与H₂O互溶放热,故需将配制好的芯液转入纺丝芯液釜中冷却1h后待用。

膜丝纺制:将配置好的纺丝溶液转入丝液釜进行真空脱气后,保持丝液釜压力为0.2 MPa并设定喷板温度30℃、凝固浴温度50℃、水洗温度50℃与漂洗温度37℃等。对喷头进行在线清洗直至流动稳定后,调节丝液和芯液流量使初生膜丝均匀。膜丝经过气隙段后依次进入凝固浴、水洗浴、

漂洗槽,最后通过滚筒进行收丝。将收集好的膜丝用水浸泡24 h,脱除中空纤维膜中游离的DMAC以及PVP,然后将膜丝在80℃水浴中热处理2 h,再将膜丝置于甘油含量为30%的溶液中浸泡12 h以上,放入鼓风干燥箱在55℃干燥备用。PESU中空纤维膜基本纺丝工艺参数设置见表1。

表1 PESU中空纤维膜基本纺丝工艺参数

项 目	工艺参数
(喷丝头外/内径)/mm	0.5/(0.28,0.15)
气隙距离/cm	20
水洗浴温度/℃	50
漂洗浴温度/℃	37
芯液DMAC质量浓度/%	40
凝固浴垂直入水深度/cm	15

1.4 测试与表征

膜截面结构表征及内皮层厚度测量:将膜丝经液氮脆断并喷Pt后用SEM拍摄中空纤维膜的截面结构;内皮层厚度利用5 000倍SEM截面形貌图进行分析,测量截面中无孔到有孔区域的距离作为内皮层厚度,多处测量取平均值,并以此计算内皮层占比。

截留率测试:将连续膜丝截断集束后穿入聚氨酯管中,用环氧树脂AB胶对两端进行密封,待其完全固化后使用刀片进行平切即可得到膜组件。使用蠕动泵在保持0.028 MPa压力下将1 g/L的BSA水溶液通过膜组件,测定透过液浓度,通过公式(1)计算得到截留率。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_F}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: R ——膜丝对BSA的截留率,%;

C_p ——透过液的浓度,g/L;

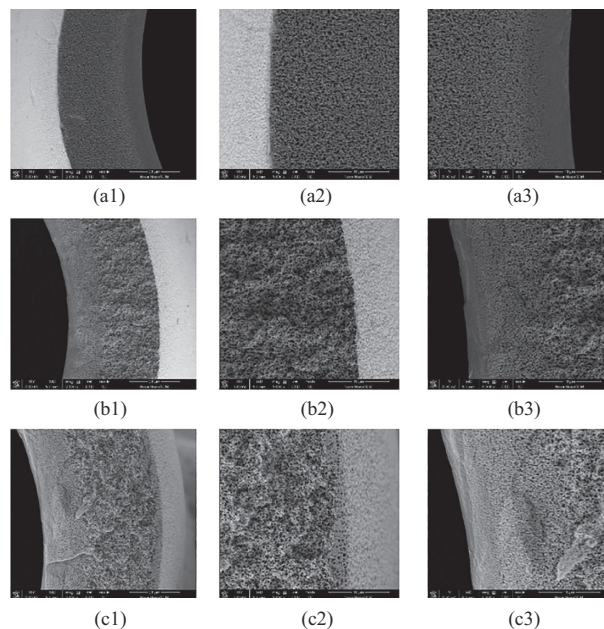
C_F ——进入膜组件的原溶液浓度,g/L。

2 结果与讨论

2.1 气隙湿度对中空纤维膜丝形貌结构的影响

在喷板温度30℃、凝固浴温度50℃、牵伸倍数3倍保持不变的情况下,改变气隙湿度所制得膜丝的截面形貌结构如图1所示。图1中,无孔到有孔区域的部分为内皮层;局部断面SEM图中孔结构的互通区域为海绵孔即支撑层结构。由图1可知,随着气隙湿度增加,膜丝的内皮层厚度有逐渐减小的趋势。

对图1膜丝SEM图中的内皮层厚度进行测量分析,结果如图2所示。由图2可见,随着气隙湿度增加,膜丝内皮层占比由气隙湿度50%时的10.02%



各分图序号中的a,b,c分别表示气隙湿度为50%,55.5%,60%;

