

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.016

凝固浴温度对复合相转化 PVC/PVB 膜结构与性能影响

秦青青, 秦舒浩, 杨园园, 杨敬葵, 雷婷, 武晓

(贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550025)

摘要: 以水溶性脂 γ -丁内酯 (GBL) 和 N,N -二甲基乙酰胺 (DMAc) 为混合稀释剂, 利用复合相转化法制备了聚氯乙烯 (PVC)/ 聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 共混超滤膜, 考察了凝固浴温度对 PVC/PVB 共混超滤膜微观结构、孔隙率、力学性能、纯水通量、截留率和抗污染性能的影响。结果表明, 复合相转化法可以有效抑制指状孔的生长, PVC/PVB 膜断面孔由致密皮层、指状孔与海绵孔构成; 成膜过程中, 相分离发生了非溶剂致相分离 (NIPS) 和热致相分离 (TIPS) 两个过程, 凝固浴温度升高, NIPS 过程对膜的影响大于 TIPS 过程的影响, 加快了非溶剂水在 PVC/PVB 聚合物溶液中的溶解速度, 同时提高了溶剂与非溶剂水之间的传质速度, 表皮层的成型加快, 膜皮层逐渐变厚, 使高浓度聚合物在溶剂中的溶解速度越慢, 膜断面的指状孔由大变小, 海绵孔结构增多, 提高了共混膜的力学性能; 共混膜的抗污染性能受凝固浴温度变化较小, 凝固浴温度为 35℃ 时, 膜的抗污染指数最优。

关键词: 聚氯乙烯; 聚乙烯醇缩丁醛; 超滤膜; 复合相转化法; 凝固浴温度

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0089-06

Effect of Coagulation Bath Temperature on Structure and Properties of PVC/PVB Film Prepared by Compound Phase Transformation Method

Qin Qingqing, Qin Shuhao, Yang Yuanyuan, Yang Jingkui, Lei Ting, Wu Xiao

(Guizhou Material Industry Technology Research Institute, Guiyang 550025, China)

Abstract : Polyvinyl chloride (PVC)/ polyvinyl butyral (PVB) blend ultrafiltration membrane was prepared by using the mixed diluents of γ -butyrolactone (GBL) and N,N -dimethyl acetamide (DMAc) through compound phase transformation method. The effects of coagulation bath temperature on the microstructure, porosity, mechanical properties, pure water flux, entrapment rate and resistance to the influence of the pollution were investigated. The results showed that the growth of fingerlike pores was effectively inhibited by the compound phase transformation method. The broken face of PVC / PVB film was composed of dense cortex, fingerlike pores and sponge pores. During film forming process, the phase separation occurred at non-solvent induced phase separation (NIPS) and thermally induced phase separation (TIPS) two process. As the coagulation bath temperature increases, the influence of NIPS process on the membrane is greater than that of TIPS process, which accelerates the dissolution rate of non-solvent water in PVC / PVB polymer solution and improves the mass transfer rate between solvent and non-solvent water. The formation of the epidermis is accelerated, and the membrane layer is gradually thickened, which makes the dissolution rate of the high concentration polymer in the solvent slower. The fingerlike pores in the membrane cross section become smaller and the sponge pore structure increases, which improves the mechanical properties of the blend film. The anti-fouling performance of the blend film is not affected by the coagulation bath temperature, and the anti-fouling index of the film is the best when the coagulating bath temperature is 35℃ .

Keywords : polyvinyl chloride ; polyvinyl butyral ; ultrafiltration membrane ; compound phase transformation method ; coagulation bath temperature

基金项目: 贵州省科技项目 (黔科合支撑 [2020]4Y021), 黔科合成果 [2020]3Y007, 黔科合基础 [2018]1089, 黔科合平台人才 [2020]6022)

通信作者: 秦舒浩, 研究员, 主要研究方向为聚合物结构与性能

收稿日期: 2021-03-23

引用格式: 秦青青, 秦舒浩, 杨园园, 等. 凝固浴温度对复合相转化 PVC/PVB 膜结构与性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6) : 89-94.

Qin Qingqing, Qin Shuhao, Yang Yuanyuan, et al. Effect of coagulation bath temperature on structure and properties of PVC/PVB film prepared by compound phase transformation method[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6) : 89-94.

