

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.005

PVP 对 PESU 中空纤维膜的结构调控

张露,蒋金虎,张浩然,沈春银,王艳莉,詹亮,戴干策

(华东理工大学,化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

摘要:以聚醚砜(PESU)为膜材料,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂,*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,用非溶剂致相分离法制备了中空纤维膜。采用哈克旋转流变仪测定了两种分子量的 PVP(PVP-K60, PVP-K90)在不同混配比下 PESU 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。结果表明,添加单一 PVP 体系膜中,添加 PVP-K60 的膜外表面平均孔径及开孔率较大;PVP-K90/PVP-K60 共混膜的外表面平均孔径与开孔率均不低于纯 PVP-K90 所得膜,其中共混比为 4/1 的膜外表面平均孔径则高于纯 PVP-K60 所得膜;共混比为 2/3 的中空纤维膜为全海绵状结构且含水量较高;添加单一 PVP-K60 的膜纯水通量达 $171.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,所有膜的牛血清蛋白(BSA)截留率均超过 98%。不同分子量的 PVP 共混能实现对膜丝结构的调控及对性能的改善,且对结构与性能产生协同作用的混配比不同。

关键词:聚醚砜中空纤维膜;聚乙烯吡咯烷酮;共混;结构调控;分离性能

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0028-07

Structural Regulation of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane by PVP

Zhang Lu, Jiang Jinhu, Zhang Haoran, Shen Chunyin, Wang Yanli, Zhan Liang, Dai Gance

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

Abstract : The hollow fiber membrane was prepared by non-solvent phase separation with Polyethersulfone (PESU) as the membrane material, Polyvinylpyrrolidone (PVP) as an additive, and *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) as the solvent. The viscosity vs. shear rate sweep curve of PESU spinning solutions with various mixing ratios of PVP containing two molecular weights (PVP-K60, PVP-K90) were measured by Haake rotary rheometer. The structure of the membrane was characterized by Scanning electron microscopy (SEM) and the hydrophilic and separation properties of the obtained membrane was studied by water content and flux test. The results show that the average pore size and porosity of the outer surface of the PVP-K60 membrane in a single PVP system membrane are larger; the average pore size and surface porosity of the PVP-K90/PVP-K60 blend membrane are not lower than those of the pure PVP-K90 membrane, and the average pore diameter of the outer surface of the membrane with a blend ratio of 4/1 is higher than that of the pure PVP-K60 membrane; the hollow fiber membrane with a blend ratio of 2/3 present a full sponge-like structure and has a high water content; the pure water flux of a single PVP-K60 membrane reaches $171.6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, and the bovine serum albumin (BSA) rejection reaches more than 98% for all membranes. The blending of PVP with different molecular weights can tailor the structure of hollow fiber membrane and improve their properties, and synergy effect produced by different blending ratios of PVP-K90/PVP-K60 for structure and performance is different.

Keywords : polyethersulfone hollow fiber membrane; polyvinylpyrrolidone; blending; structural regulation; separation performance

血液透析是国内外终末期肾病(ESRD)患者的主要治疗方案,据 Fresenius 2020 年报道,全球有 370 万患者依赖透析治疗。我国的透析治疗需求中

外资产品使用占比大,国产替代进口是自主技术发展的必然和趋势。聚醚砜(PESU)因化学稳定好、热稳定性高、易于成膜等优点而在透析膜材料中颇

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: 2022-04-18

引用格式: 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.

具优势^[1-4]。但PESU本身的疏水特性使血液透析膜在使用过程中易引发膜表面蛋白质吸附沉积、堵孔而导致通量下降并可能诱发血栓等危害^[5-6],因而必须进行亲水与生物相容改性。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种水溶性聚合物,具有优良的生理相容性,近年来已成为血透膜改性的优选添加剂^[5,7-8]。有关PVP分子量及其添加量对膜结构和性能的影响广受关注^[9-10]。Shao等^[11]研究了PVP分子量对PESU膜水通量的影响,发现膜亲水性随PVP分子量的增大而增大,低分子量PVP能改善膜的水通量。Matsuyama^[12]研究表明,随PVP分子量的增大可引起膜结构由大孔向海绵孔转变。赵东^[13]探究了不同分子量PVP(PVP-K30分子量为 $4.4 \times 10^4 \sim 5.4 \times 10^4$; PVP-K60分子量为 $2.7 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$; PVP-K90分子量为 $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$)对PESU纺丝溶液流变特性的影响发现,同等浓度的PESU/PVP-K60纺丝溶液的温敏性最大,纺丝过程中易断丝;低分子量PVP成膜后易浸出,亲水性改善效果较差,膜中存在指状大孔结构。田立等^[14]探究大分子PVP-K90对聚偏氟乙烯(PVDF)膜结构和性能的影响,发现大部分PVP-K90能滞留在膜内,显著改善了膜的亲水性,但高含量的PVP-K90使膜结构较为致密、水通量偏低。笔者拟选PVP-K60和PVP-K90混配,保持PVP总量不变,利用PVP分子量的不同进行共混改性,通过调节二者比例以实现中空纤维膜的结构调控,并考察其对分离性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