1~3分别表示膜丝局部断面、外层、内皮层形貌结构

图1 不同气隙湿度的中空纤维膜丝截面形貌SEM图

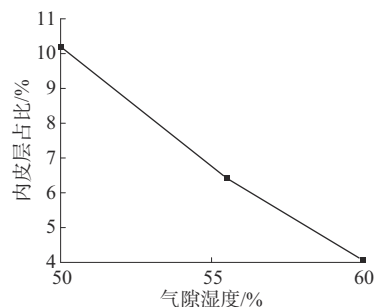


图2 不同气隙湿度的膜丝内皮层占比

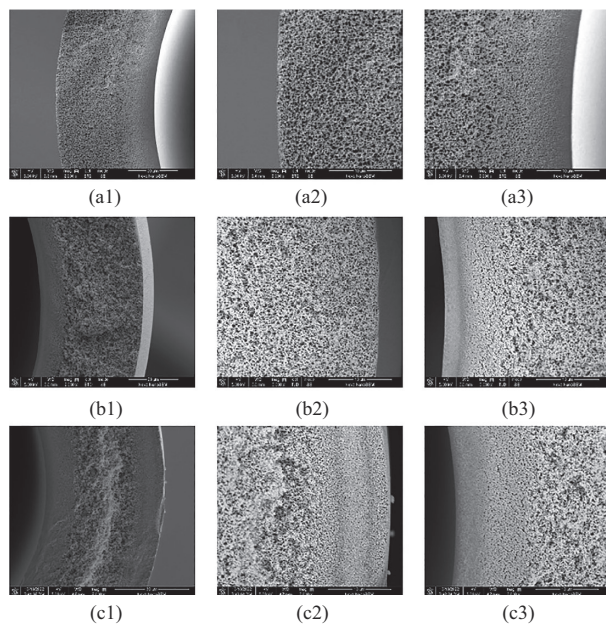
减小到了气隙湿度60%时的4.07%。

上述膜丝截面内皮层厚度占比变化的原因主要是:气隙湿度增加即气隙段空气中水分子数量增加,水分子扩散进入到丝液中,会使得膜丝外表面在气隙段诱导分相形成微相核;水分子数量越多形成的微相核越多,有利于膜丝在进入凝固浴后非溶剂向丝液内侧扩散并形成浓度梯度,产生海绵孔截面结构。气隙湿度越高非溶剂扩散越深入,进而使膜丝海绵孔结构占比增加,即内皮层占比减小。

2.2 PESU含量对中空纤维膜丝形貌结构的影响

设定喷板温度30℃、气隙湿度60%、牵伸倍数3倍、凝固浴温度50℃的条件下,制备得到不同PESU含量的中空纤维膜,其截面形貌结构如图3所示。由图3可见,随着丝液中PESU含量增加,膜支撑层始终为海绵孔结构,膜丝内皮层厚度有增加的趋势。

对图3中膜丝的内皮层厚度进行分析,结果如



各分图序号中的a,b,c分别表示PESU质量分数为15%,18%,20%;