我国水资源不足、分布不均的严峻形势引起了国家对于水资源保护和高效利用的高度重视^[1]。膜分离技术是解决水资源问题的有效途径,其中膜材料的研发是其主要课题之一^[2-4]。聚氯乙烯(PVC)价廉易得、性能优良,是一种非常有前景并值得推广的膜材料^[5-10],目前PVC微滤膜已经商品化,超滤膜的研究也时有报道,但PVC材料容易自发收缩,亲水性和成膜性较差。聚乙烯缩丁醛(PVB)具有良好的成膜性和抗冲击性能^[11],且PVB分子存在部分亲水的羟基基团,利用PVB与PVC共混,可制得性能较佳的PVC/PVB共混超滤膜^[11-15]。

目前所报道的PVC/PVB膜的制备主要采用非溶剂致相分离(NIPS)法^[11-14],所得膜为指状孔结构,力学强度不够。制备成多通道膜虽然可以改善膜的强度,但以通量损失为代价。热致相分离(TIPS)法^[15-16]所制的膜结构为均一海绵状,能有效改善膜强度,但其制备温度需要在聚合物熔点之上,PVC和PVB的熔点在其分解温度之上,难以通过经典的TIPS法制备PVC/PVB多孔膜。复合相转化法^[17-18]是将TIPS法和NIPS法两种制膜工艺进行复合,不仅能发挥单一工艺的优点,而且能使两种工艺的效果发挥到最大,既解决了TIPS法中对温度要求过高的问题,也解决了NIPS法中所得膜的力学强度不够的问题。

制备高分子膜的过程中,凝固浴温度决定着膜的结构和性能^[19-26]。聚合物和稀释剂溶液的相分离动力学受冷却温度及冷却速率的影响,凝固浴温度则直接影响膜的冷却速率,从而影响膜孔的大小和结构,进而影响膜的性能。在复合相转化法制备高分子膜的过程中,凝固浴温度对膜的结构影响较大。Xiao Tonghu等^[18]选用己内酰胺为稀释剂,采用复合TIPS法制备了聚偏氟乙烯膜,研究发现凝固浴温度对膜的大孔结构影响非常明显,温度越高指状孔越明显。当前采用复合相转化法制备共混膜的文献较少,而凝固浴温度对共混膜结构及性能的影响规律不尽相同。笔者采用复合相转化法制备PVC/PVB膜,在原有PVC/PVB与水溶性稀释剂 γ -丁内酯(GBL)的体系中添加一定量的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),构造出一个混合稀释剂体系,考察凝固浴温度对共混膜结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC:中国石油化工股份有限公司齐鲁分公

司;

PVB:广东粤美化工有限公司;

DMAc:德国巴斯夫公司;

GBL:国药集团化学试剂有限公司;

牛血清蛋白(BSA):国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

电动搅拌器:JJ-1型,上海双捷实验设备有限公司;

数显恒温油浴锅:HH-4S型,江苏科研仪器有限公司;

台式刮膜机:HGM3125H型,苏州什肯自动化科技有限公司;

紫外分光光度计:UV752N型,上海佑科仪器仪表有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM):Quanta EEG250型,美国FEI公司;

万能实验机:5567型,美国英斯特朗公司。

1.3 试样制备

将PVC、PVB、DMAc、GBL加入到三口烧瓶中,控制聚合物的质量分数为20%(其中PVB质量分数为4%),GBL质量分数为20%,DMAc质量分数为60%。在110℃油浴锅中搅拌加热2 h后停止搅拌,恒温静置脱泡30 min。保持室温25℃,相对湿度60%,将膜支撑材料用胶带固定到光滑玻璃板上,给玻璃板预热到120℃,再将脱泡完全的铸膜液用设定好程序的自动刮膜机刮膜,迅速浸入到凝固浴中,控制凝固浴温度分别为25、35、45、55℃,经过20 min取出膜样品,并在纯水中保存2 d,待用,膜编号依次为膜A、膜B、膜C、膜D。