聚醚砜(PESU):E6020P,巴斯夫(中国)有限公司;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP):PVP-K60,分子量为 $2.7 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$,巴斯夫(中国)有限公司;

PVP:PVP-K90,分子量为 $1.0 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$,广东粤美化工有限公司;

二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,上海钰化实业有限公司;

甘油:分析纯,上海耐澄生物科技有限公司;

乙醇:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

哈克旋转流变仪:MARS 60型,德国哈克公司;

中空纤维膜纺丝机组:上海耀生实业有限公司;

真空干燥箱:DZF型,绍兴市苏珀仪器有限公司;

鼓风干燥箱:DHG-101型,绍兴市苏珀仪器有限公司;

电子显微镜:G1200型,深圳市高索数码有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Nova NanoSEM 450型,美国FEI公司;

电热恒温水浴锅:HWS-12型,上海一恒科技有限公司。

1.3 纺丝溶液和中空纤维膜的制备

将一定量(见表1)PVP-K60粉末溶解于DMAc溶剂中,得到澄清溶液后再加入PVP-K90粉末,600 r/min搅拌3 h;最后加入聚合物PESU持续搅拌直至形成均一、稳定的淡黄色纺丝溶液,静置脱泡后备用。所有固体原料使用前均需放置于真空干燥箱中于60℃干燥24 h以除去物料中水分。

将质量分数为60%的DMAc水溶液作为芯液和上述完成脱泡的纺丝溶液,分别经离心泵和计量泵同时从喷丝头挤出,通过一定高度的空气浴进入外凝固浴中形成初生丝,再依次通过水洗槽、漂洗槽,最终经辅助轮在滚筒上铺展收丝。在纺丝过程中利用电子显微镜观测中空纤维膜内外径及壁厚尺寸,调节丝液和芯液流量等工艺参数以控制其形态无明显偏心变形,湿态内径维持在 $(190 \pm 10) \mu\text{m}$,壁厚维持在 $(50 \pm 5) \mu\text{m}$,稳定后收丝300 m留样。所得样品置于自来水中浸泡24 h除去残留的溶剂和可浸出添加剂。将样品截取为30 cm长的中空纤维膜束于60℃纯水熟化2 h,然后在质量分数为30%的甘油水溶液中浸泡6 h,再经55℃鼓风烘箱内干燥得到膜丝样品。

表1 纺丝溶液中PVP-K90/PVP-K60混配比 %

编号	PVP-K90	PVP-K60
M-1	0	5
M-2	1	4
M-3	2	3
M-4	3	2
M-5	4	1
M-6	5	0

1.4 性能测试与表征

纺丝溶液流动曲线的测定:使用哈克旋转流变仪,采用转子型号C35 2°/Ti,椎板与平板夹角为2°,间隙设置为0.1 mm。流变仪配备MARS温控部件(控温精度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$)。在25℃进行稳态剪切速率扫描,剪切速率范围为 $0.01 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 。

纺丝溶液的浊点测定: 纺丝溶液的浊点通过滴定法观察体系浊度变化得到。按照纺丝溶液制备方法配制聚合物溶液, 将其置于恒温水浴中持续搅拌, 使用移液枪向聚合物溶液中多次点滴加入 H_2O , 直至滴加产生的白色局部分相物质不能完全溶解于溶液中即为溶液浑浊。

中空纤维膜形貌结构表征: 采用 SEM 观测得到多孔膜的表面信息, 进一步对图像分析获取中空纤维膜外表面孔径尺寸及其分布相关参数, 即在 3.0 HV 加速电压下拍摄一定放大倍率的膜丝外表面 SEM 形貌图片, 通过 Matlab 程序对 SEM 图所呈现的多孔微结构进行统计分析。外表面形貌可直接观测, 断面形貌则需要在液氮中掰断。各样品用导电胶带固定于载物台并使用离子溅射仪进行 Pt 喷镀后用 SEM 进行表征。