1~3分别表示膜丝局部断面、外层、内皮层形貌结构

图3 不同PESU含量的中空纤维膜丝截面形貌SEM图

图4所示。由图4可见,随着丝液中PESU含量增加,内皮层占比由PESU质量分数为15%时的4.04%增加到了PESU质量分数为20%时的6.72%。

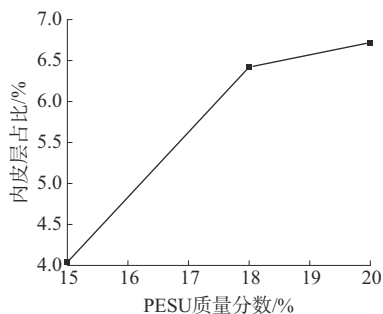
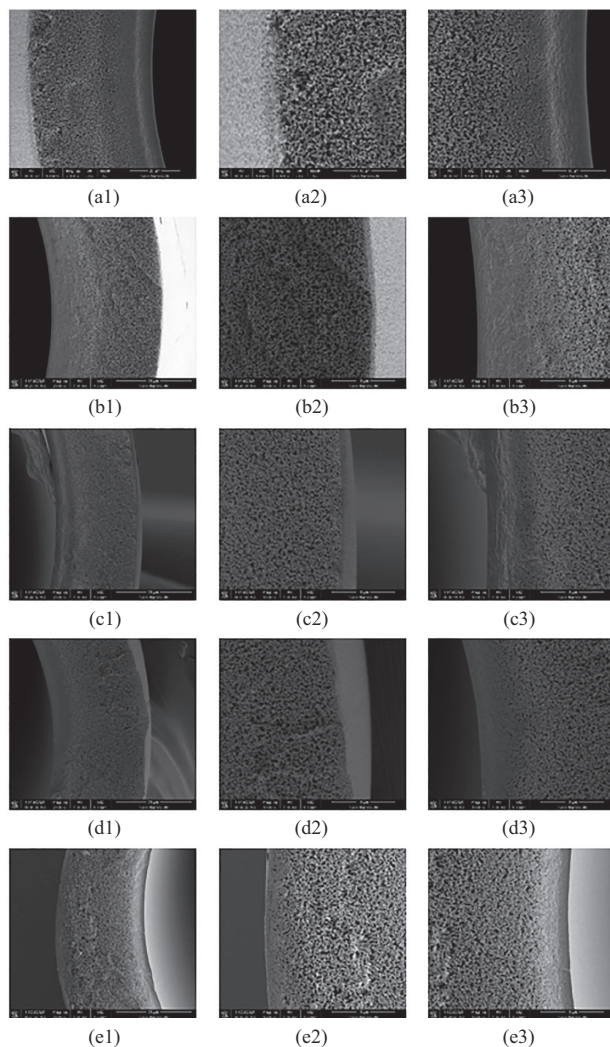


图4 不同PESU含量的膜丝内皮层占比

这是由于随着PESU含量增加势必导致丝液黏度增大,成膜的分相速度减慢,此外聚合物作为中空纤维膜的骨架结构,一方面聚合物微相核成长受阻,另一方面虽然非溶剂传质速度降低,但聚合物分相所需的非溶剂量减少,丝液分相成核有所加快,从而导致膜丝内皮层增厚。

2.3 牵伸倍数对中空纤维膜丝形貌结构的影响

控制喷板温度30℃、气隙湿度50.5%、凝固浴温度50℃的纺丝条件,制备得到不同牵伸倍数的中空纤维膜,其截面形貌结构如图5所示。由图5可见,随着牵伸倍数增加,膜丝内皮层厚度呈现减小的趋势,膜支撑层始终保持海绵孔结构,但在牵伸倍数为3时膜丝亦出现了薄外皮层结构。



各分图序号中的a,b,c,d,e分别表示牵伸倍数为1,1.5,2,2.5,3;

1~3分别表示膜丝局部断面、外层、内皮层形貌结构

图5 不同牵伸倍数的中空纤维膜丝截面形貌SEM图

对图5膜丝截面SEM图进行内皮层厚度分析,结果如图6所示。由图6可见,随牵伸倍数增大,膜丝内皮层占比由19%下降至8%,而后又略增大至10%,但整体上膜内皮层占比亦呈现出下降趋势。