1.4 性能测试与表征

(1) 微观结构表征。

采用FE-SEM对PVC/PVB膜表面和断面微观结构进行表征。

(2) 孔隙率测试。

膜的孔隙率可用来表征膜渗透性能,膜孔隙率是膜材料中空隙体积占总体积的比例,采用重量法计算^[27]。首先将膜裁剪成一定面积的圆形膜片浸入纯水中,待其完全浸润后,用滤纸将表面水分吸干,放进电子秤称量膜片质量,记录为 m_1 ,然后放入烘箱中烘干时间24 h,记下膜片质量为 m_2 ,并用千分尺测量膜厚 θ ,孔隙率按式(1)计算。

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{\theta S \rho_w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ε ——膜孔隙率, %;

θ ——膜厚, cm;

S ——膜的面积, cm²;

ρ_w ——25℃下水的密度, 0.977 g/cm³。

(3) 力学性能测定。

采用万能实验机按 GB/T 1040.3-2006 对膜进行拉伸性能测试测试, 拉伸速率 10 mm/min, 样条宽度为 15 mm, 长度为 200 mm。

(4) 纯水通量测试。

将膜裁剪有效直径为 5.5 cm 的圆形膜片, 洗净置于通量测试设备中。在 0.15 MPa 下预压 30 min 后, 在 0.10 MPa 下测定其纯水通量, 记录在一定时间内过滤得到的滤液体积, 将其测定值带入式 (2) 进行计算。

$$J = \frac{V}{St} \quad (2)$$

式中: J ——纯水通量, J/(m²·h);

V ——纯水透过液体积, L;

t ——收集纯水透过液所用的时间, h。

(5) 截留率测试。

配制质量浓度为 1 g/L 的 BSA 溶液, 在 0.10 MPa 下, 测试相隔相同时间后原 BSA 液和滤出液在 280 nm 下的吸光度, 根据吸光度与浓度的关系, 按式 (3) 计算截留率。

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R ——截留率, %;

C_0 ——原液中 BSA 浓度, mol/L;

C_1 ——透过液中 BSA 浓度, mol/L。

(6) 耐污染性能测试。

首先测定膜的纯水通量 (J_{w1}), 过滤 1 h 后膜通量趋于稳定时, 将蓄水罐里的水倒出并加入 1 g/L 的 BSA 溶液。过滤 1 h, 当污染液通量 (J_p) 趋于稳定后收集好过滤液待测, 将罐中的 BSA 溶液倒出并用去离子水将罐内反复冲洗干净。将污染后的膜放入去离子水中震荡清洗 1 h, 再次进行纯水通量测定, 清洗后的纯水通量为 J_{w2} , 时间 1 h。测试时操作压力都为 0.1 MPa。为了更好地分析膜污染机理和污染组成, 膜的污染可以划分为总污染 R_t , 不可逆污染 R_{ir} 以及可逆污染 R_r 。其计算公式如下。

$$R_t = \left(\frac{J_{w1} - J_p}{J_{w1}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

$$R_{ir} = \left(\frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

$$R_r = \left(\frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}} \right) \times 100\% \quad (6)$$

从上式不难发现, 不可逆污染 R_{ir} 才是损害膜性能和增加膜运行成本的最大因素。为更好评价膜的抗污染性, 通过式 (7) 计算得到通量恢复率 (F_{RR})。