亲水性与孔隙率: 含水量是间接表征亲水性和孔隙率的重要指标^[15], 采用干湿称重法表征。首先将待测中空纤维膜剪成 20 mm 等长, 将其置于无水乙醇中浸泡 24 h, 每隔 6 h 换一次以保证完全除去甘油; 然后将其置于真空干燥箱 60℃ 干燥 24 h, 并称量得到干膜质量, 记为 w_1 ; 最后, 将样品膜在去离子水中浸泡 24 h 后, 滤纸擦拭掉表面水分, 称重得到中空纤维膜湿重, 记为 w_2 。含水量 a 和孔隙率 ε 分别通过式 (1) 和式 (2) 计算^[16]:

$$a = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\frac{w_2 - w_1}{\rho_w}}{\frac{w_2 - w_1}{\rho_w} + \frac{w_1}{\rho_1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: a ——含水量, %;

ε ——膜孔隙率, %;

ρ_w ——水的密度, 1.0 g/cm³;

ρ_1 ——为聚合物密度, 1.371 g/cm³。

平均孔径 r_m 根据黏度、孔隙率、水通量按照 Guerout-Elford-Ferry 公式计算^[17]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.79\varepsilon \times 8\eta/Q)}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (3)$$

式中: ε ——孔隙率, %;

η ——36℃纯水的黏度, Pa·s;

l ——中空纤维膜壁厚, m;

Q ——纯水通过量, m³/s;

A ——有效面积, m²;

ΔP ——操作压力 (Pa)。

纯水通量: 选 10 根一定长度的无变形、无折痕

膜丝, 装入 PU 管, 两端用环氧树脂 AB 胶密封, 待完全固化后, 使用刀片将两端切平整, 得到膜组件。采用内压法在 36℃, 0.028 MPa 下预压 1 h, 待系统压力稳定后, 记录 0.5 h 内渗透出的纯水质量, 重复三次, 膜组件测试装置如图 1 所示。

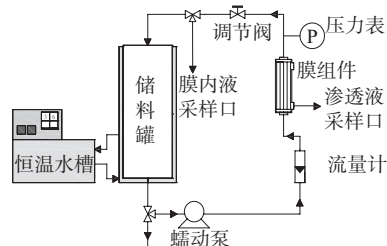


图1 血液滤过试验的超滤实验装置示意图

纯水通量定义为单位时间内渗透通过单位有效膜面积的纯水体积, 计算公式为:

$$J_w = \frac{V}{n \times \pi d l \times 0.5} \quad (4)$$

式中: J_w ——纯水通量, L/(m²·h);

V ——0.5 h 内的纯水渗透体积, L;

n ——膜组件中空纤维膜数目;

d ——中空纤维膜内径, m;

l ——组件有效长度, m。

截留率: 血液透析过程中需要保留的蛋白质分子量正常范围为 64~66 KDa。牛血清蛋白 (BSA) 分子量为 66 KDa, 可以作为有益蛋白截留量的替代物。截留率是指原料液经过中空纤维膜的分离作用后, 保留的溶质浓度与原料中溶质浓度的比值, 计算公式如下:

$$R = (1 - \frac{c_t}{c_f}) \times 100\% \quad (5)$$

式中: R ——截留率, %;

c_t ——渗透液中的 BSA 浓度;

c_f ——进料液中 BSA 浓度。

截留率测试方法同纯水通量, 即使用 1 g/L BSA 水溶液, 收集 0.5 h 内经膜分离渗透出的溶液, 使用紫外分光光度计测其吸光度, 按预先测定的 BSA 浓度标准曲线换算成浓度。

2 结果与讨论

2.1 纺丝溶液的浊点

加入 H_2O 后聚合物溶液体系热力学稳定性下降, 体系向吉布斯自由能最小的方向发展而发生相分离呈现混浊现象。表 2 是 PVP-K90/PVP-K60 不同配比纺丝溶液达到浊点时需要的 H_2O 含量。由表 2 可知, PVP-K90/PVP-K60 不同配比纺丝溶液达到浊点时的 H_2O 质量分数在 7% 附近, PVP-K90/