中空纤维膜制备过程中,随着纺丝牵伸倍数的增加,丝液会发生剪切稀化,使其黏度随之下降,这

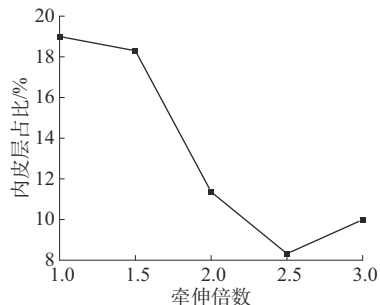
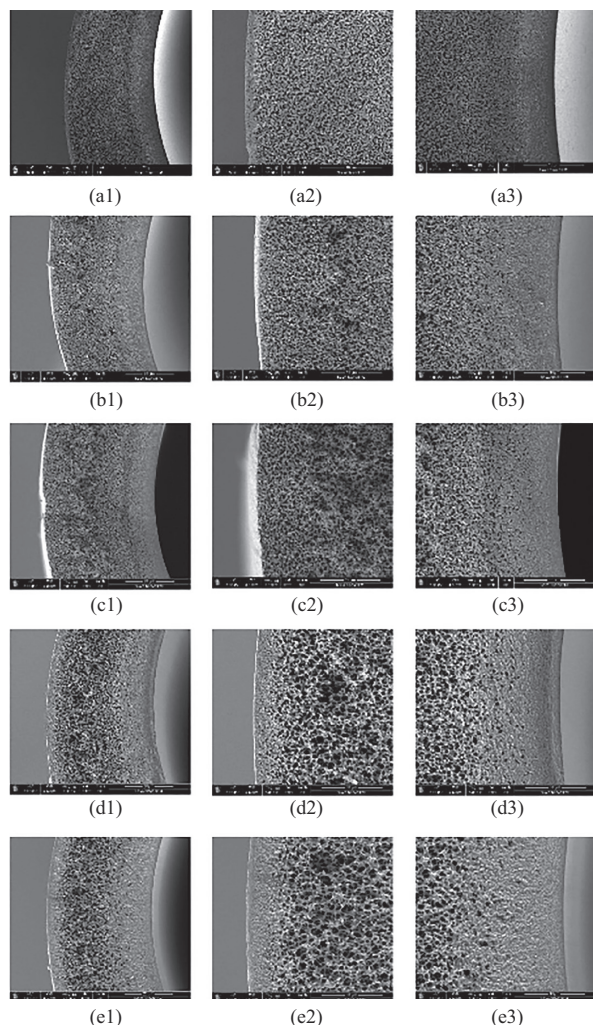


图6 不同牵伸倍数的膜丝内皮层占比

有利于非溶剂传质速度和相分离速度的增加;但由于膜丝会更快进入凝固浴中,使得空气间隙段的诱导分相时间缩短即膜表面稀相核长大时间缩短,膜外侧表面稀相核很快固化,以至于在牵伸倍数为3时出现皮层结构。对于膜内侧,丝液离开喷丝头即与芯液(内凝固浴)接触,其分相历时会因牵伸倍数增大(即纺速增大)而缩短,进入凝固浴后膜稀相核生长受限、固化更快,由此膜内皮层厚度占比总体趋于减小。

2.4 喷板温度对中空纤维膜丝形貌结构的影响

保持气隙湿度48.5%、凝固浴温度50℃、牵伸倍数3倍的纺丝条件,制备得到不同喷板温度下的中空纤维膜,其形貌结构如图7所示。由图7可见,喷板温度较高时,膜丝在外层也出现了有孔至无孔的区域,其为外皮层。随喷板温度增加,膜丝截面



各分图序号中的a,b,c,d,e分别表示喷板温度为30,40,50,60,70℃;

1~3分别表示膜丝局部断面、外层、内皮层形貌结构

图7 不同喷板温度的中空纤维膜丝截面形貌SEM图

内外皮层厚度均有增加趋势,膜丝支撑层海绵孔结构逐渐变得疏松。

对图7膜丝截面的内外层厚度进行分析,结果如图8所示。由图8可见,喷板温度从30℃升到70℃,内皮层占比由11.5%增加到19.36%,外皮层占比由0%增加到7.73%,膜丝内外皮层占比总体上呈现增大趋势。