$$F_{RR} = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (7)$$

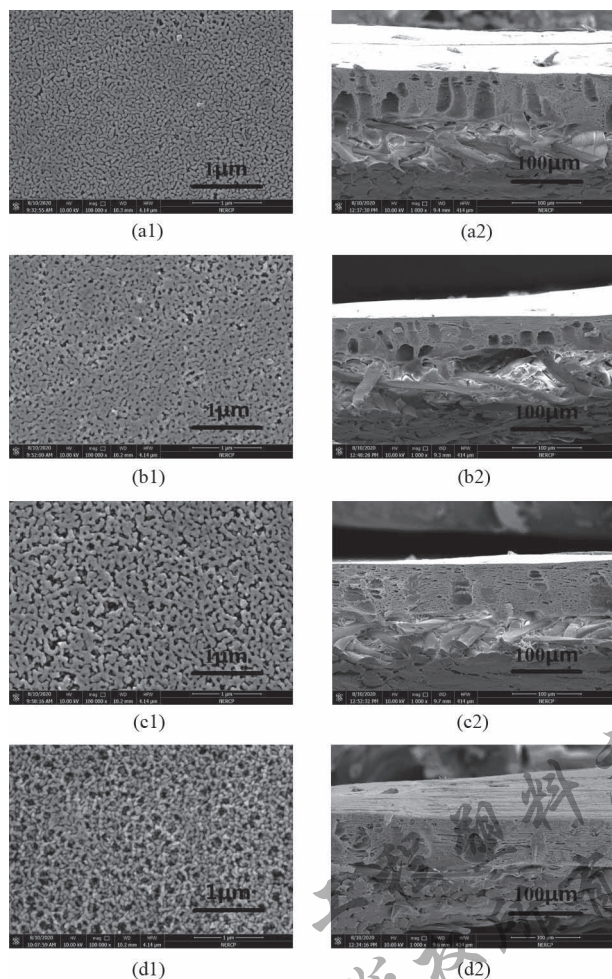
研究发现, 膜的通量恢复率越高, 其抗污染性越好。

2 结果与讨论

2.1 凝固浴温度对 PVC/PVB 膜形态结构影响

在以前的研究中笔者发现当 PVC 与 PVB 的质量比为 8:2 时, 所制得膜的性能最优, 所以选择聚合物中 PVB 的添加量为 4% 制备共混膜, 改变凝固浴温度, 分别设为 25, 35, 45, 55℃, 考察膜的结构变化。图 1 为其表面和断面的 SEM 照片。

从图 1 膜表面照片可以看出, 膜表面孔呈类似“沟壑”状的双连续孔结构, 随着凝固浴温度增加, 孔径逐渐增大。孔结构的变化可能是因为凝固浴温度增大, 减弱了 PVC 与 PVB 分子链之间的作用力, 使得超滤膜表面孔结构发生相应的变化。从图 1 膜断面照片可观察到, 采用复合相转化法制备的共混超滤膜的断面结构不似传统的 NIPS 法, 膜的断面结构不全是指状孔结构, 而是由指状孔和海绵孔组成, 且指状孔没有贯穿膜, 该结果说明复合相分离法制备 PVC/PVB 共混超滤膜可有效抑制指状孔的生长; 对比不同凝固浴温度膜断面结构的变化, 可观察到随着凝固浴温度升高, 膜断面的指状孔结构逐渐减少, 海绵孔结构增多, 且皮层逐渐变厚。这可能是由于成膜过程中, 相分离发生了 NIPS 和 TIPS 两个过程, 凝固浴温度升高时, 初态膜的温度与水浴温度差变小, TIPS 的推动力变小, 此时 NIPS 过程对膜的影响大于 TIPS 过程的影响, 加快了非溶剂水在 PVC/PVB 聚合物溶液中的溶解速度, 同时提高了溶剂与非溶剂水之间的传质速度, 不仅加快表皮层的成型, 从而形成致密且较厚的皮层, 且使高浓度聚合物在溶剂中的溶解速度越慢, 从而使得断面海绵孔结构增多。



凝固浴温度: a1, a2—25℃; b1, b2—35℃; c1, c2—45℃; d1, d2—55℃

左图为表面照片,右图为断面照片

图1 不同凝固浴温度所制膜表面与截面 SEM 照片

PVC/PVB 共混超滤膜孔隙率如表 1 所示。可以看出,随着凝固浴温度提高, PVC/PVB 共混膜的孔隙率逐渐增大,由 62.3% 上升到 84.2%。这主要是由于在 PVC/PVB 成膜过程中相分离,随着凝固浴温度提高, PVC 与 PVB 分子链之间的作用力减弱,形成膜孔数量增多,孔隙率提高,这与 SEM 的结果一致。

表 1 不同凝固浴温度制得膜表面孔隙率

膜编号	孔隙率 / %
膜 A	62.3
膜 B	70.3
膜 C	78.7
膜 D	84.2

2.2 凝固浴温度对 PVC/PVB 膜力学性能的影响

通常,膜孔隙率越高,其力学性能就越差。PVC/PVB 共混膜的力学性能见表 2。随着凝固浴温度升高,虽然膜的孔隙率逐渐增大,但膜断面的海绵孔

结构占比也随之增大,且膜的皮层逐渐变厚,提高了膜材料的力学强度,表现出 PVC/PVB 共混膜的拉伸强度和断裂伸长率随凝固浴温度的升高逐渐增大。

表 2 不同凝固浴温度制得膜力学性能

膜编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
膜 A	32.83	27.75
膜 B	38.54	29.69
膜 C	42.18	32.95
膜 D	43.36	33.61