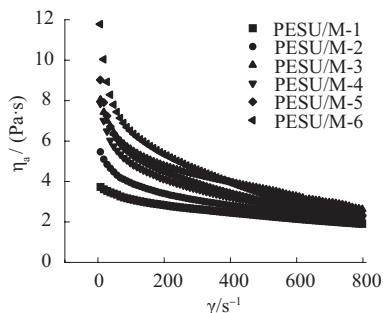
PVP-K60 共混比对纺丝溶液浊点的影响不明显。

表 2 PVP-K90/PVP-K60 不同共混体系浊点的纯水质量分数 (25℃)

膜	H ₂ O/%
PESU/M-1	7.11
PESU/M-2	7.36
PESU/M-3	7.24
PESU/M-4	7.06
PESU/M-5	7.19
PESU/M-6	7.11

2.2 剪切速率流动曲线

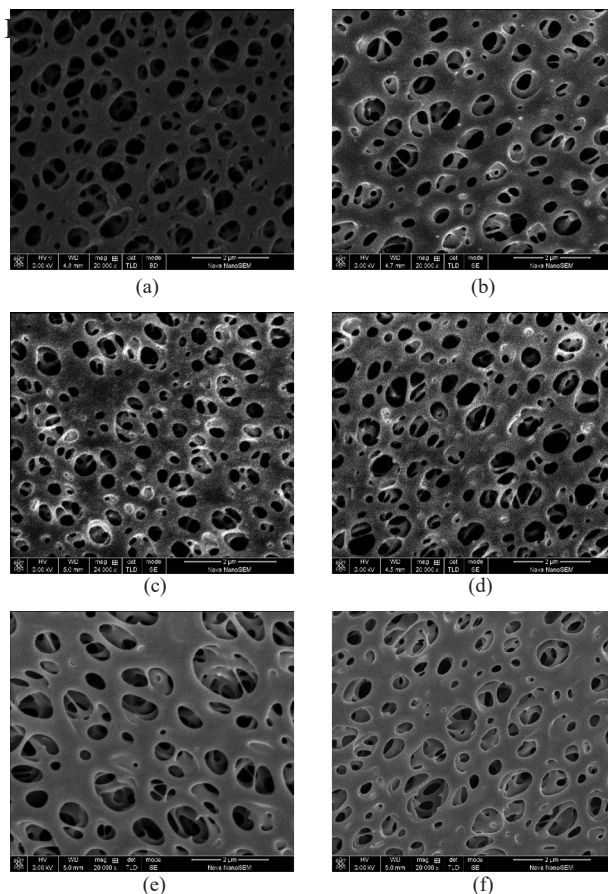
图 2 是 25 ℃ 下纺丝溶液表观黏度 (η_a) 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 变化的关系曲线。

图 2 PVP-K90/PVP-K60 不同配比的纺丝溶液 η_a 和 γ 的关系

由图 2 知, PVP-K90/PVP-K60 不同配比纺丝溶液的 η_a 随着剪切速率的增大而减小, 在剪切速率 $\gamma < 100 \text{ s}^{-1}$ 范围内, η_a 随剪切速率的增大呈下降趋势, 而后继续增大剪切速率下降趋势逐渐减缓, 最终稳定在某一值附近, 呈现出明显的剪切稀化特征, 表明纺丝溶液属于假塑性流体。随着体系 PVP-K90 含量的增多, 低 γ 范围内曲线向上移动, 即纺丝溶液表观黏度随分子量的升高而增大。这是因为增加高分子量 PVP 的浓度提高了体系中添加剂的平均分子量。值得注意的是, PVP-K90/PVP-K60 共混比为 2/3 的 PESU 纺丝溶液即 PESU/M-3 体系的黏度高于 PESU/M-4 及 PESU/M-5, 在高剪切速率区甚至高出 PESU/M-6 体系。这可能是因为在该比例条件下, 体系长链分子中存在的短链分子虽然增强了链段间相互运动的几率, 但分子间范德华作用力增大可能更显著, 加剧了分子的缠结几率, 使单位分子间的缠结点浓度增大而造成黏度的增大。