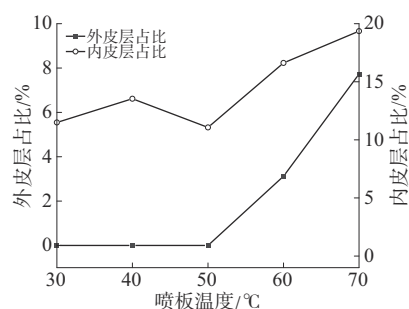


图8 不同喷板温度的膜丝内外皮层占比

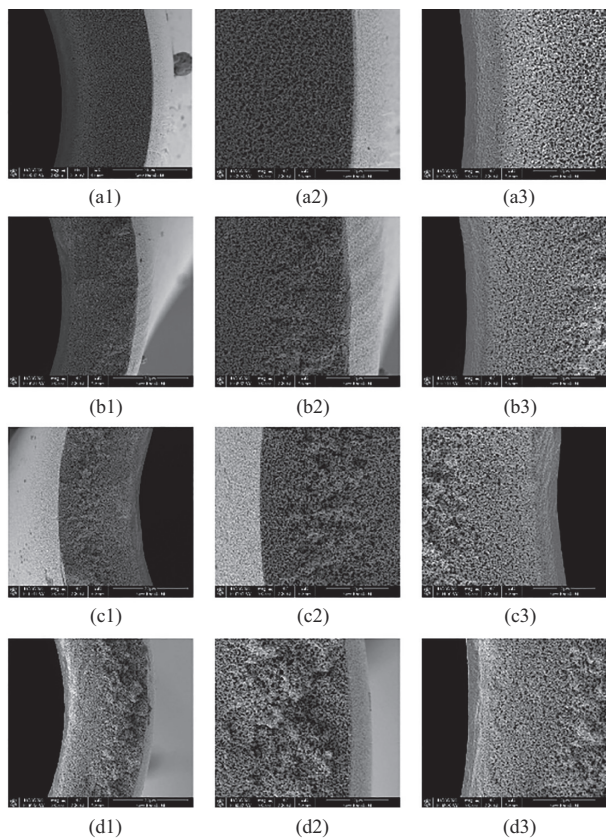
上述结构的形成主要原因是:随着喷板温度增加、丝液黏度下降,一方面在气隙段中丝液内溶剂会发生挥发,使得膜丝外侧局部聚合物浓度增加,因而在进入凝固浴后会促使膜丝外侧分相速度加快而容易形成外皮层结构;另一方面由于丝液温度上升使溶剂扩散动力增加,进入凝固浴后丝液中溶剂向凝固浴与芯液扩散的速度相对于非溶剂向丝液扩散的速度增加,进而使丝液内外侧局部聚合物浓度增加,导致较少的非溶剂就会使其发生分相成核与生长并固化。丝液与凝固浴的温差加大亦促使PESU快速固化而产生皮层结构,丝液温度越高这种作用越强、形成的皮层越厚。支撑层则因皮层结构的形成显著制约了非溶剂的扩散进入,在已有的空间范围内进行较慢的分相而使其结构疏松。

2.5 凝固浴温度对中空纤维膜形貌结构的影响

以喷板温度30℃、气隙湿度54.5%、牵伸倍数3倍为纺丝条件,制备得到不同凝固浴温度下的中空纤维膜,其形貌结构如图9所示。由图9可见,随着凝固浴温度上升,膜丝支撑层皆为海绵孔结构且无外皮层,而膜丝的内皮层厚度则有减薄的趋势。

对图9中膜丝的截面形貌SEM图进行内皮层厚度测量分析,结果如图10所示。由图10可见,膜丝内皮层占比随凝固浴温度的上升而降低,由12%减小至6.04%。

上述结构的形成可以理解为:随着凝固浴温度的增加,膜丝由气隙阶段进入凝固浴时非溶剂向膜丝的扩散速度增加,且向膜内侧推进的深度也随之



各分图序号中的a,b,c,d分别表示凝固浴温度为40,50,60,70 °C;

1~3分别表示膜丝局部断面、外层、内皮层形貌结构

图9 不同凝固浴温度中空纤维膜丝截面形貌SEM图

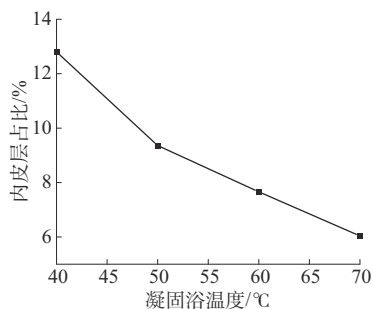


图10 不同凝固浴温度的膜丝内皮层占比

增加;与此同时,溶剂及致孔剂则会向凝固浴扩散。这种双扩散行为会由外向内形成非溶剂、溶剂及致孔剂的浓度变化梯度,外侧非溶剂含量多、PESU分相固化较快,内部支撑层分相固化相对稍慢。因这种变化会随凝固浴温度的提高而有更大的推进深度,从而使整个膜丝截面海绵孔占比增多、膜丝内皮层相对减薄。