2.3 凝固浴温度对 PVC/PVB 膜水通量和截留率的影响

表 3 为 PVC/PVB 膜纯水通量与截留性能随凝固浴温度变化的情况。结合图 1 可看出,凝固浴温度为 25℃ 时,上表面孔较小,膜的皮层较薄,支撑层较贯通,截留率高达 99%,纯水通量最大,为 266 L/(m²·h)。升高凝固浴温度至 35℃ 时,膜上表面孔变大,使膜皮层的成型速率进一步加快,皮层中大分子链段重排机会减少,形成了较为致密且较厚的皮层,使得截留率下降至 98.6%,又由于高浓度聚合物在溶剂中的溶解速度减慢,支撑层指状孔结构减少,海绵孔增多,使得膜的通透阻力会增大,纯水通量下降至 152 L/(m²·h)。当凝固浴温度升高到 45℃ 时,与 35℃ 相比,膜上表面孔变大,高浓度聚合物在溶剂中的溶解速度进一步减慢,支撑层的海绵孔稍有增加,膜皮层结构稍微变厚,导致纯水通量和截留率稍有下降。当凝固浴温度进一步升高到 55℃ 时,膜上表面孔进一步变大,膜断面的海绵孔结构进一步增多,此时指状孔较不明显,膜皮层也变得很厚,更加增大了膜的通透阻力,使得膜的纯水通量猛降至 23 L/(m²·h),而截留率变化不大。可见,凝固浴温度对复合热致相制备 PVC/PVB 膜性能影响较大。

表 3 不同凝固浴温度所制膜的纯水通量和截留率

膜编号	纯水通量 / [L·(m ² ·h) ⁻¹]	BSA 截留率 / %
膜 A	266	99.0
膜 B	152	98.6
膜 C	130	96.5
膜 D	23	96

2.4 凝固浴温度对 PVC/PVB 膜抗污染性能的影响

在膜过滤过程中,蛋白污染是重要超滤膜污染之一,其与膜表面特性如表面荷电性、亲水性、表面能等有关。由于 PVB 有一定的亲水性, PVC/PVB 共混超滤膜表现出一定的抗污染性能。图 2 为不同凝固浴温度所制共混超滤膜的通量恢复率和不可逆

污染率。由图 2 可知,凝固浴温度对膜的抗污染性能影响不大,超滤膜的抗污染指数通量恢复率和不可逆污染率分别在 70% 和 30% 左右,其中凝固浴温度为 35℃ 时,膜的抗污染指数最优,这可能是由于凝固浴温度为 35℃ 时形成的膜孔径适当,蛋白质较不易堵塞,从而提高了膜的抗污染性能。

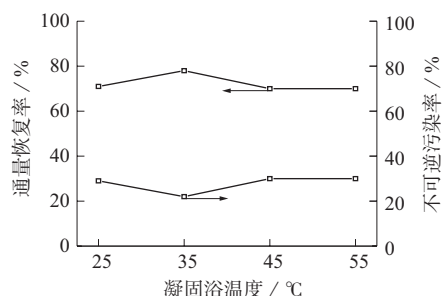


图 2 共混超滤膜的抗污染性能

3 结论

(1) 凝固浴温度影响膜孔结构。随着凝固浴温度增加,共混超滤膜表面孔径、孔隙率逐渐增大,膜皮层逐渐变厚,膜断面指状孔由大变小,海绵孔结构逐渐增多。

(2) 凝固浴温度影响膜性能。随着凝固浴温度增加,膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐增大,纯水通量和 BSA 截留率逐渐降低,当凝固浴温度为 35℃ 及以上时,BSA 截留率变化较小。