2.3 外表面孔结构

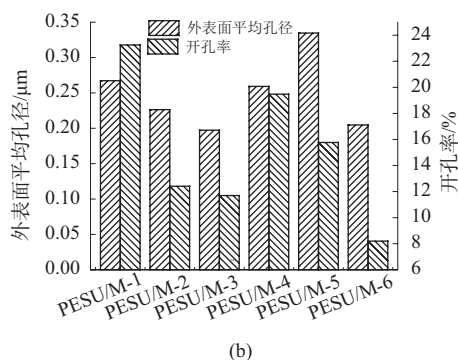
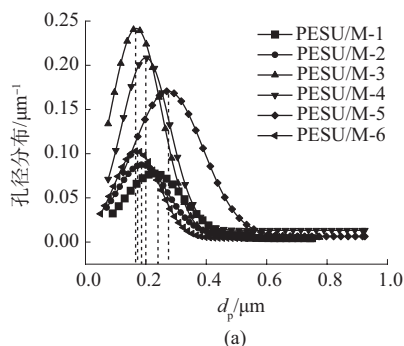
图3为中空纤维膜外表面SEM图。由图3可见,中空纤维膜的多孔外表面孔径随PVP-K90/PVP-K60配比不同而发生变化。其中,图3a与图3f即PESU/M-1与PESU/M-6相比,前者的外表面孔径较大;通过PVP-K90/PVP-K60共混膜(即图3b~图3e)的比较发现,膜PESU/M-4(图3d)、膜



a—PESU/M-1 ; b—PESU/M-2 ; c—PESU/M-3 ; d—PESU/M-4 ;
e—PESU/M-5 ; f—PESU/M-6

图 3 PVP-K90/PVP-K60 配比不同纺丝溶液的膜外表面 SEM 图

图 4 是中空纤维膜 PESU/M-1, PESU/M-2, PESU/M-3, PESU/M-4, PESU/M-5 以及 PESU/M-6 的外表面孔径分布图及外表面平均孔径和开孔率结果。由图 4a 可知, PVP 不同分子量的混配能有效调节外表面孔结构, PESU/M-1 的外表面孔径分布偏右(孔径较大),随着体系中 PVP-K90 的增多,共混膜孔径分布先向左(孔径较小)后向右移动。PESU/M-1 体系膜的外表面平均孔径和开孔率优于 PESU/M-6;共混膜的外表面平均孔径和表面开孔率不低于 PESU/M-6 膜,其中如图 4b 所示,共混比 PVP-K90/K60 为 4 : 1 的 PESU/M-5 膜外表面平均孔径超过了 PESU/M-1 膜。Dehghan 等^[18]将 PVP-K90 与 PVP-K17 混配时所得膜的表面孔径大于单一 PVP-K90 所得膜表面孔径,并将其归结为 PVP-K17 与 PVP-K90 之间的协同效应。研究结果显示亦存在这种协同作用。

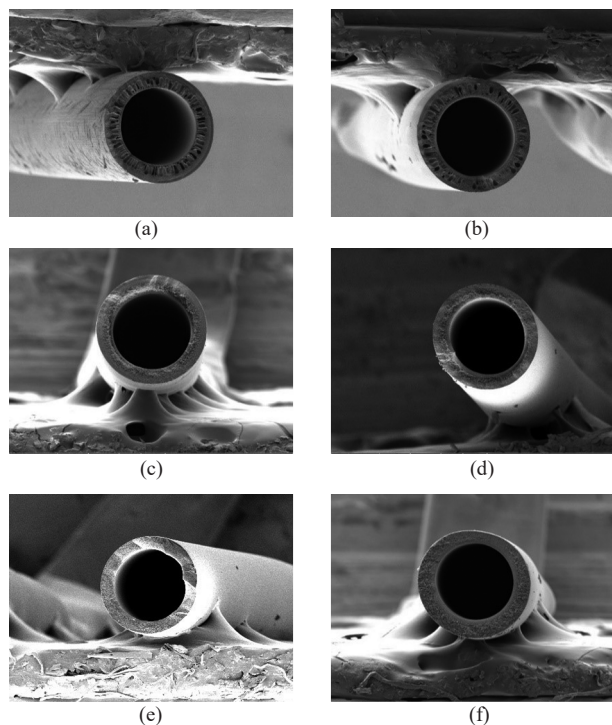


a—孔径分布图; b—外表面平均孔径和开孔率结果

图4 PVP-K90/PVP-K60不同共混体系的膜外表面孔结构

2.4 断面孔结构

图5为PVP-K90/K60不同共混体系中空纤维膜的断面形貌SEM图。图5结果显示,随着PVP-



a—PESU/M-1; b—PESU/M-2; c—PESU/M-3
d—PESU/M-4; e—PESU/M-5; f—PESU/M-6

图5 PVP-K90/PVP-K60不同共混比的膜断面SEM图

K90含量的增多,膜内部依次呈现出指状孔、水滴状孔、疏松海绵孔和较致密的海绵状孔结构。与PESU/M-1相比,PESU/M-2膜的大孔长度减小、数量减少,两者的大孔占比分别为12.12%,10.80%,PESU/M-3膜的断面指状结构完全消失,形成了全海绵状孔结构。