2.6 膜丝组件的BSA截留性能

膜丝组件的BSA截留性能测试结果如图11~图13所示。由图11~图13可知,在不同牵伸倍数、喷板温度和凝固浴温度下制备膜丝的BSA截留率皆

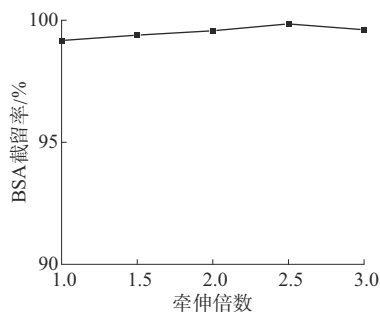


图11 不同牵伸倍数下膜丝组件对BSA的截留率

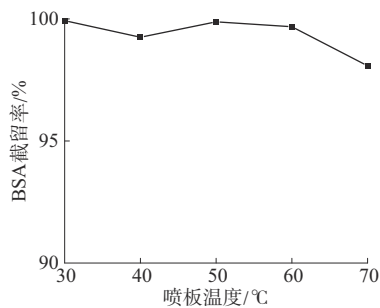


图12 不同喷板温度下膜丝组件对BSA的截留率

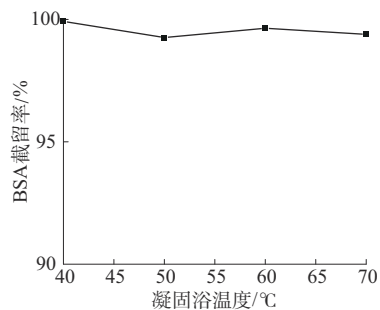


图13 不同凝固浴温度下膜丝组件对BSA的截留率

在98%以上,具有优良的BSA分子截留性能。这应归因于膜丝内皮层结构的存在,内皮层的较致密结构在透过水分子的同时,为拦截BSA分子提供了屏障。

3 结论

采用干喷湿纺方法可在PESU质量分数15%~18%、喷板温度30 °C、凝固浴温度70 °C、气隙湿度60%以及2.5~3倍牵伸条件下制得内皮层较薄、截面为海绵孔结构的PESU中空纤维膜。改变PESU含量、喷板温度、凝固浴温度、牵伸倍数以及气隙湿度等因素可以实现对膜丝微结构的调控。研究结果表明:气隙湿度对膜丝的内皮层厚度存在影响,气隙湿度由50%增加至60%时,膜丝内皮层占比由10.02%减小至4.07%;在PESU质量分数为15%~20%范围内,膜丝内皮层占比随PESU含量增加从4.04%增加至6.72%;牵伸倍数由1增至3时,膜丝内皮层占比由19%下降至8%,后又略增加至10%;喷板温度由30 °C提高至70 °C则使膜丝内皮层占比由11.5%增

加至19.36%、外皮层占比由0%增加至7.73%;凝固浴温度在40~70℃范围内的升高使膜丝内皮层占比由12%减小至6.04%;制得的膜丝截面支撑层均为海绵孔结构;不同凝固浴温度、喷板温度及牵伸倍数下制得膜丝的BSA截留率皆可达98%以上。