(3) 凝固浴温度对膜的抗污染性能影响较小,其中凝固浴温度为 35℃ 时,膜的抗污染指数最优。

参考文献

- [1] 王浩. 中国水资源问题与可持续发展战略研究 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2010.
Wang Hao. Study on water resources and sustainable development strategy in China [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2010.
- [2] 张玉娥, 李林英. 膜分离技术及其在水处理中的应用 [J]. 内蒙古石油化工, 2010(20): 22-123.
Zhang Yu'e, Li Linying. Membrane separation technology and its application in water treatment [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2010(20): 22-123.
- [3] 张原. 超滤膜污染的机理和控制 [J]. 净水技术, 2001, 20(4): 11-13.
Zhang Yuan. Mechanism and control of the pollution of ultrafiltration membrane [J]. Water Purification Technology, 2001, 20(4): 11-13.
- [4] 刘忠洲, 续曙光, 李锁定. 微滤、超滤过程中的膜污染与清洗 [J]. 水处理技术, 1997, 24(4): 187-193.
Liu Zhongzhou, Xu Shuguang, Li Suoding. Membrane fouling and cleaning in UF and MF [J]. Technology of Water Treatment, 1997,

24(4): 187-193.

- [5] Liu Jiazhen, Su Yanlei, Peng Jinming, et al. Preparation and performance of antifouling PVC / PVC-C blend ultrafiltration membranes [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(24): 8308-8314.
- [6] Aji M M, Narendren S, Purkait M K, et al. Utilization of waste polyvinyl chloride (PVC) for ultrafiltration membrane fabrication and its characterization [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. doi:10.1016/j.jece.2019.103650.
- [7] Nasim H, Vahid V, Mohsen S, et al. Preparation of a novel polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane modified with Ag / TiO₂ nanoparticle with enhanced hydrophilicity and antibacterial activities [J]. Separation and Purification Technology, 2020. doi:10.1016/j.seppur.2019.116374.
- [8] Su Yanlei, Zhao Qiong, Liu Jiazheng, et al. Improved oil / water emulsion separation performance of PVC / CPVC blend ultrafiltration membranes by fluorination treatment [J]. Desalination Water Treat, 2015, 55(2): 304-314.
- [9] Ahmad T, Guria C, Mandal A. Enhanced performance of salt-induced Pluronic F127 and bentonite blended polyvinyl chloride ultrafiltration membrane for the processing of oilfield produced water [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101144.
- [10] Xie Yanxin, Wang Kaikai, Yu Wenhan, et al. Improved permeability and antifouling properties of polyvinyl chloride ultrafiltration membrane via blending sulfonated polysulfone [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 579: 562-572.
- [11] Peng Yulian, Yan Sui. Compatibility research on PVC / PVB blended membranes [J]. Desalination, 2006, 196(1): 13-21.
- [12] 李强, 李磊, 林汉阳, 等. 添加剂对 PVC/PVB 共混超滤膜性能的影响 [J]. 功能材料, 2011, 42(8): 1364-1367.
Li Qiang, Li Lei, Lin Hanyang, et al. Effects of additives on the membrane performance of PVC / PVB blend ultrafiltration membrane [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(8): 1364-1367.
- [13] 赵梓年, 张楠. PVC/PVB 共混超滤膜性能研究及应用 [J]. 天津科技大学学报, 2007, 22(3): 36-39.
Zhao Zhinian, Zhang Nan. Study on the performance and application of hybrid PVC / PVB ultrafiltration membrane [J]. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2007, 22(3): 36-39.
- [14] 朱晶逸, 迟莉娜, 张遥遥, 等. 共混比及聚合物浓度对 PVC/PVB 相容性及超滤膜性能结构的影响 [J]. 净水技术, 2012, 31(5): 46-54.
Zhu Jingyi, Chi Lina, Zhang Yaoyao, et al. Influence of blending ratio and polymer concentration on miscibility of PVC / PVB and property & structure of flat ultra-filtration membrane [J]. Water Purification Technology, 2012, 31(5): 46-54.