众所周知,典型的快速分相易于形成指状孔结构,延迟分相形则多成海绵状结构。PESU/M-1, PESU/M-2, PESU/M-3, PESU/M-4, PESU/M-5, PESU/M-6纺丝溶液的黏度(如图2所示)随着高分子量PVP含量的增多而增大,这就意味着分相动力学会产生差异,即随PVP-K90含量的增大,非溶剂致相分离过程中溶剂与非溶剂交换速率变得缓慢使分相延迟,因而有利于膜丝形成海绵状结构。

2.5 含水量和平均孔径

中空纤维膜含水量和平均孔径测试结果如图6所示。整体上看,随着PVP-K90含量的增多,含水量呈现出增大的趋势,其中PESU/M-3膜增大的尤为突出。表明共混体系中PVP-K90含量的越大,膜的亲水性越强,亦说明PESU膜中滞留的PVP含量较多。PESU/M-3膜的含水量最大可能是疏松海绵孔和较高的亲水性共同作用的结果。图6中利用Guerout-Elford-Ferry公式计算得到的平均孔径结果表明,随体系中PVP-K90浓度的增大,膜丝的平均孔径逐渐减小。这是因为PESU/M-1, PESU/M-2体系膜的内部存在大孔,导致平均孔径下降趋势较大; PESU/M-3~PESU/M-6中空纤维膜内部均为海绵孔,并由疏松向致密化发展,平均孔径呈现下降趋势但幅度减缓。

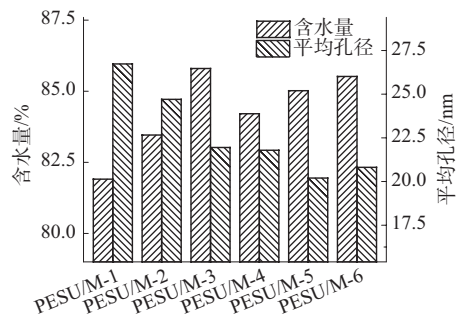


图6 PVP-K90/K60不同共混比膜的含水量和平均孔径

2.6 分离性能

PESU膜的水通量与膜平均孔径、膜孔隙率、亲水性和皮层厚度紧密相关^[11]。膜平均孔径主要受主体结构的影响而不是外表面结构,会随着制膜溶液中聚合物分子量和浓度的增加而减小。作为非对

称膜,内皮层和外部支撑层结构都会影响膜的渗透性和选择性。图7的中空纤维膜分离性能结果表明,随体系中PVP-K90的增多,纯水通量逐渐减小;其中PESU/M-1, PESU/M-2, PESU/M-3膜纯水通量分别为 $171.62 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$, $154.44 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$ 和 $136.96 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$,依次下降约10%,11%, PESU/M-4, PESU/M-5, PESU/M-6膜的下降趋势明显减缓。PVP-K90/K60共混比对PESU膜的BSA截留率影响不大,BSA截留率均达到98%以上。这是因为多孔的膜表面、较大的平均孔径以及膜内指状孔等结构因素能减小溶液渗透阻力,有助于提高膜纯水渗透性,而BSA截留率主要与内表面开孔及其物化性质等相关,故受影响较小。

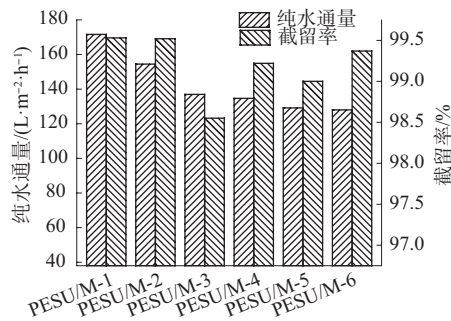


图7 PVP-K90/K60不同共混比膜的纯水通量和BSA截留率

表3为部分实验合成的血液透析膜性能。由表3文献报道数据和笔者中空纤维膜的分离性能结果参比分析可见,PVP-K90/K60共混膜不仅有较高的纯水通量而且具备良好的BSA截留率。结果表明采用不同分子量的PVP混配可以实现对中空纤维