参考文献

- [1] 于茜,周建辉,赵小淋,等.血液净化膜材料的临床发展[J].中华肾病研究电子杂志,2021,10(2):103-108.
Yu Qian, Zhou Jianhui, Zhao Xiaolin, et al. Clinical development of blood purification membrane materials[J]. Chinese Journal of Kidney Disease Investigation (Electronic Edition), 2021, 10(2): 103-108.
- [2] 肖长发,何本桥,武春瑞,等.我国中空纤维膜技术与产业发展战略研究[J].中国工程科学,2021,23(2):153-160.
Xiao Changfa, He Benqiao, Wu Chunrui, et al. Development strategy of hollow fiber membrane technology and industry in China[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(2):153-160.
- [3] Barraclough K A, Agar J W. Green nephrology[J]. Nature Reviews Nephrology, 2020, 16(5):257-268.
- [4] Lu R Q, Zhang C, Piatkovsky M, et al. Improvement of virus removal using ultrafiltration membranes modified with grafted zwitterionic polymer hydrogels[J]. Water Research, 2017, 116: 86-94.
- [5] Cheng C, Sun S D, Zhao C S. Progress in heparin and heparin-like/mimicking polymer-functionalized biomedical membranes[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(44):7 649-7 672.
- [6] Said N, Lau W J, Ho Y C, et al. A review of commercial developments and recent laboratory research of dialyzers and membranes for hemodialysis application[J]. Membranes, 2021, 11(10). DOI: 10.3390/membranes11100767.
- [7] Namekawa K, Matsuda M, Fukuda M, et al. Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) elution from polysulfone dialysis membranes by varying solvent and wall shear stress[J]. Journal of Artificial Organs, 2012, 15(2):185-192.
- [8] Hayama M, Yamamoto K I, Kohori F, et al. How polysulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility? [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 234(1-2):41-49.
- [9] Ronco C, Bowry S K, Brendolan A, et al. Hemodialyzer: from macro-design to membrane nanostructure; the case of the FX-class of hemodialyzers[J]. Kidney International, 2002, 61: S126-S142.
- [10] 徐天成,夏列波,牟倡骏.聚砜类血液透析膜材料和结构研究进展[J].膜科学与技术,2018,38(1):129-135.
Xu Tianchen, Xia Liebo, Mu Changjun. Development of polysulfone hemodialysis membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2018, 38(1):129-135.
- [11] 杨敬葵,向力,张凯舟,等. PVDF 含量对中空纤维膜性能影响[J].工程塑料应用,2020,48(7):22-26.
Yang Jingkui, Xiang Li, Zhang Kaizhou, et al. Effect of PVDF content on thermal conductivity of hollow fiber membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7):22-26.
- [12] 陈俊波,符秀娟.聚砜中空纤维超滤膜制备及性能[J].工程塑料应用,2020,48(3):39-43.
Chen Junbo, Fu Xiujuan. Preparation and properties of polysulfone hollow fiber membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):39-43.
- [13] Yao M W, Ren J W, Akther N, et al. Improving membrane distillation performance: Morphology optimization of hollow fiber membranes with selected non-solvent in dope solution[J]. Chemosphere, 2019, 230:117-126.
- [14] 肖登荣,张敏敏,姚勇,等.聚砜中空纤维膜的制备及其结构与性能研究[J].工程塑料应用,2014,42(7):16-20.
Xiao Dengrong, Zhang Minmin, Yao Yong, et al. Preparation and research on structure and properties of polysulfone hollow fiber membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(7): 16-20.
- [15] 张露,蒋金虎,张浩然,等. PVP 对 PESU 中空纤维膜的结构调控[J].工程塑料应用,2022,50(7):28-34.
Zhang Lu, Jiang Jinhu, Zhang Haoran, et al. Structural regulation of polyethersulfone hollow fiber membrane by PVP[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):28-34.
- [16] Zhang L, Zhang H R, Jiang J H, et al. Rheological behavior of PES/PVP/DMAc solution and PVP structural regulation for hollow fiber membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(38). DOI:10.1002/app.52870.
- [17] 张浩然,张露,蒋金虎,等.非溶剂添加剂对聚醚砜中空纤维膜的结构调控[J].工程塑料应用,2022,50(5):8-14,55.
Zhang Haoran, Zhang Lu, Jiang Jinhu, et al. Structural regulation of polyethersulfone hollow fiber membrane by non-solvent additive [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):8-14, 55.
- [18] García-Fernández L, García-Payo M C, Khayet M. Mechanism of formation of hollow fiber membranes for membrane distillation: 2. Outer coagulation power effect on morphological characteristics [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 542(15):469-481.
- [19] Tasselli F, Jansen J, Sidari F, et al. Morphology and transport property control of modified poly (ether ether ketone) (PEEKWC) hollow fiber membranes prepared from PEEKWC/PVP blends: Influence of the relative humidity in the air gap[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 255(1-2):13-22.
- [20] Yang D, Rong P, Jiang C H, et al. Fabrication of polyarylate-based porous membranes from nonsolvent-induced phase separation process and related permeability and filterability characterizations [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(1):968-982.
- [21] Li Y, Cao B, Li P. Effects of dope compositions on morphologies and separation performances of PMDA-ODA polyimide hollow fiber membranes in aqueous and organic solvent systems[J]. Applied Surface Science, 2019, 473:1 038-1 048.