- [15] Matsuyama H, Takida H, Maki T, et al. Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation[J]. *Polymer*, 2002, 43(1):5 243–5 248.
- [16] Akbari A, Yegani R. Study on the impact of polymer concentration and coagulation bath temperature on the porosity of polyethylene membranes fabricated via TIPS method[J]. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 2012, 1(2):100–107.
- [17] 祝振鑫, 孟广祯. 复合热致相分离制膜方法[J]. *膜科学与技术*, 2010, 30(6):1–6.
Zhu Zhenxin, Meng Guangzhen. C-TIPS method for membrane production[J]. *Membrane Science and Technology*, 2010, 30(6):1–6.
- [18] Xiao Tonghu, Wang Peng, Yang Xin, et al. Fabrication and characterization of novel asymmetric polyvinylidene fluoride(PVDF) membranes by the nonsolvent thermally induced phase separation(NTIPS) method for membrane distillation applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015(3):160–174.
- [19] Alsathy Q F, Rashid K T, Noori W A, et al. Poly(vinyl chloride) hollow-fiber membranes for ultrafiltration applications: Effects of the internal coagulant composition[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(3):2 087–2 099.
- [20] Liu Dagang, Zhu Changqing, Peng Kai, et al. Facile preparation of soy protein / poly(vinyl alcohol) blend fibers with high mechanical performance by wet-spinning[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(18):6 177–6 181.
- [21] Liu Shenghui, Xu Zhenliang, Liu Min, et al. Preparation and characterization of PES / CA microporous membranes via reverse thermally induced phase separation process[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2018, 58(2):180–191.
- [22] Ghaffarian V, Mousavi S M, Bahreini M. Effect of blend ratio and coagulation bath temperature on the morphology, tensile strength and performance of cellulose acetate / poly(butylene succinate) membranes[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(2):473–480.
- [23] Farahani M, Rabiee H, Vatanpour V, et al. Fouling reduction of emulsion polyvinylchloride ultrafiltration membranes blended by PEG: The effect of additive concentration and coagulation bath temperature[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 26(57):11 931–11 944.
- [24] Plisko T V, Bilydyukovich A V, Karslyan Y A, et al. Development of high flux ultrafiltration polyphenylsulfone membranes applying the systems with upper and lower critical solution temperatures: Effect of polyethylene glycol molecular weight and coagulation bath temperature[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 565:266–280.
- [25] Peng Jinming, Su Yanlei, Chen Wenjuan, et al. Effects of coagulation bath temperature on the separation performance and antifouling property of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, 49:4 858–4 864.
- [26] 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):43–47.
Chen Junbo, Fu Xiujuan. Preparation and properties of polysulfone hollow fiber membrane[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(3):43–47.
- [27] Li Jingfeng, Xu Zhenliang, Yang Hu, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane[J]. *Applied Surface Science*, 2008(9):4 725–4 732.

(上接第 88 页)

- [11] Yoo M P, Juhwan P, Sun Y L, et al. Integrated pumpless microfluidic chip for the detection of foodborne pathogens by polymerase chain reaction and electrochemical analysis[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020. doi:10.1016/j.snb.2020.129130.
- [12] 乔苗苗, 刘婷, 金庆辉, 等. 基于微流控芯片三维细胞团的构建和培养[J]. *传感器与微系统*, 2020, 39(9):13–15.
Qiao Miaomiao, Liu Ting, Jin Qinghui, et al. Formation and culture of 3D cell spheroids based on microfluidic chip[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2020, 39(9):13–15.
- [13] 罗怡, 何盛强, 王晓东. 聚合物多层微流控芯片超声波键合界面温度研究[J]. *材料科学与工艺*, 2012, 20(1):88–92.
Luo Yi, He Shengqiang, Wang Xiaodong. Interfacial temperature study of multi-layer ultrasonic bonding for polymer microfluidic chip[J]. *Materials Science and Technology*, 2012, 20(1):88–92.
- [14] 傅志红, 吴猛, 杜明明, 等. PMMA 滚压成型的数值模拟[J]. *塑料*, 2016, 45(5):26–28.
Fu Zhihong, Wu Meng, Du Mingming, et al. Numerical simulation of roller embossing of PMMA[J]. *Plastics*, 2016, 45(5):26–28.
- [15] Cheng G, Sahli M, Gelin J C. Thierry barriere, physical modelling, numerical simulation and experimental investigation of microfluidic devices with amorphous thermoplastic polymers using a hot embossing process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 229:36–53.
- [16] 孙靖尧. 类固态聚合物等温微纳热压印成型机理的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
Sun Jingyao. Study on mouding mechanism of isothermal hot embossing in solid-like state[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.