表3 部分实验室合成的血液透析膜性能

膜体系	纯水通量 J_w ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	纯水渗透率/ ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$)	BSA 截留率 / 参考 %	文献
PVDF/PEG	98.2 (0.102 MPa)	962.7	92.1	[19]
PESU/ PVP-K90	65 (0.01 MPa)	6500	98.1	[20]
PESU/ SPESU	182.6 (0.1 MPa)	1826	99.9	[21]
PLA/GO	340 (0.1 MPa)	3400	~	[22]
PESU/ PCA- gMWCNTs	95.36 (0.074 MPa)	1288.6	95.2	[23]
PESU/TiO ₂	137 (0.2 MPa)	685	94	[24]
PESU/ PVP-K60	171.62 (0.028 MPa)	6129.3	99.5	
PESU/ PVP-K90	127.98 (0.028 MPa)	4570.7	99.3	
PESU/ PVP-K90/ K60	$127.98 < J_w < 171.62$ (0.028 MPa)	$4570.7 \sim 6129.3$	>98.6	

膜的结构调控并可改善其分离性能。

3 结论

通过稳态剪切速率扫描、浊点实验分析了纺丝溶液的流动及分相特性,并根据形貌、孔结构分析了不同分子量的PVP混配所制得的PESU中空纤维膜的微结构,测定了膜的纯水通量与BSA截留性能,结果表明,改变PVP共混比能够实现PESU中空纤维膜的结构调控,并可得到如下结论:

(1) 不同PVP共混比的PESU纺丝溶液的浊点质量分数略高于7%;相同剪切速率下,PESU/M-3纺丝液黏度较高,其他体系的黏度随PVP-K90含量的增加而增大,均为具有剪切稀化特性的假塑性流体。

(2) PESU/M-6体系的膜外表面平均孔径和开孔率大于PESU/M-1体系膜;其它PVP-K90/K60共混膜的外表面平均孔径与开孔率不低于PESU/M-1膜,其中共混比为4:1时(PESU/M-5体系膜)的外表面平均孔径高于PESU/M-6膜的外表面平均孔径。随着PVP-K90含量的增多,断面由指状孔向海绵状结构过渡、平均孔径逐渐减小、含水量呈现出增大的趋势。其中,PVP-K90/K60共混比为2:3时(PESU/M-3)已完全呈现出海绵状结构且含水量较高。对外表面及断面结构产生协同作用的PVP混配比不同。

(3) 随PVP-K90含量的增大,膜的纯水通量逐渐减小,但均超过 $120 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$;PVP混配对BSA截留率的影响很小,但均达到98%以上。

参考文献

- [1] Hoseinpour V, Ghace A, Vatanpour V, et al. Surface modification of PESU membrane via aminolysis and immobilization of carboxymethylcellulose and sulphated carboxymethylcellulose for hemodialysis[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 188:37-47.
- [2] Alenazi N A, Alamry K A, Hussein M A, et al. Enhanced antifouling and anticoagulant properties of grafted biomolecule polyethersulfone membranes[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30 (6):1 493-1 505.
- [3] 武晓,李剑,邵会菊,等. 聚醚砜/纳米零价铁复合膜制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49 (7):113-117.
- [4] Wu Xiao, Li Jian, Shao Huiju, et al. Preparation and properties of PESUU/NZVI composite membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49 (7):113-117.
- [5] 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.

- [5] Fu W, Carbrelo C, Wu X, et al. Visualizing and quantifying the nanoscale hydrophobicity and chemical distribution of surface modified polyethersulfone (PESU) membranes[J]. *Nanoscale*, 2017, 9 (40):15 550–15 557.
- [6] Salimi E, Ghace A, Ismail A F, et al. Anti-thrombogenicity and permeability of polyethersulfone hollow fiber membrane with sulfonated alginate toward blood purification[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 116:364–377.
- [7] Santos A M, Habert A C, Ferraz H C. Polyetherimide/polyvinylpyrrolidone hollow-fiber membranes for use in hemodialysis[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36 (4):1 645–1 652.
- [8] Wang H, Yu T, Zhao C, et al. Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by adding polyvinylpyrrolidone[J]. *Fibers and Polymers*, 2009, 10 (1):1–5.
- [9] Bensaadi S, Arous O, Kerdjoudj H, et al. Evaluating molecular weight of PVP on characteristics of CTA membrane dialysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4 (2):1 545–1 554.
- [10] 宋国城,李乾坤,黄和利,等. PSU/PVP复合多孔纳米纤维膜的制备及染料吸附性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49 (12):32–37.
Song Guocheng, Li Qiankun, Huang Heli, et al. Preparation and dye adsorption performance of PSU/PVP composite porous nanofiber membranes[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49 (12):32–37.
- [11] Shao W, Wu S, Hong Z, et al. Preparation and characterization of asymmetric polyethersulfone nanofiltration membranes:The effects of polyvinylpyrrolidone molecular weights and concentrations[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133 (31). DOI:10.1002/app.43769.
- [12] Matsuyama H, Maki T, Teramoto M, et al. Effect of PVP additive on porous polysulfone membrane formation by immersion precipitation method[J]. *Separation Science and Technology*, 2003, 38 (14):3 449–3 458.
- [13] 赵东. 聚醚砜纺丝溶液流变特性研究及其中空纤维膜丝结构研究[D]. 上海:华东理工大学, 2021.
Zhao Dong. Study on rheological properties of polyethersulfone spinning solution and structure of hollow fiber membrane[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2021.
- [14] 田立,张云,汪朝晖,等. 铸膜液中高分子量 PVP 含量对 PVDF 膜的影响[J]. *化工新型材料*, 2014, 42 (12):185–188.
Tian Li, Zhang Yun, Wang Zhaohui, et al. Influence of macromolecular PVP composition in casting solution on the formation of PVDF membranes[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42 (12):185–188.
- [15] Amirilargani M, Saljoughi E, Mohammadi T. Effects of tween 80 concentration as a surfactant additive on morphology and permeability of flat sheet polyethersulfone (PESU) membranes[J]. *Desalination*, 2009, 249 (2):837–842.
- [16] Arthanareeswaran G, Latha C S, Mohan D, et al. Studies on cellulose acetate/low cyclic dimmer polysulfone blend ultrafiltration membranes and their applications[J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41 (13):2 895–2 912.
- [17] Rosid S M, Hasbullah H, Raharjo Y, et al. Effect of air gap distance of PSF/IONPs/ALG hollow fiber membrane on morphology and antifouling properties[J]. *Materials Today:Proceedings*, 2021, 46:1 929–1 933.
- [18] Dehghan R, Barzin J. High cut-off membrane:evaluation of pore collapse and the synergistic effect of low and high molecular weight polyvinylpyrrolidone[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28 (3). DOI:10.1007/s10965-021-02429-w.
- [19] Zhang Q, Lu X, Zhao L, et al. Research on polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow-fiber hemodialyzer[J]. *Biomedical Engineering*, 2016, 61 (3):309–316.
- [20] Lang W Z, Chu L F, Guo Y J. Evolution of the precipitation kinetics, morphology, and permeation performance of phenolphthalein poly(ether sulfone) hollow-fiber membranes with polyvinylpyrrolidones of different molecular weights as additives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121 (4):1 961–1 971.
- [21] Wang H, Yang L, Zhao X, et al. Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by blending sulfonated polyethersulfone[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2009, 17 (2):324–329.
- [22] 刘燕妮,朱松磊,张荣丽. 聚乳酸/氧化石墨烯复合膜的制备及生物相容性研究[J]. *塑料科技*, 2021, 49 (6):42–46.
Liu Yanni, Zhu Songlei, Zhang Rongli. Study on the preparation and biocompatibility of polylactic acid/graphene oxide composite membrane[J]. *Plastic Technology*, 2021, 49 (6):42–46.
- [23] Abidin M N Z, Goh P S, Ismail A F, et al. Antifouling polyethersulfone hemodialysis membranes incorporated with poly (citric acid)polymerized multi-walled carbon nanotubes[J]. *Materials Science and Engineering*, 2016, 68:540–550.
- [24] Venkatesh K, Arthanareeswaran G, Kumar P S, et al. Fabrication of zwitterion TiO₂ nanomaterial-based nanocomposite membranes for improved antifouling and antibacterial properties and hemocompatibility and reduced cytotoxicity[J]. *ACS Omega*, 2021, 6 (31):20 279–20 291.